



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Disertační práce

**Příprava, modifikace a aplikace kaolinitu
v kompozitních materiálech**

**Preparation, modification and application of kaolinite in
composites**

Autor: **Ing. Ivo Krásný**

Studijní program: P2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: 2808V009 Chemie a technologie materiálů

Školitel: prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.

Oponenti: prof. Ing. Marián Valko, DrSc.
prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.
prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Zlín, říjen 2017

© Ivo Krásný

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.

Publikace byla vydána v roce 2017

Klíčová slova: *nanokompozit, nanoplivo, kaolin, modifikace kaolinitu, interkalace, mechanické vlastnosti, tokové vlastnosti.*

Key words: *nanocomposites, nanofiller, kaolin, kaolinite modification, intercalation, mechanical properties, flow properties.*

ABSTRAKT

Předložená práce pojednává o přípravě, modifikaci, aplikaci minerálního plniva - kaolinu v kompozitních materiálech a jeho vliv na mechanické vlastnosti kompozitu pro různý stupeň naplnění. Úvodní část disertační práce je věnována obecnému základu jílových minerálních plniv se zaměřením na jejich vrstevnatou strukturu. Zvláštní pozornost je věnována kaolinu a jeho schopnosti zabudovat cizí molekulu mezi svoji vrstevnatou strukturu. Tento fakt výrazně ovlivňuje vlastnosti celého kompozitu. Interakci na rozhraní polymer/plnivo je možné zlepšit pomocí interkalačního silanového činidla. Dále je široce debatována modifikace nízkoteplotní plasmou a její vliv na povrchovou energii, sledovanou pomocí kontaktního úhlu smáčení, i samotné tokové vlastnosti modifikovaného plniva. Experimentální část se zabývá samotnou charakteristikou zvoleného partikulárního kaolinu a jeho distribucí v polyethylenové matrici. Mechanické vlastnosti kompozitu kaolin – polyethylen byly zhodnoceny pomocí pevnostních charakteristik, tahových zkoušek, měřením houževnatosti i zkouškou teplotní stability. Získané výsledky byly podrobně diskutovány včetně porovnání s již existujícími publikacemi.

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation, modification and application of mineral filler kaolin content on the physico-mechanical properties of polyethylene composites. Basic structure and properties of layered clay minerals is described in the first theoretical part. Especially, kaolin's ability to absorb foreign molecules to its layer space is discussed precisely. This fact can really affect properties itself and also properties of all composite system. Improvement in polymer/filler interaction was supported by chemical intercalated mechanism performed with silane coupling agent addition. Influence of low temperature air plasma treatment on surface energy was studied, reflected in decreasing wetting values was observed, as well as flow properties of kaolin powders is also mentioned. Experimental section starts with kaolin characterization from the particle point of view and its distribution into polyethylene matrix. The final properties of kaolin-polyethylene composite and the effect of modification were evaluated by mechanical properties measurement, especially strength characteristics, tensile, fracture toughness measurement and thermal stability test. Observed results were detailed discussed and compared with existing facts in the literature.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
2.1	Jílová minerální nano-plniva	10
2.1.1	Fylosilikáty	11
	Typy oktaedricých sítí	12
	Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	13
2.2	Kaolin	15
2.2.1	Složení a strukturální vazby kaolinu	15
2.2.2	Kaolinit	16
2.2.3	Praktické využití	16
2.3	Modifikace vrstevnatých minerálních plniv	16
2.3.1	Interkalace, exfoliace	16
2.3.2	Organofilizace	17
2.3.3	Interkalační mechanismy	18
	Ion-výměnný mechanismus interkalace	18
	Ion-dipólový mechanismus interkalace	18
2.3.4	Organofilizace kaolinu	19
2.3.5	Plazmatická modifikace	19
2.4	Práškové materiály z hlediska partikulárních látek	20
2.4.1	Vazby v partikulární látce	20
2.4.2	Měrný specifický povrch	21
2.4.3	Tokové vlastnosti práškových materiálů	21
	Sypný úhel	22
2.4.4	Mechanické vlastnosti partikulárních látek	22
2.4.5	Stav napjatosti partikulární látky	23
2.4.6	Tokové vlastnosti partikulárních látek	25
2.4.7	Tokovost (sypnost)	27
2.5	Polymerní kompozity	28
2.5.1	Definice kompozitu	28
2.5.2	Kompozitní matrice	28
2.5.3	Polymerní matrice - polyolefiny	29
	Polyetylen	29
	Základní dělení podle hustoty	29
2.5.4	Kompozitní výztuže	31
	Vliv tvaru, velikosti částic a distribuce plniva na výsledné vlastnosti kompozitu	31
2.5.5	Polymerní kompozity s částicovým plnivem	32
	Mechanicko-fyzikální vlastnosti částicových kompozitů	32

3	STANOVENÉ CÍLE PRÁCE	35
4	ZVOLÉNÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	36
4.1	Charakterizace použitého minerálního plniva	36
4.1.1	Stanovení velikosti částic	36
4.2	Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou	36
4.2.1	Měření kontaktního úhlu smáčení a stanovení povrchové energie	36
4.3	FT-IR spektroskopie	36
4.4	Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj).....	37
4.5	Interkalace.....	37
4.6	Příprava kompozitu na vstřikovacím stroji.....	37
4.6.1	Měření pevnostního chování tahovými zkouškami.....	37
4.6.2	Zkouška houževnatosti	37
4.6.3	Elektronová mikroskopie (SEM).....	38
4.6.4	Termogravimetrie (TG), Diferenční termická analýza (DTA).....	38
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
5.1	Použitý materiál a chemikálie.....	40
5.2	Použité přístrojové vybavení	40
5.3	Charakterizace použitého plniva.....	41
5.3.1	Stanovení velikosti částic	41
6	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	44
6.1	Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou	44
6.1.1	Stanovení povrchové energie, měření kontaktního úhlu smáčení.....	44
	Povrchová energie pevných látek	44
	Washburnova metoda	46
	Model podle Fowkese.....	50
	Acido-bazická (van Oss) teorie	53
6.2	FT-IR spektroskopie	54
6.3	Měření tokových vlastností partikulárního kaolinu.....	59
6.3.1	Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj)	59
6.4	Interkalace.....	64
6.5	Příprava kompozitu na vstřikovacím stroji.....	65
6.5.1	Měření pevnostního chování tahovými zkouškami.....	66
6.5.2	Zkouška houževnatosti	73
6.5.3	Elektronová mikroskopie (SEM).....	76
6.5.4	Termogravimetrie (TG), Diferenční termická analýza (DTA).....	78

7	DISKUZE VÝSLEDKŮ	83
8	ZÁVĚR	86
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	88
10	SEZNAM OBRÁZKŮ	94
11	SEZNAM TABULEK.....	96
12	SEZNAM GRAFŮ	97
13	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	98
14	SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI	99
14.1	Publikace	99
14.2	Konference	99
14.3	Studijní a pracovní pobyty.....	99
14.4	Projekty řešené v rámci IGA projektů na FT UTB ve Zlíně	99
15	CURRICULUM VITAE.....	101
16	SEZNAM PŘÍLOH.....	103
16.1	PŘÍLOHA P I: ZÁZNAM MĚŘENÍ SPEKTER POMOCÍ FT-IR SPEKTROFOTOMETRU.....	103
16.2	PŘÍLOHA P II: NASTAVENÍ VSTŘIKOVACÍHO STROJE PRO HDPE TESTOVACÍ VZORKY	105
16.3	PŘÍLOHA P III: NASTAVENÍ VSTŘIKOVACÍHO STROJE PRO LLDPE TESTOVACÍ VZORKY	106
16.4	PŘÍLOHA P IV: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO LLDPE MATRICI...	107
16.5	PŘÍLOHA P V: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO HDPE a LLDPE MATRICI	108
16.6	PŘÍLOHA P VI: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO HDPE a LLDPE MATRICI.....	109
16.7	PŘÍLOHA P VII: SMYKOVÁ ZKOUŠKA NA SCHULZOVĚ ROTAČNÍM SMYKOVÉM STROJI RST-XS.....	110

1 ÚVOD

Kompozitní materiály a technologie jejich přípravy i zpracování zaznamenává v posledních desetiletích obrovský rozvoj. S kompozitními materiály se můžeme setkat napříč všemi vědeckými disciplínami i v atraktivních průmyslových odvětvích. Z důvodu vyšších náročností uživatele na finální vlastnosti a kvalitu výrobku je oblast vývoje plniva, z hlediska možné modifikace stále velmi aktuální. Více jsou zohledňovány otázky týkající se rozvoje ke vztahu k životnímu prostředí, recyklaci, méně energetické náročnosti výroby, samotné redukci nákladů spojené s výrobou a v neposlední řadě i ekonomická stránka výsledného materiálu. Progres v kompozitních materiálech nastal při snaze zlepšit limitující parametry polymerů, především tuhost, pevnost i tepelnou vodivost u konstrukčních aplikací přidáním výztuže, nebo plniva. Výsledný materiál tedy kombinuje vynikající mechanické vlastnosti plniva, či výztuže s poměrně snadnou zpracovatelností polymerních matric. Jejich klasifikace je možná na základě obecně hodnotících kritérií např.: dle procesu zpracování, oboru použití, dle ceny, chemického složení, dle požadovaných vlastností atd.

Za zmínku stojí tyto oblasti vědních disciplín, kde byl zaznamenán enormní rozmach. Jsou to kompozitní materiály v lékařství a medicíně, konstrukční materiály, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací, inteligentní materiály. Nejen v těchto dynamicky se rozvíjejících odvětvích, ale i v dalších průmyslových aplikacích se vývoj a inovace zaměřují především na oblast plniv o velikosti v řádu 10^{-9} m. Kompozity s takovým plnivem nesou označení nano-kompozity. Jako nano-plniva se velmi často používají jílové minerální horniny, kvůli specifickým strukturním vlastnostem velmi dobře modifikovatelným a technologicky využitelným. Hostitelská vrstevnatá struktura je složena ze stavebních jednotek – tetraedrů a oktaedrů, které vytváří navzájem propojené sítě.

Kaolin, jeden ze zástupců skupiny fylosilikátů je tvořen vrstvou oktaedrů a tetraedrů v poměru 1:1, navzájem propojenou vodíkovými vazbami. Interkalací, neboli postupem, který vede k oddálení vrstev od sebe, dochází k zabudování polymerního materiálu mezi vrstvy. Při vysokém stupni interkalace, mluvíme o tzv. exfoliaci, neboli rozvrstvení struktury plniva mezi řetězce polymeru. Chemickou modifikací minerálního plniva interkalačními organickými činidly lze docílit vyššího stupně interakce mezi nepolárním polymerem a hydrofilním plnivem. Reakcí dochází k hydrofobizaci plniva. Povrchové vlastnosti lze také upravit působením plazmatu, kdy dochází k modifikaci povrchu materiálu za vzniku nových funkčních skupin, projevující se změnou povrchové energie.

Na práškové materiály může být pohlíženo jako na partikulární látky. Partikulární látka je definovaná jako soubor pevných částic, které se navzájem dotýkají a jsou obklopeny fází plynou či kapalnou, vyplňující póry mezi částicemi. Pevnost a tuhost partikulární látky je dána vzájemným silovým

působením omezující volný pohyb těchto částic. Tyto vazebné mechanismy tvoří stav napjatosti v partikulární látce, který může být popsán pomocí normálových a smykových napětí při různém typu zatížení, kdy dochází ke smykovému a valivému tření. Proto se problematikou sypných vlastností, tokového chování partikulárních látek zabývá řada pracovníků v praxi zejména při konstrukci např. skladovacích zásobníků. Tokové vlastnosti se měří na smykových strojích. Nejznámější – Jenikeho, je dle objevitele dr. Jenikeho, který je považován za průkopníka v této vědecké disciplíně. Automatizovanou verzí přístroje je rotační smykový stroj Schulzův.

Cílem této práce byla již diskutovaná chemická a fyzikální modifikace nano-plniva kaolinu, za účelem zhodnocení tokových vlastností modifikovaného i nativního plniva. Hlavním tématem této disertační práce je však systém polymerního kompozitu na bázi polyolefinové matrice a částicového minerálního nano-plniva za účelem přípravy takového kompozitního systému, který bude vykazovat zlepšené mechanické a tepelné vlastnosti.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Nanokompozitní systémy a jejich příprava s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi je v pozornosti jak výzkumně vývojového odvětví, tak i v zájmu řady výrobních podniků. Vlastnosti těchto kompozitních systémů jsou úzce spjaty se schopností perfektní dispergace nanoplniv [1-2] a jiných zušlechťujících přísad ve finální polymerní matici kompozitu. Vysoký technologický potenciál vykazují především jílová minerální plniva o velikosti částic v řádech nano-metrů, díky vrstevnaté struktuře a schopnosti zabudovat polymerní materiál mezi jednotlivé vrstvy struktury. Fyzikálně-chemickými cestami, lze tyto struktury modifikovat a tím v důsledku pomoci k dosažení lepších mechanických vlastností -vyšší houževnatosti kompozitu, mohou přispívat k vyšší tepelné odolnosti [3-6]. Velmi využívaná je skupina fylosilikátů, především pak kaolín, který nachází uplatnění především v papírenském průmyslu, jako plnivo do plastů, barev, umělých hmot, skelných vláken. Využití nachází také v keramickém průmyslu a v oblasti porcelánu.

Aktuálnost této práce zabývající se systémem polymerní matrice a částicového plniva se dá doložit nárůstem počtu publikací v dané vědní oblasti v posledních 20-ti letech. Jedná se zejména o problematiku syntézy multifunkčních polymerních soustav s anorganickými plnivými, anorganických pěnových struktur, geopolymérů a fotokatalyzátorů apod. Za zmínku stojí tyto oblasti vědních disciplín, kde byl zaznamenán enormní rozmach - jsou to kompozitní materiály v lékařství a medicíně, konstrukční materiály, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací, inteligentní materiály [7-10].

2.1 Jílová minerální nano-plniva

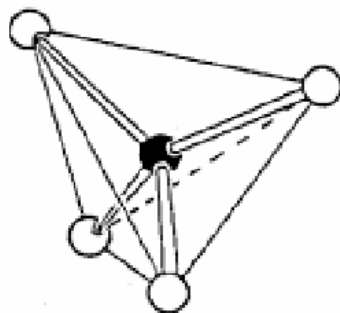
Jílovými minerálními plnivými označujeme přírodní nano-minerály, nacházející se v zemské kůře. Díky výhodným specifickým strukturním vlastnostem velmi dobře modifikovatelné a technologicky využitelné. Standardními těžebními postupy se tyto minerální, přírodní horniny získávají. Vytěžená hornina je následně mleta na požadovanou velikost za sucha, nebo mokra dle požadavků dalšího zpracování. Následné procesy zahrnují síťové, flotační či odstředivé filtrační separační metody. Další odstranění nečistot probíhá pouze praním, tepelnou úpravou, magnetickou separací, nebo chemickou úpravou [11-12].

Obecně je jíl definován jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který vykazuje plastické chování. Jíly se skládají z tzv. fylosilikátů, které disponují vrstevnatou strukturou. Vliv na plasticitu a strukturu mohou, ale i nemusí mít další složky jílu, jako jsou modifikace SiO_2 , živce, zeolity, karbonáty, oxidy a hydroxidy železa a hliníku [13].

2.1.1 Fylosilikáty

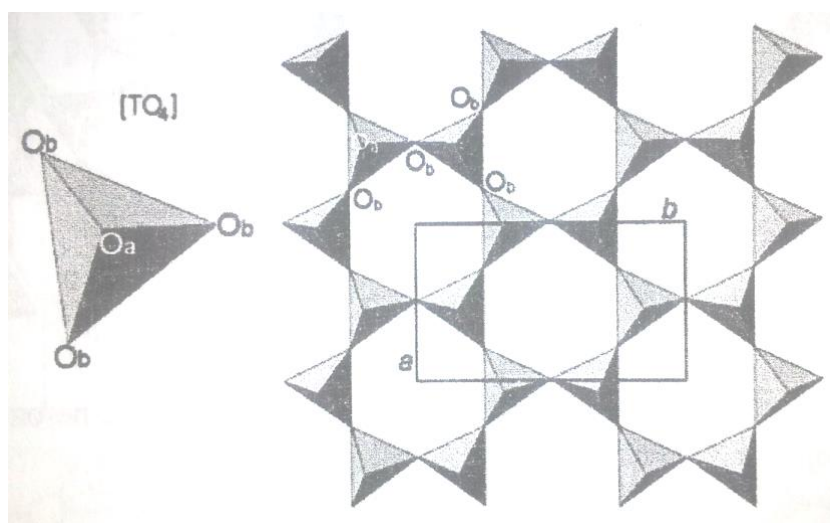
Mezi základní stavební jednotky tzv. polyedry, které tvoří struktury fylosilikátů, patří:

- **Tetraedry $[\text{TO}_4]^{m-}$** , neboli čtyřstěny, kde T označuje centrální kationt tetraedru (viz. Obr. 1), které jsou zpravidla obklopeny čtyřmi anionty. Nejčastějšími kationty jsou Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} .



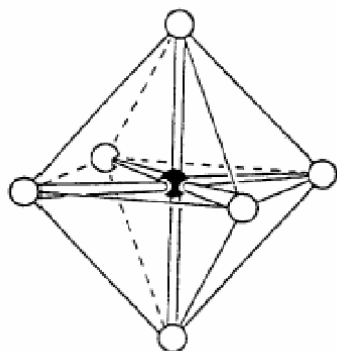
Obr. 1: Tetraedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek) a alternujících čtyř aniontů (bílý kroužek) [13].

Tetraedry jsou ve fylosilikátech navzájem propojeny pomocí tří vrcholů kyslíkových aniontů O_b (index b v literatuře označuje *bazální*) a vytváří tak dvojrozměrnou nekonečnou síť (Obr. 2). Proto fylosilikáty spadají do skupiny silikátů s plošnou vazbou tetraedrů. Čtvrtý – vrcholový aniont kyslíku (O_a – apikální) směřuje kolmo na libovolnou stranu roviny tetraedrické sítě. [13-15].

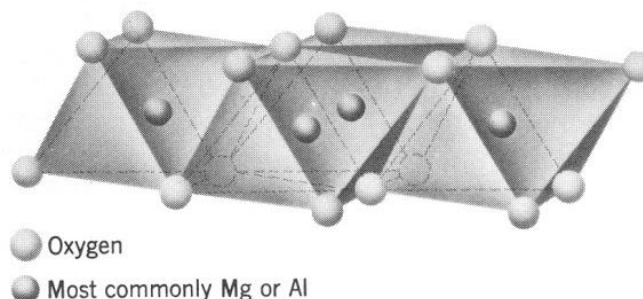


Obr. 2: Tetraedr (obr. vlevo). Tetraedrická síť, která v ideálním případě vykazuje hexagonální symetrii (obr. vpravo) [15].

- **Oktaedry** $[MA_6]^{n-}$, neboli osmistěny, kde M značí centrální kationt oktaedru (viz. Obr. 4). Anionty alternují v rovině, nad i pod centrem kationtu. Nejčastějšími kationty jsou Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . A označuje anionty oktaedrů, nejčastěji O^{2-} , OH^- , nebo F^- .



Obr. 4: Oktaedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek), alternujících čtyřech aniontů v rovině kationtu a dvou aniontů nad i pod centrem kationtu (bílé kroužek)[13].

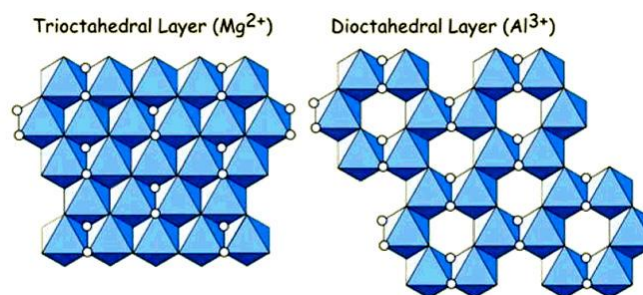


Obr. 3: Při pravidelnosti sítě oktaedrů vznikají vrstvy aniontů, mezi nimiž vzniká pravidelná vrstva kationtů. [16].

I oktaedry jsou spojovány do prostorových sítí a tvoří tzv. oktaedrickou síť (Obr. 3). Zde probíhá spojení nejen pomocí aniontů - vrcholů, ale také pomocí hran. Oktaedrické sítě mohou obsahovat stejné, různé centrální kationty (dle povahy fylosilikátu), ale mohou zůstat i neobsazeny (vakantní). Právě obsazení centrálních kationtů rozhoduje o typu oktaedrické sítě.

Typy oktaedricých sítí

- **Trioktaedrické** – tři pozice jsou zcela obsazeny kationty – dvojmocnými kationty (nejčastěji Mg a Fe) (Obr. 5).
- **Dioktaedrické** – dvě pozice jsou obsazeny trojmocnými kationty (nejčastěji Al a Fe^{3+}), třetí je vakantní. V literatuře je někdy označována jako vrstva gibbsitového typu (Obr. 5).
- **Monoktaedrické** – jedna pozice je obsazena kationtem, zbývající dvě jsou vakantní [16].



Obr. 5: Trioktaedrická (vlevo) a dioktaedrická síť (vpravo) [17].

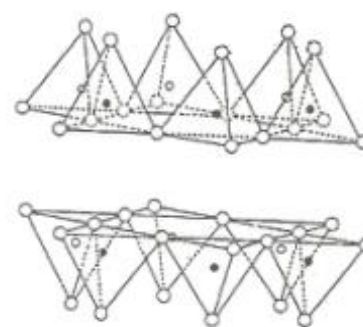
Tetraedry i oktaedry jsou ve fylosilikátech deformovány a to díky různé meziatomární vzdálenosti jednotlivých typů centrálních kationtů (centrální kationty mohou být stejného typu, nebo být substituovány jiným typem, či neobsazeny) a typů aniontů. Míru deformace lze stanovit z velikosti vazebného úhlu $O-T_k-O$ (kyslík - tetraedrický kationt - kyslík), pomocí výpočtu fiktivních iontových poloměrů, či efektivního koordinačního čísla (Robinson et al. 1971, Hoppe 1979) [13,18-19].

Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Výsledkem propojení tetraedrických a oktaedrických sítí vznikají vrstvy. Ve strukturách fylosilikátů jsou vrstvy mezi sebou kombinovány. Mezi jednotlivými vrstvami se nachází mezivrstvy, které spolu s jednou vrstvou vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátů [16]. U fylosilikátů může dojít ke spojení dvou tetraedrických, nebo tetraedrické a oktaedrické sítě. Jsou tedy možné následující kombinace:

- **Spojení dvou tetraedrických sítí**

Spojení je realizováno pomocí roviny bazálních kyslíků obou sítí a to pomocí van der Waalsových sil či pomocí kationtů, které s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedr. Vzniklá vazba je poté iontového charakteru. Další možný způsob spojení je pomocí kationtů s hydratačními obaly, díky interakci mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb (viz. Obr. 6).



Obr. 6: Spojení dvou tetraedrických sítí [13].

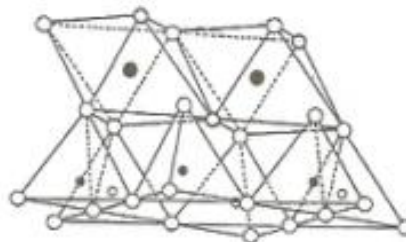
- **Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě**

Prostřednictvím společné roviny kyslíkových atomů. Vzniká tak vazba polarizované kovalentní povahy, které umožňuje vznik vrstev dvojího typu:

Vrstvy 1:1, což vyjadřuje spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě pomocí jedné společné roviny kyslíkových atomů (viz. Obr. 7 a Obr. 8).

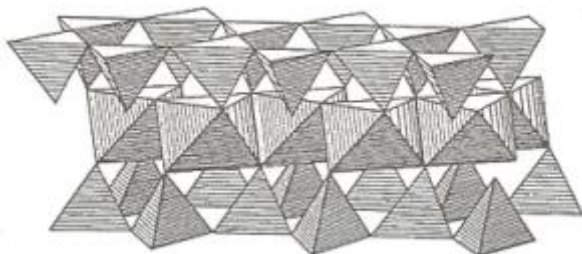


Obr. 8: Vrstva 1:1 [13].

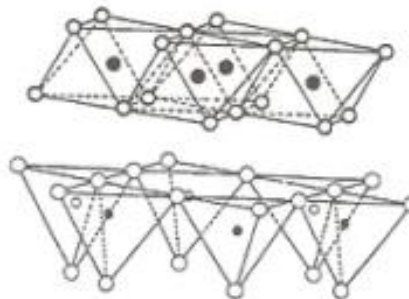


Obr. 7: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů [13].

Vrstvy 2:1, které udávají, že oktaedrická síť sdílí s přilehlou tetraedrickou sítí dvě roviny kyslíkových atomů, je tedy tvořena jednou oktaedrickou a dvěma tetraedrickými sítěmi opačné polarity.



Obr. 9: Vrstva 2:1 [13].



Obr. 10: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH oktaedrické sítě [13].

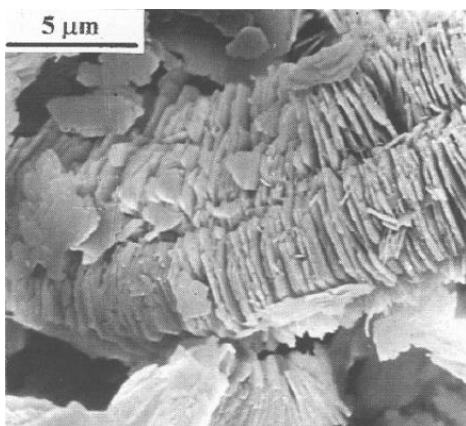
Jiný typ spojení oktaedrické a tetraedrické sítě je možný přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH oktaedrické sítě (viz. Obr. 10), čili pomocí vodíkových vazeb [13].

2.2 Kaolin

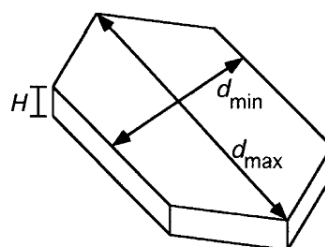
"Hlína z Vysokého kopce", je doslovný překlad čínského slova Kau-ling, odkud je odvozený název této horniny poblíž města Jau-chau Fu, kde byl kaolin poprvé těžen (Sepulveda et al., 1983) [20]. Vzniká zvětráváním hornin bohatých na živec, či hydrotermálním rozkladem hornin. Primární ložiska se v ČR vyskytují na Karlovarsku, Plzeňsku a jižní Moravě [21]. Kaolin, označován celou řadou obchodních názvů např.: China clay, Argilla, Langford, McNamee, Pigment white 19 atd. je jíla, který obsahuje majoritně 85-95% minerálního kaolinitu. Zbývající minoritní složky tvoří křemen (quartz), slída (mica) a také méně často živec (feldspar), illit (illite), montmorillonit (montmorillonite), ilmenit (ilmenite), křemel (haematite), bauxit (bauxite), zirkon (zircon), rutil (rutile), kyanit (kyanite), sillimanit (silliminate), grafit (graphite), attapulgit (attapulgit), halloysit (halloysite) [22-23].

2.2.1 Složení a strukturální vazby kaolinu

Z hlediska chemického složení je tvořen především oxidy SiO_2 (47%) či Al_2O_3 (39%), další složkou je bez pochyby voda (14%). Idealizované chemické složení je tedy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zanedbatelné množství tvoří pak příměs jiných minerálů. Struktura kaolinu je tvořena vrstvami 1:1. Vzájemné propojení tetraedrické a oktaedrické sítě je realizováno pomocí vodíkových vazeb $O-H$. Donorová část $O-H$ směřuje od oktaedrické sítě k tetraedrické síti následující 1:1 vrstvy a akceptorová část vazby $H...O$ je pak realizována mezi vodíkovým atomem a bazálním kyslíkem této sítě [13, 24].



Obr. 11: Mikroskopický snímek struktury kaolinitu [25].



Aspect ratio = L/H

$$L = \frac{d_{\min} + d_{\max}}{2}$$

Obr. 12: Destičkové částice kaolinu pseudohexagonálního tvaru [25].

2.2.2 Kaolinit

Z geologického hlediska patří kaolinit do skupiny jílových minerálů, třídy silikátů, podtřídy fylosilikátů. Strukturu tvoří silikátová skupina Si_2O_5 , vázaná na gibbsitovou vrstvu $Al_2(OH)_4$. Destičkové, nebo šupinkové částice tvoří pakety (viz. Obr. 11 a Obr. 12), které jsou charakteristickým pevnostním rysem kaolinitu. Při styku s vodou vykazují plastické chování. Tohoto jevu je hojně využíváno v praxi [26-27].

2.2.3 Praktické využití

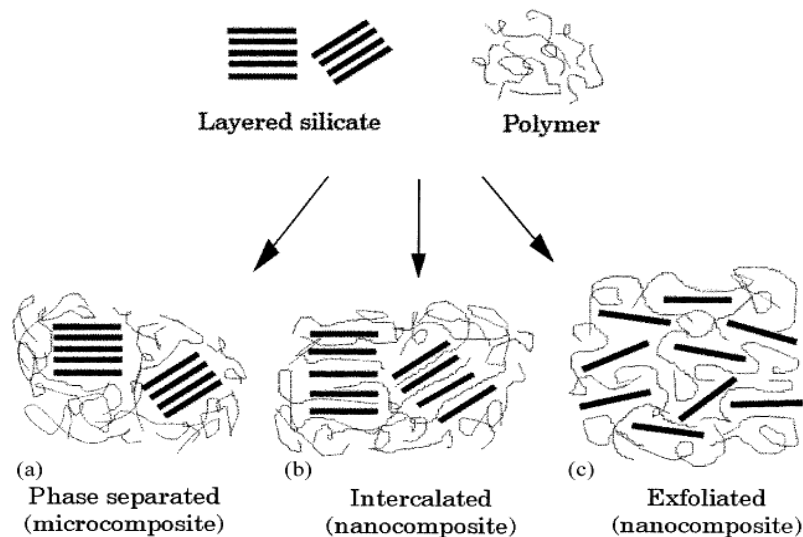
Ve zpracovatelském průmyslu se používá již od poloviny 19. století. Kaolin nachází uplatnění v řadě odvětví. Je strategickou surovinou v keramickém průmyslu při výrobě keramiky a porcelánu, v gumárenském průmyslu, kde plní funkci plniva za účelem zlepšení pevnostních vlastností a často i substitucí dražších komponentů. V chemickém průmyslu, v kosmetickém průmyslu, ve stavebnictví, v papírnickém průmyslu při výrobě křídového, lesklého papíru, farmacii. Je rovněž strategickou surovinou spolu s jinými vrstevnatými minerály jako plnivo komoditních polymerů [26,28-29].

2.3 Modifikace vrstevnatých minerálních plniv

Mezi nejužívanější minerální plniva patří například mastek, montmorillonit, nebo kaolin, která je výhodná modifikovat díky jejich výhodné hostitelské vrstevnaté struktuře. Ztužující účinek plniva v polymerní matrici je přímo ovlivněn tvarem částic, dispergací částic v polymerní matrici i samotnou polaritou jednotlivých složek kompozitu. Tedy vzájemná interakce mezi polymerní matricí a plnivem hraje zásadní roli. Plniva vykazující větší tvarový faktor (aspect ratio), a tím širší distribuci, vykazují vyšší ztužovací účinek než plniva s kulovými částicemi.

2.3.1 Interkalace, exfoliace

Interkalace (lat. intercalare – vsouvat) je termín používaný pro postup vedoucí k zabudování (vsunutí) polymeru do mezivrstvy minerálního plniva. V důsledku toho dochází k oddálení jednotlivých vrstev vrstevnatého plniva. Při vysokém stupni interkalace dochází k rozvrstvení struktury plniva tzv. *exfoliaci*. [11, 32-33]. Obr. 13 názorně demonstruje princip disperze vrstevnatého plniva v polymerní matrici, kde v prvním případě *a* jsou fáze separovány a tedy částice plní roli mikročásticového plniva.

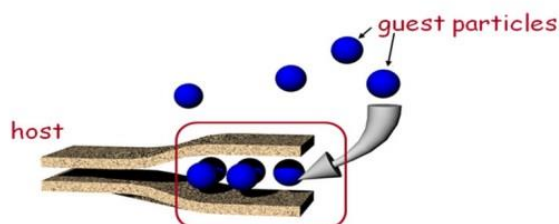


Obr. 13: Rozptýlení částic vrstevnatého plniva v polymerní matrici za vzniku konvenčního kompozitu (a), interkalovaného (b), rozvrstveného (c) nanokompozitu [30-31].

Kompozit se označuje jako *konvenční*. V druhé variantě *b* dochází díky interkalaci k zakomponování polymerní matrice mezi jednotlivé vrstvy plniva, kompozit je tedy *interkalovaný*. Mezním případem je poté *rozvrstvený* nanokompozit (varianta *c*), kdy dochází k exfoliaci, tedy rozvrstvení struktury plniva mezi polymerní řetězce. Z praktického hlediska se interkalace provádí za účelem změny optických, elektrických, magnetických vlastností. I katalytické a sorpční schopnosti mohou být ovlivněny při vhodné kombinaci hostitele a hostitelské struktury [30-31, 34-35].

2.3.2 Organofilizace

Pro dosažení lepší interakce mezi zpravidla nepolárním komoditním polymerem (PE, PP, PS) a již zmiňovaným minerálním plnivem, které vykazuje



Obr. 14: Schéma interkalace vrstevnaté struktury [17].

hydrofilní povahu (je méně vhodné k mísení a interakci), se využívá procesu zvaného *organofilizace*. Organofilizace je v podstatě modifikace minerálního plniva pomocí reaktivních organických činidel – nejčastěji ze skupiny silanů, alkylaminů. Dochází rovněž k interkalaci těchto komplexních iontů, molekul, či atomů silanů, které jsou difundovány do mezivrstev minerálního plniva (viz. Obr. 14).

2.3.3 Interkalační mechanismy

Interkalačními reakcemi tedy dochází ke změnám fyzikálních a chemických vlastností hostitelské struktury. Probíhají za zvýšených teplot a tlaků, i při standardních podmínkách (pokojová teplota, nezvýšený tlak). Vzájemná vazba mezi jednotlivými vrstvami hostitelské vrstevnaté struktury je velmi slabá a tedy umožňuje sorpci molekuly hosta do mezivrstevného prostoru. Naopak kovalentní vazby mezi jednotlivými atomy uvnitř vrstvy toto neumožňují. Nejznámější mechanismy interkalace jsou *ion-výměnnou* a *ion-dipólovou* cestou [35-36].

Ion-výměnný mechanismus interkalace

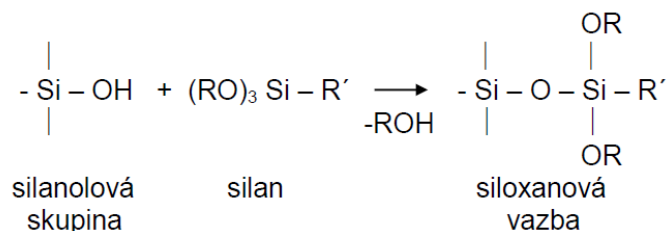
Mechanismus založený na vlastnosti hostitelské struktury schopné sorbovat dané kationty a zadržet je ve výměnném stavu. Reakcí ve vodném roztoku dochází k výměně sorbovaných kationtů za kationty původní z mezivrstevní sféry. Kationty schopné výměny jsou například: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ a NH_4^+ atd. Vedlejším produktem je vznikající sůl, která musí být odstraněna vymýváním. Rovněž výsledná hostitelská struktura musí být vysušena. Alkylamoniové, alkylfosfoniové (kationt PH_4^+) sloučeniny – např. aminokyseliny [37-38], silany reprezentují skupinu interkalačních činidel, velmi vhodných k použití, díky své afinitě jak k polární (hydrofilní) povaze minerálního plniva i k nepolárnímu (hydrofobnímu) charakteru polymeru [34-36, 39].

Ion-dipólový mechanismus interkalace

Mechanismus využívá interakce dipólů vhodných organických sloučenin (například aminové skupiny alkylaminů) a kationtu v mezivrstvě. Metoda je realizovatelná jak v roztoku, tak i v tavenině interkalačního činidla. Nedochozí zde k iontové výměně, takže původní kationty zůstávají rovněž v mezivrstevním prostoru [36, 38].

2.3.4 Organofilizace kaolinu

Povrch kaolinu je pokryt reaktivními silanolovými $Si-OH$ skupinami [40-41], které jsou schopné chemické reakce s trialkoxysylil skupinami silanu – interakčního činidla, za vzniku siloxanových vazeb $Si-O-Si$.

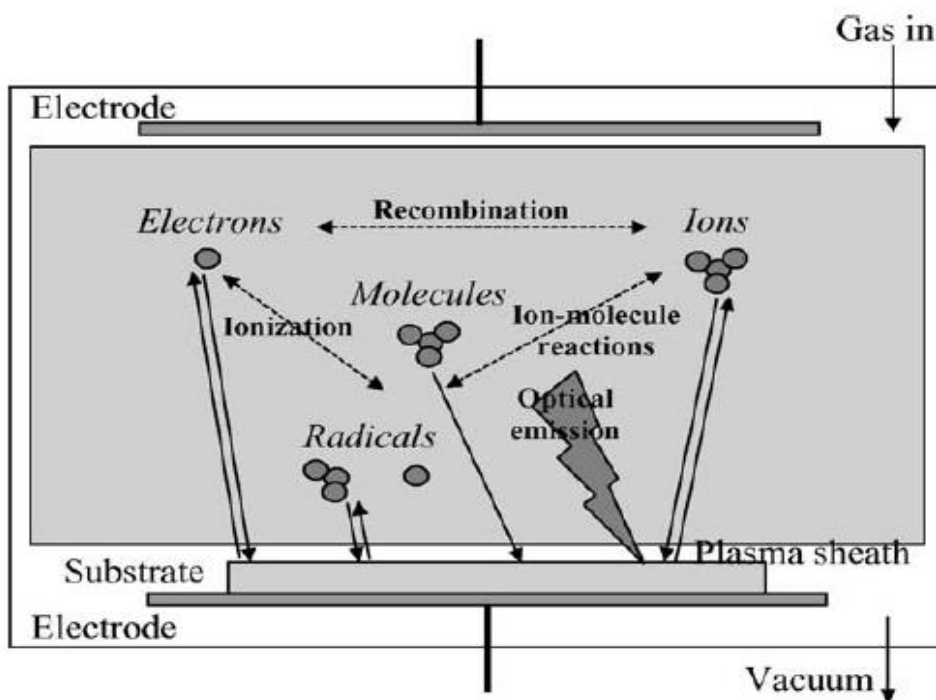


Obr. 15: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem. $R = -C_2H_5$, nebo $-CH_3$. R' = skupina schopná reakce [11].

Povrch kaolinu vykazuje hydrofilní chování. Modifikací povrchu organosilany vede k jeho hydrofobizaci a tím k lepší interakci s polymerní matricí. Dochází ke zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami plniva a tedy snadnějšímu zapracování molekul polymeru mezi ně [11].

2.3.5 Plazmatická modifikace

V současné době je velmi dobře využíváno plazmatu k modifikaci povrchu materiálů, za vzniku nových funkčních skupin na povrchu, za účelem zlepšení povrchových vlastností – změna povrchové energie, hydrofobnosti atd. [42-44]. Plazmou bývá označováno čtvrté skupenství hmoty. Je tvořeno souborem atomů, kladně i záporně nabitých iontů, elektronů, fotonů a neutrálních částic, v různých kvantových stavech, které vykazují kolektivní kvazineutrální chování. Celkový potenciál je navenek neutrální. Vyskytuje se ve vesmíru, ve formě slunečního větru, je součástí hvězd, mezihvězdného a meziplanetárního prostoru. V laboratorních podmínkách vzniká plazmatický výboj, který je podmíněný zahříváním plynného média. Výsledkem je rychlejší pohyb částic se zvýšenou hladinou vnitřní energie a zvýšená četnost srážek mezi těmito částicemi. Vlivem srážek částic dochází ke vzniku volných elektronů a iontů - nejčastěji disociací molekul a ionizaci atomů. Tyto volné částice pak reagují s povrchem materiálu za vzniku radikálů. (viz. Obr. 16) [42-43].



Obr. 16: Princip vzniku plazmatického výboje [44].

2.4 Práškové materiály z hlediska partikulárních látek

Na minerální plniva může být také pohlíženo jako na práškový materiál definovaný jako partikulární látka o velikosti částic do 100 mikrometrů. Samotná partikulární látka je pak složena ze vzájemně dotýkajících se pevných částic, obklopené fází plynnou či kapalnou, která vyplňuje póry mezi částicemi pevnými.

2.4.1 Vazby v partikulární látce

Vzájemný dotyk pevných částic a jejich vzájemné silové působení omezuje volný pohyb těchto částic, což se v důsledku odráží v pevnosti a tuhosti partikulární látky. Působením těchto vazebních mechanismů se v partikulární látce vytvoří určitý *stav napjatosti*. Aby došlo k jeho porušení je nezbytné působení sil vnějšího okolí, nebo změnou vnitřních podmínek v partikulární látce. Důsledkem trvalého působení těchto sil je hromadný pohyb sledovaného objemu, který je prezentován jako *tok partikulární látky*. Dle vazebního mechanismu rozlišujeme dvě základní skupiny vazeb. První, *poddajné vazby*, charakteristické pro částice schopné přesouvat se do míst vzniku nových silových kontaktů, aniž by došlo k jejich porušení. Pokud při kontaktu částic dojde k mechanickému styku, při jehož porušení dojde k porušení částic, je druhý typ vazby uváděn jako *vazba pevná- křehká*.

Vzájemná přilnavost částic je vyjadřována pomocí adhezních sil. Přilnavost je zapříčiněna přitažlivými silami mezi povrchovými molekulami. Při adhezi se projevují především van der Waalsovy síly (jejich vliv klesá s šestou mocninou vzdálenosti, při vzdálenosti menší jak 1 μ m jsou téměř nulové) a síly elektrostatické. Elektrostatické síly se projevují rovněž při styku částic a jsou způsobovány přenosem elektronů [45-46].

2.4.2 Měrný specifický povrch

Měrný specifický povrch je základní vlastností partikulárních látek, který může být popsán jako celkový povrch částic vztažený na jednotku hmotnosti (m^2/g). Určuje možný počet vazebných bodů povrchu částice k polymernímu řetězci. Proto zásadním způsobem ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu. Tvar a rozměr částic určují hodnotu měrného povrchu a měrné povrchové energie. Se zmenšující se velikostí částic, růstu členitosti jejich povrchů roste i měrný povrch. Větší specifický měrný povrch má za následek zvýšení tuhosti, modulu pružnosti, pevnosti v tahu i lepší rázovou houževnatost. Při výpočtu specifického povrchu z distribuce částic se tvar částic zpravidla aproximuje na tvar ideální koule. Z praktického hlediska se měrným povrchem prášků zabývá adsorpční metoda BET a měření propustnosti plynů [93, 99].

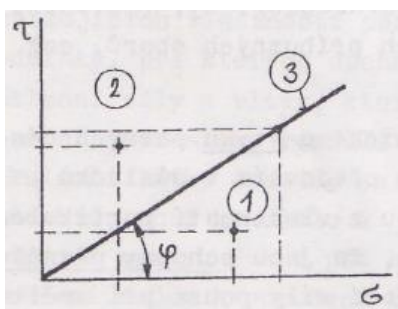
2.4.3 Tokové vlastnosti práškových materiálů

S rozvojem používání práškových materiálů v mnoha průmyslových odvětvích je nezbytnou součástí znát popis jejich chování při různých typech zatížení, odpovědi na otázky týkající se skladování práškových materiálů, jejich přepravy a operace s nimi. Například míchání, mletí, pěchování, dávkování aj. je velmi spjata s jejich tokovými vlastnostmi. Problematika sypných vlastností práškových materiálů, popis jejich tokového chování je ovlivněna řadou faktorů. Mezi nejzávažnější patří existence **tření** mezi pevnými částicemi, způsobené při pohybu dvou stýkajících se těles (částic). Částice se po sobě smýkají – v důsledku toho se projevují smyková tření, či se uplatňují valivá tření v důsledku odvalování částic. Coulomb definuje smykové tření jako odpor, který vzniká v místě dotyku dvou pevných těles vlivem drsnosti jejich povrchů. Základním poznatkem je pak fakt, že tření je zcela nezávislé na velikosti smykové dotykové plochy a je přímo úměrné normálovému napětí ve stykové ploše (Obr. 17). Pro stykovou plochu platí:

$$\tau = f \times \sigma \quad (1)$$

kde σ , τ jsou normálová resp. smyková napětí, f je součinitel tření. Směrnice odpovídá velikosti třecího úhlu

$$\varphi = \text{arc tg } f \quad (2)$$



Obr. 17: Závislost mezi smykovým a normálovým napětím [46].

Oblast 1 pod křivkou vyjadřuje statický klidový stav, i přes působení smykového napětí. Naopak oblast 2 popisuje takový stav tělesa, kdy vlivem působení vnější síly dochází k překonání tření a tedy k pohybu tělesa. Přímkový stav (oblast 3) je označován jako mezní a rozhoduje o klidu, či pohybu soustavy [46].

Třecí mechanismus jednotlivých partikulárních látek je velmi složitý, z důvodu různého uspořádání, velikosti, tvaru částic a tím i odlišných sklonů stykových ploch. Proto je uvažován pohled na sypkou hmotu jako na spojitě prostředí (kontinuum) a je popisován vlastnostmi, které přísluší celému objemu sypké hmoty. Třecí vazby proto nejsou definovány mezi jednotlivými částicemi, ale vždy v určitém objemu v tzv. *smykové zóně*. Pro partikulární látky se zavádí pojmu *vnitřního tření*, jehož hodnota je vždy větší jak hodnota tření mezi dvěma rovinnými plochami z téhož materiálu. Dalšími silami, které se projevují při vzájemném působení zejména částic malých rozměrů ($<50\mu\text{m}$), jsou síly *soudržné* [46].

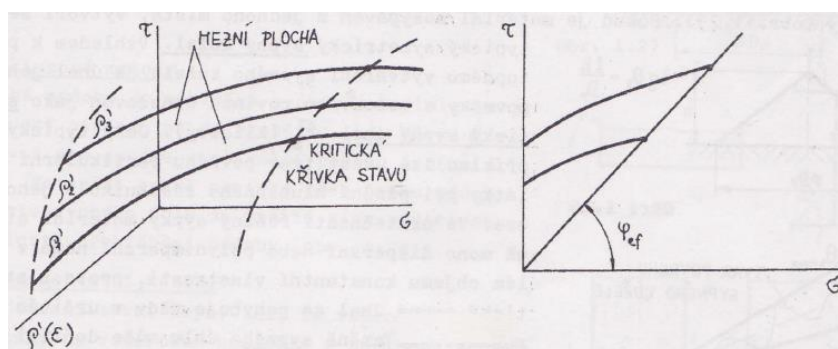
Sypný úhel

Popisnou veličinou charakterizující tekutost partikulárního práškového materiálu je sypný úhel θ_s . Jedná o úhel, který svírá volně sypaný materiál, zaujímající tvar sypného kužele na vodorovné podložce [45-46].

2.4.4 Mechanické vlastnosti partikulárních látek

Partikulární látku z hlediska mechanických vlastností popisuje *smyková pevnost* (vnitřní tření) definovaná jako soubor hodnot mezních napětí pro různá

normálová napětí pro danou objemovou hmotnost. Směrnice závislosti mezi silami třecími a normálovými je nazvána *úhlem vnitřního tření* φ_i , popisující tření mezi částicemi uvnitř objemu partikulární látky. Tření mezi částicemi a stěnou nádoby je obecně definováno jako *úhel vnějšího tření*. Pro komplexnější popis mechanických vlastností partikulárních látek se zavádí *změna objemové hmotnosti* δ' , resp. *mezerovitost* ε . Výsledkem toho je *mezní plocha* (Obr. 18). Pro snadnější orientaci se provádí řez rovnoběžný s rovinou τ - σ pro různé hodnoty δ' . Plocha mezních stavů má určitá maxima, ze kterých lze sestavit *kritickou křivku stavu*. Křivka převedená do souřadné roviny τ - σ pak prochází počátkem a její úhel je tzv. *efektivní úhel tření* φ_{ef} .



Obr. 18: Kritická křivka stavu, efektivní úhel tření [45].

Závislosti mezi τ , σ , δ' se stanovují experimentálně. Mezní plocha až po kritickou přímku stavu představuje *plochu toku partikulární látky*, od kritické křivky pak *plochu konsolidace* partikulární látky [45-46]. Faktory, které ovlivňují tokové vlastnosti, jsou bez pochyby velikost částic [47] (menší částice znamenají větší kohezní síly mezi nimi), tvar částic [47-48], porozita [49], vlhkost [50-51], teplota [52-53], vibrace, konsolidace. Z praktického hlediska se s problematikou tokového chování prášků setkáváme v oblasti konstruování skladovacích zásobníků, sil, násypek apod. v mnoha průmyslových odvětvích, kde je prakticky nutné definovat stav napjatosti partikulární látky [46, 48].

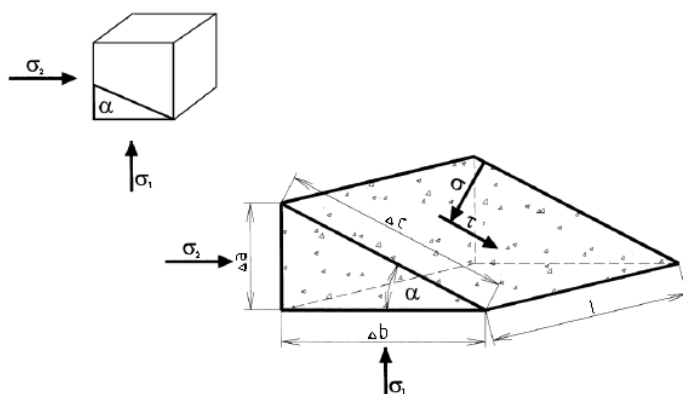
2.4.5 Stav napjatosti partikulární látky

Stav napjatosti partikulární látky vypovídá o velikosti napětí a jeho rozložení uvnitř uvažovaného objemu této partikulární látky. Pro zjednodušené obecné vyjádření stavu napjatosti partikulární látky je nutné brát v úvahu partikulární prostředí jako ideální, izotropní, sypké, bez vzájemného silového působení jednotlivých částic. Stav napjatosti je vztahován na definovaný objemový element, v tomto případě trojboký hranol (Obr. 19). V kolmých a rovnoběžných plochách se vyskytují normálová napětí σ_1 a σ_2 . Ostatní plochy, které jsou popsány úhlem α jsou charakterizovány normálovým σ , ale i smykovým napětím

τ . Stanovením podmínek rovnováhy sil v obecné rovině jsou výsledkem následující rovnice:

$$\sum F_{i\sigma} = 0 \Rightarrow l(\Delta c \times \sigma - \Delta a \times \sigma_2 \times \sin \alpha - \Delta b \times \sigma_1 \times \cos \alpha) = 0 \quad (3)$$

$$\sum F_{i\tau} = 0 \Rightarrow l(\Delta c \times \tau + \Delta a \times \sigma_2 \times \cos \alpha - \Delta b \times \sigma_1 \times \sin \alpha) = 0 \quad (4)$$



Obr. 19: Silové působení na objemový element sypkého materiálu [54].

Platí:

$$\Delta a = \Delta c \times \sin \alpha \quad (5)$$

$$\Delta b = \Delta c \times \cos \alpha \quad (6)$$

Dosazením do předešlých rovnic:

$$\sigma = \sigma_1 \times \cos^2 \alpha + \sigma_2 \times \sin^2 \alpha \quad (7)$$

$$\tau = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \times \sin 2\alpha \quad (8)$$

Na základě rovnic (7) a (8) lze tedy spočítat normálové a smykové napětí pro libovolný úhel α . Každé další hodnotě úhlu α odpovídá příslušná hodnota normálového a smykového napětí, ze kterých po vynesení do σ - τ grafu vznikne kružnice označovaná jako Mohrova.

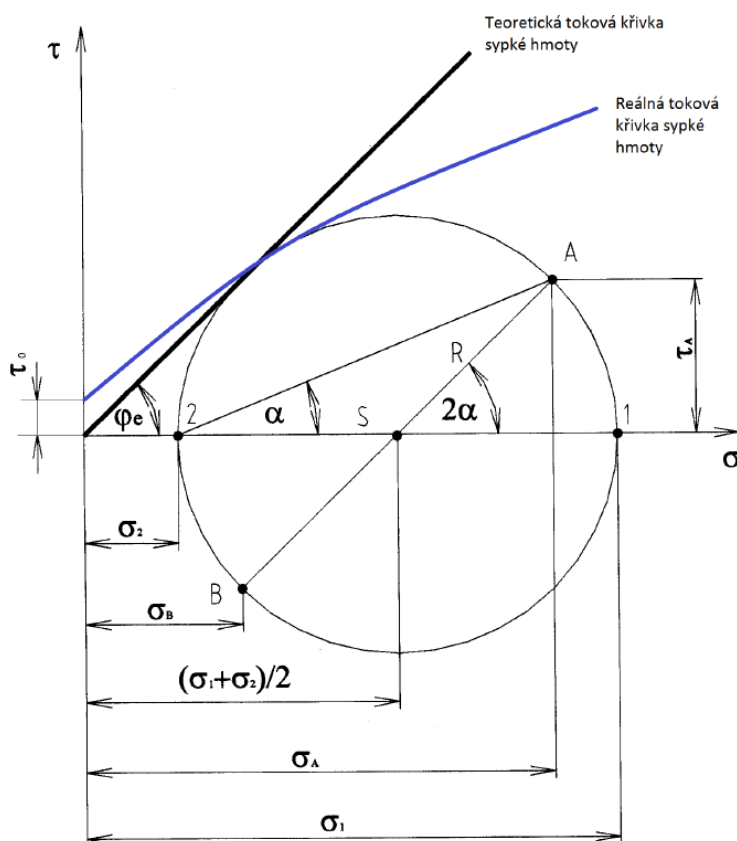
Upravíme-li rovnici (7) použitím trigonometrických operací:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) + \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \right) \times \cos 2\alpha \quad (9)$$

Umocněním a sečtením rovnic (8) a (9)

$$\left(\sigma - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 + \tau^2 = \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}\right)^2 \quad (10)$$

Rovnice (10) je obecným tvarem již zmíněné *Mohrovy kružnice napětí*, znázorněná na Obr. 20.



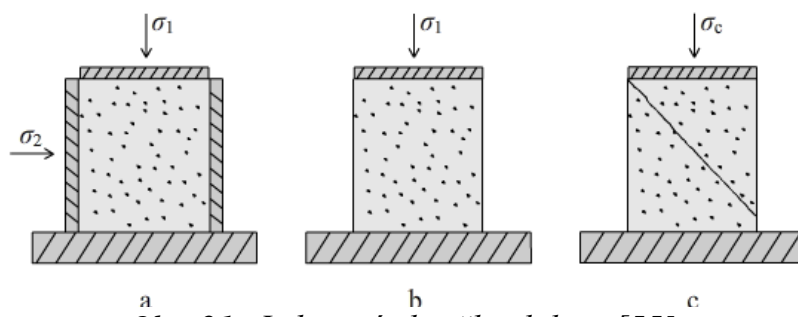
Obr. 20: Napěťový stav sypké hmoty vyjádřený pomocí Mohrovy kružnice [54].

Střed kružnice leží na ose normálového napětí (smykové napětí je rovno nule). Průsečíky kružnice (v Obr. 20 značeny jako 1 a 2) a horizontální osy σ , označují hlavní normálová napětí. Bod 1, vykazuje hodnoty σ_1 , která je větší než hodnota σ_2 bodu 2 na kružnici.

2.4.6 Tokové vlastnosti partikulárních látek

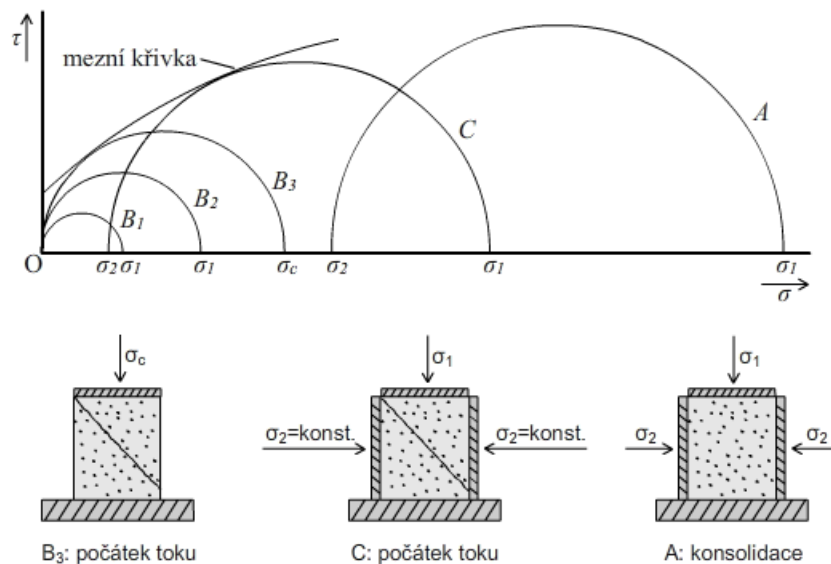
K toku dochází při působení zatížení na sloupec práškovitého materiálu, kdy vlivem jeho zvyšování dojde k narušení překročením mezního stavu napětí. Toto

narušení je spjato s překročením mezičásticových sil. Pro lepší pochopení využijeme popis jednoosé zkoušky tlakem (viz Obr. 21). Mějme válec, který je naplněn partikulární látkou. Zanedbáváme tření mezi materiálem a stěnami válce. Partikulární látka je zatěžována napětím σ_1 (konsolidační napětí), které zapříčiní stlačení a konsolidaci materiálu.



Obr. 21: Jednoosá zkouška tlakem [55].

Vlivem toho stěna válce působí na vzorek normálovým napětím σ_2 (viz. Obr. 21a). Po konsolidaci je válec vyjmut a na partikulární systém je opět vyvíjeno vertikální napětí (viz. Obr. 21b). Při rostoucím vertikálním napětí σ_c a dosažení určité hodnoty, systém přivedeme k toku vlivem narušení materiálu (Obr. 21c). Napětí, při kterém k tomu dojde je označováno jako *prostá mez kluzu* σ_c . Grafickým vyhodnocením této skutečnosti je pak toková funkce (kapitola 2.4.7). Vertikální napětí, označovaná σ_1, σ_2 jsou v literatuře uváděna jako větší hlavní, respektive menší hlavní normálová napětí. Hodnoty hlavních normálových napětí jsou vynášeny do grafu pomocí Mohrovy kružnice (viz. Obr. 22 kružnice A). Další znázorněné Mohrovy kružnice B_1, B_2, B_3 , demonstrují stavy napjatosti během rozdílného vertikálního normálového napětí v konsolidované fázi. Kružnice prochází počátkem, protože horizontální napětí σ_2 je rovno nule. Při zvyšování vertikálního zatížení se zvyšuje i samotný poloměr kružnic. Mezní stav napjatosti je dosažen při hodnotě vertikálního zatížení odpovídající kružnici B_3 . Znamená to tedy, že při této hodnotě σ_1 je pozorován počátek toku. Působí-li na vzorek horizontální napětí σ_2 , lze hodnoty prosté meze kluzu určit obdobně. Kružnice C (Obr. 22) popisuje mez napjatosti pro dané horizontální napětí σ_2 . V Obr. 22 je dále zakreslena tečná křivka, která reprezentuje soubor všech mezních stavů napjatosti pro daným napětím konsolidovaný materiál, označuje se jako *mezní křivka*. Z toho vyplývá, že všechny kružnice tečné k této křivce reprezentují stav napjatosti, kdy materiál začíná téct. Naopak, kružnice B_1 a B_2 , nacházející se pod mezní křivkou reprezentují pouze klidový stav partikulární látky, protože nedošlo k překonání vazeb mezi částicemi materiálu a vlivem daného tlaku je materiál pouze elasticky deformován [55-56].



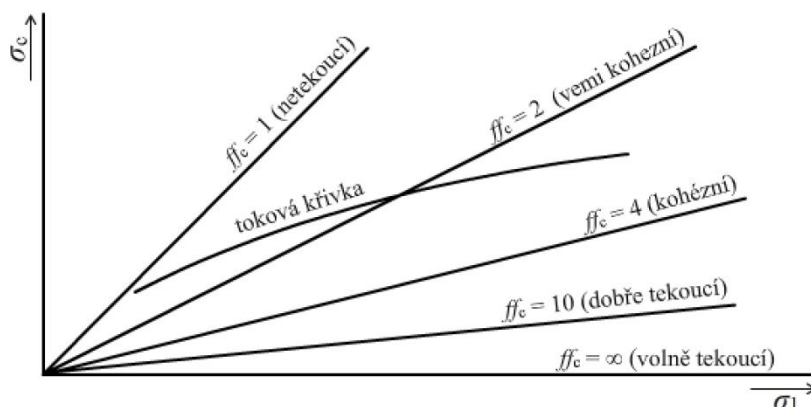
Obr. 22: Průběh jednoosé zkoušky tlakem [55].

2.4.7 Tokovost (sytnost)

K toku tedy dochází při působení zatížení na sloupec práškovitého materiálu, kdy vlivem jeho zvyšování dojde k narušení překročením mezního stavu napětí. Toto narušení je spjato s překročením mezičásticových sil. Napětí, při kterém dochází k toku je označováno jako *prostá mez kluzu* σ_c (viz. kapitola 2.4.6). Informaci o toku materiálu nám podává tzv. *tokovost* ff_c . Ta je popsána rovnicí:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (11)$$

σ_1 značí konsolidační napětí, σ_c mezní stav napjatosti vzorku konsolidovaného napětím σ_1 . Hodnota tokovosti charakterizuje jeden bod na tokové křivce. Vyšší hodnota tokovosti znamená snazší uvedení materiálu k toku a tedy nižší hodnotu tlakové pevnosti [57].



Obr. 23: Tokové křivky pro jednotlivé hodnoty tokovosti [57].

Tokovost materiálu je klasifikována:

- $ff_c < 1$ netekoucí materiál (not flowing)
- $1 < ff_c < 2$ velmi kohezní (soudržný) materiál (very cohesive)
- $2 < ff_c < 4$ kohezní (soudržný) materiál (cohesive)
- $4 < ff_c < 10$ dobře tekoucí materiál (easy-flowing)
- $10 < ff_c$ volně tekoucí materiál (free-flowing) [57].

2.5 Polymerní kompozity

Po rozvoji polymerních materiálů, který začal celosvětově v první polovině 20. století, přišly i otázky týkající se dalšího rozvoje a posunutí vývoje kupředu jako například vztah k životnímu prostředí, méně energeticky náročná výroba i samotná redukce nákladů spojená s výrobou, a v neposlední řadě i ekonomická stránka výsledného materiálu. Progres v kompozitních materiálech nastal při snaze zlepšit limitující parametry polymerů, především tuhost, pevnost i tepelnou vodivost u konstrukčních aplikací přidáním výztuže, nebo plniva. Výsledný materiál, tedy kompozit kombinuje vynikající mechanické vlastnosti plniva, či výztuže se snadností zpracování polymerů – polymerních matic [1, 60-61].

2.5.1 Definice kompozitu

Kompozitem označujeme takový heterogenní systém, který se skládá minimálně ze dvou, nebo více fyzikálně odlišných složek rozdílných vlastností, které dohromady dávají výslednému materiálu vlastnosti nové, které nemá sama o sobě žádná z jeho součástí. Tyto dvě složky jsou nazvány matrice a výztuž [60, 62-63].

2.5.2 Kompozitní matrice

Kompozity můžeme dělit dle několika základních kritérií. Prvním kritériem je typ matrice. Hovoříme pak o *termoplastické* či *reaktoplastické* matici. Termoplastická matrice zahrnuje všechny termoplasty jako např.: PE, PP, PS, PC, které měknou a tečou při zvýšení teploty. Po ochlazení opět přejdou do pevného skupenství. Kompozitní matrice zastává funkci pojiva výztuže. Dále plní funkci ochranou – chrání vlákna před okolními vlivy. Zajišťuje přenos namáhání na vlákna, tvarovou stálost a zaručuje geometrický tvar [62, 64]. Fázové rozhraní mezi maticí a výztuží je tvořeno nejen kontaktní plochou, ale i blízkým okolím této plochy. Proto matriční vrstva fázového rozhraní vykazuje odlišné morfologické chování než vnitřní oblast, což je reflektováno zejména sníženou pohyblivostí molekulárních segmentů v oblasti rozhraní [63].

2.5.3 Polymerní matrice - polyolefiny

Jako polyolefiny označujeme největší skupinu synteticky vyráběných polymerů na světě. Jedná se o homopolymery a kopolymery alkenů, obsahující jednu dvojnou vazbu mezi molekulami uhlíku. K nejvýznamnějším patří homopolymery a kopolymery ethylenu (ethenu), propylenu (propenu) a homopolymer 1-butenu.

Polyethylen

Počátek tohoto významného homopolymeru ethylenu se datuje roku 1935. Byl připraven polymerací ethylenu v plynné fázi za tlaku 100-200 MPa při teplotě 150-400°C za sníženého množství kyslíku. Po druhé světové válce byl objeven postup, který nevyžadoval zvýšený tlak, užitím tzv. Zieglerova katalyzátoru. Pozdější masivní průmyslová aplikace v této oblasti zajistila jejím objevitelům Karlu Zieglerovi (1964) a Giulio Nattovy (1965) Nobelovu cenu za chemii [65]. V současné době je PE vyráběn několika postupy [66-68] zpravidla dle použitého katalytického systému v závislosti na různé zpracovatelské užitné vlastnosti. Nejběžněji používanými katalytickými systémy jsou již zmiňované Ziegler-Nattovy katalyzátory [69]. Nejnovější trend ukazuje na použití metallocenového katalyzátoru označovaného jako katalyzátor Kaminského typu [70]. Rozdíl v hustotě, molekulové hmotnosti i větvení polymerních řetězců jsou určující pro jejich dělení [71].

Základní dělení podle hustoty

Hustota jako základní parametr nám udává míru linearity řetězců makromolekul, současně je také ukazatelem stupně krystalinity systému. Rovněž ovlivňuje tuhost (rigidity), bod tání (melting point), smršťivost (shrinkage), tvrdost (hardness), pevnost (tensile yield strength), odolnost vůči oděru (abrasion resistance), chemickou odolnost (chemical resistance) polymerního systému [65, 72].

V současné době existuje základní dělení do tří skupin dle hustoty:

- Polyethylen o nízké hustotě (**Low Density PolyEthylene**), často označován jako rozvětvený polyethylen. Vzniká radikálovou polymerací, v literatuře označován jako vysokotlaký – podle polymeračního tlaku, obsah krystalické fáze 50-70% [73]. Nejběžnější obchodní značky LDPE zpracovávané v ČR jsou *Bralen* (Slovnaft), *Lupolen* (BASF), *Hostalen* (Hoechst). Naopak vysokohustotní (HDPE) a polyethylen o nízké hustotě s lineární strukturou (LLDPE) bývá označován jako nízkotlaký nebo středotlaký.

- Polyethylen o vysoké hustotě (**High Density PolyEthylene**) je vyráběn třemi základními technologickými postupy: roztokovým, suspenzním a v plynné fázi, obsah krystalické fáze 50-95%. Díky vysokému stupni krystalinity se řadí mezi PE s největší tvrdostí, ale naopak s nejmenší ohebností. Obchodní název pro HDPE je *Liten*.
- Polyethylen o nízké hustotě s lineární strukturou (**Linear Low Density PolyEthylene**) je připravován podobně jako HDPE a sice roztokovým, nebo fluidním procesem. Vzhledem k velkému počtu krátkých řetězců má nízkou krystalinitu, nicméně strukturně je velmi podobný HDPE. Vykazuje proto podobné mechanické vlastnosti. Výhodou jsou zcela jistě lepší zpracovatelské vlastnosti. V Tab. 1 jsou znázorněny některé charakteristické vlastnosti vybraných typů polyethylenu. Známé jsou rovněž případy s polyethylenem o střední hustotě (**Medium Low Density PolyEthylene**), nebo pro specifické účely PE s velmi nízkou hustotou (**Ultra Low Density PolyEthylene**).

Tab. 1: Základní vlastnosti vybraných typů polyethylenu (PE) [71].

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota (g/cm ³)	0,915-0,935	0,910-0,925	0,941-0,967
Teplota tání (°C)	106-112	125	130-133
Pevnost v tahu (MPa)	7-17	14-21	18-30
Prodloužení při přetržení (%)	100-700	200-1200	100-1000
Modul pružnosti (MPa)	415-795	248-365	689-1654
Tvrdość, (shore D)	45-60	41-53	60-70

PE nepropouští vodní páru, je také mrazuvzdorný, proto je vhodný jako obalový materiál potravin. Jejich výhodou jsou především: nízká cena, snadná zpracovatelnost, výborné elektroizolační vlastnosti, tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách, zdravotní nezávadnost. Naopak limitující pro některé aplikace může být zejména: nízký bod měknutí, sklon k oxidaci, zákal materiálu v tlustších vrstvách, voskovitý vzhledem a nízká odolnost proti poškrábání atd. Rozvětvený polyethylen je zpracováván na obalové fólie všeho druhu od těžkých izolačních, technických, zemědělských přes pigmentované sáčky na mléko až po tenké transparentní fólie, láhve, desky. Další významnou aplikační oblastí je opláštění vodičů a kabelů. Mezi významné produkty HDPE získané především vstřikováním, vytlačováním a vyfukováním patří velkoobjemové nádoby, mikrotenové fólie, palety, trubky, desky, tašky, ochranné přilby [71, 74]. Z důvodu vyšších požadavků na mechanickou pevnost, houževnatost, teplotní stability, chemickou odolnost, již komoditní plasty nesplňovaly aplikační požadavky. Proto byly tyto polymery modifikovány plnivy v oblasti makro, mikro, nano úrovni pro uspokojení potřeb trhu [75].




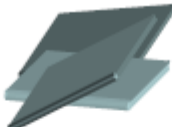

2.5.4 Kompozitní výztuže

Druhým základním kritériem klasifikace kompozitů je typ výztuže. Kompozity jsou tedy *vláknové*, nebo *částicové*, případně kombinované systémy obsahující jak vláknové tak částicové výztuže. Vláknové můžeme blíže charakterizovat krátkými či kontinuálními vlákny. Částicové dle charakteru a povahy částic na sférické (tvar dutých nebo plných kuliček) a destičkové. Výztuž je zpravidla nositelem mechanických vlastností (neplatí pro částicová plniva). Tvar výztuže, její velikost a rozložení v objemu kompozitu ovlivňuje elastické chování kompozitů [92].

Vliv tvaru, velikosti částic a distribuce plniva na výsledné vlastnosti kompozitu

V předchozí kapitole bylo zmíněno základní dělení výztuží kompozitu. Morfologie, povrch částic i distribuce plniva v systému plně ovlivňuje tuhost, pevnost, tažnost kompozitu. Jak je uvedeno v Tab. 2 tvarový faktor (aspect ratio), neboli parametr popisující velikost částice poměrem její délky k jejímu průměru. Malý tvarový faktor částic (koule, krychle) dokáže zlepšit tahové vlastnosti i houževnatost. Naopak velký tvarový faktor částic (vlákna, destičky) zvyšuje tuhost, pevnost v tahu, nepříznivě však ovlivňuje houževnatost [93].

Tab. 2: Dělení plniv kompozitů [93].

					
Tvar	koule	krychle	kvádr	destičky	vlákna
Velikostní poměr (Aspect ratio)	1	~ 1	1.4-4	5-100	>10
Typ částic	Skleněné Silikátové	CaCO ₃ CaSO ₄	SiO ₂ BaSO ₄	Slída Mastek Kaolín Grafit Al(OH) ₃	Skleněné uhlíkové Celulózové Azbest Wollastonit

Dalším významným parametrem ovlivňující vlastnosti kompozitu je samotná velikost částic [94-96]. Ta je měřitelná řadou metod – síťová metoda - prosévání, sedimentace, optické a difrakční metody [97-98]. Výstupem takového měření bývá průměrná velikost částic odečtená z distribuční křivky.

2.5.5 Polymerní kompozity s částicovým plnivem

Z historického hlediska první částicová plniva plnila roli jen čistě ekonomickou, aby ve své podstatě jen zlevnila samotný dražší polymer, bez žádné, nebo jen nepatrné změny výsledných vlastností. Mezi první úspěšně plněné plasty patřily v 60. letech 20. století PVC plněné vápencem (Feldman et al. 1971, Waterman et al. 1978, Popov et al. 1984) [76-78]. Výzkum a vývoj ukázal směr jakým zlepšit tuhost, pevnost, tepelnou vodivost, odolnost proti šíření lomu, naopak snížit hořlavost. Využívány byly komoditní plasty jako PP, PE, PS (Richards et al. 1972, Harrison et al. 1971) [79-80]. Částicová plniva můžeme typologicky rozdělit na kovová, organického původu (vlákna – dřevěná, konopná, kokosová, uhlíková, juta, sisal atd.), nebo v posledních letech rozvíjející se minerálního původu [1, 61, 81].

V posledních 30 letech byly více kvantifikovány a definovány vztahy mezi strukturou a vlastnostmi plněných plastů, což mělo za důsledek rozvoj v mnoha aplikačních oblastech jako například: vývoj v oblasti obalových materiálů, polopropustných fólií, netkaných textilií, vznik a vývoj plněných plastů s řízenou životností. Poslední významný vývoj byl zaznamenán především v oblasti nanokompozitních materiálů (Giannelis E. P. 1998 [82], Pinnavaia T. J. et al. 2000 [83]) tzn. v kompozitních materiálech, kde se velikost plniva pohybuje v řádech 10^{-9} m [1]. Výhodou těchto materiálů je především změna poměru povrch/objem. Zmenšuje-li se objem, podíl atomů na povrchu částic naopak narůstá (počet atomů vytvářejících povrch nanočástic je nepoměrně vyšší než počet atomů uvnitř částice). S klesajícím objemem tělesa také klesá pravděpodobnost výskytu strukturních vad, což má za důsledek nárůst pevnosti a houževnatosti [30].

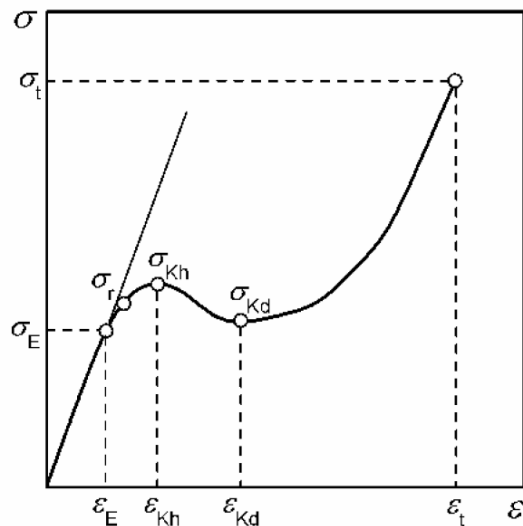
Mechanicko-fyzikální vlastnosti částicových kompozitů

Matrice částicových kompozitů zastává roli hlavního nositele mechanicko-fyzikálních i chemických vlastností. Matrice se také spolupodílí s výztuží na tuhosti celého kompozitního systému (u vláknových systémů jsou to pouze vlákna). Mezi částicemi v částicovém kompozitním systému může dojít k interakci částice-částice, což je nežádoucí jev vedoucí k agregaci či aglomeraci částic. Žádoucím jevem je naopak interakce matrice-částice, která ovlivňuje

mikro-mechanický proces deformace a vede ke zlepšeným vlastnostem [131]. Kompozity s částicovým plnivem vykazují izotropní chování – vlastnosti kompozitu jsou nezávislé na směru. Tento fakt může být ovlivněn lokálním výskytem neizomerních tvarů částic, případně v důsledku procesu zpracování samotného kompozitu (vstřikování, vyfukování, vytlačování). Obecně lze konstatovat, že částicový kompozit vykazuje zvýšenou tuhost, modul pružnosti, někdy i pevnost, odolnost proti namáhání a stárnutí. Naopak houževnatost je ve srovnání s matricí menší [1, 61, 81]. Základní statická zkouška, čili zkouška, kdy je materiál namáhám zvyšující se silou, charakterizující pevnost kompozitu je tahová zkouška. Veličiny popisující mechanické vlastnosti kompozitu vlivem působení vnější síly při tahu jsou *tahové napětí* σ a příslušná *tahová deformace* ε . V oblasti malých deformací platí přímá úměra mezi napětím a deformací, která je popsána Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (12)$$

kde E ($\text{N/m}^2=\text{Pa}$) je Youngův modul pružnosti. Tahová deformace, definovaná jako poměrné prodloužení je vyjádřeno jako poměr $\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$, kde L značí okamžitou délku, L_0 délku původní. Grafickým vyjádřením je pak tahový diagram, z jehož lineární závislosti napětí na deformaci se získává modul pružnosti E [84]. Vyšší hodnota modulu znamená vyšší hodnotu tuhosti materiálu. Graf 1 znázorňuje obecnou tahovou křivku.



Graf 1: Obecná tahová křivka

Bod, znázorněný na křivce, kde končí oblast lineární závislosti = oblast, kde platí Hookův zákon, je označován jako *mez úměrnosti* σ_e , kterému odpovídá smluvní napětí:

$$\sigma_E = \frac{F_E}{A_0} \quad (13)$$

S rostoucím zatížením dochází k zakřivení tahové křivky, ve kterém je zahrnuta časově závislá elastická a plastická deformace. Místo, do kterého je ještě deformace vratná (tzn. po uvolnění napětí se deformace vrátí do původního stavu) se označuje jako *mez pružnosti* σ_r . Následným zvýšením napětí dochází k nevratné – plastické deformaci. Oblastí, při které dochází k plastické deformaci, je označována jako *mez kluzu*. Bod na křivce, při kterém dojde k poklesu napětí vlivem deformace je označován jako *horní mez kluzu* σ_{Kh} , nejnižší napětí pak *dolní mez kluzu* σ_{Kd} . Následně dochází k opětovnému nárůstu napětí až do přetržení zkušebního tělesa, či k porušení soudržnosti. Pevnost v tahu, vyjádřenou jako poměr maximální síly, působící na materiál při přetržení a jeho původní plochy průřezu $\sigma = \frac{F}{S}$ je nazvána *mezí pevnosti v tahu* σ_t (pevnost při přetržení). Elastický, plastický, elastomerní materiál vykazuje rozdílný průběh tahového chování. Rovněž tvar, rozměr, kvalita povrchu zkušebních těles, teplota a rychlost deformace výrazně ovlivňuje jeho průběh. Se zvyšující se rychlostí deformace se zvyšuje mez toku i mez pevnosti v tahu. Méně používané statické zkoušky jsou zkoušky tlakem, ohybem, ve stříhu, nebo krutu [84-85].

Vedle statických zkoušek, jsou dále používány zkoušky dlouhodobé – únavové, nebo dynamické. Dynamické zkoušky zahrnují zkoušky rázové a vrubové houževnatosti, měřitelné pomocí metod Charpy, Izod, či Dynstat. Rázová zkouška popisuje schopnost materiálu odolávat působení napětí ve velmi krátkém čase s rychlostí namáhání 1-10 m/s [86]. Při rázovém namáhání dochází k plastické deformaci a následně k porušení vzorku křehkým, nebo houževnatým lomem. Z teoretického hlediska se u zkoušky rázové houževnatosti metodou Charpy stanovuje rázová práce vykonaná kladivem, potřebná k porušení zkušebního tělesa tvaru hranolu na podpěrách. Rázová houževnatost je tedy poměr práce spotřebované k přeražení zkušebního tělesa vztaženého na plochu průřezu tělesa:

$$a_n = \frac{A_n}{S} = \frac{A_n}{b \cdot t} \quad (14)$$

kde A_n udává spotřebovanou práci na přeražení tělesa, b popisuje šířku tělesa, h jeho tloušťku. Jednotkou je J/cm^2 . Podobnou zkouškou je zkouška vrubové houževnatosti, stanovující poměr práce spotřebované k přeražení zkušebního tělesa opářeného vrubem k ploše zeslabeného průřezu [84-86].

3 STANOVENÉ CÍLE PRÁCE

V současné době problematika přípravy nano-kompozitních systémů s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi je v centru jak vědeckého tak i komerčního zájmu řady výzkumných a výrobních podniků. Tyto vlastnosti jsou úzce spojeny se schopností perfektní dispergace nano-plniv a jiných zušlechťujících přísad ve finální polymerní matici kompozitu. Proto strategickým cílem této práce je studium možností modifikace povrchových vlastností nano kaolinu s cílem jeho aplikace jako nano-plniva v nano-kompozitech na bázi polyethylenu (HDPE, LLDPE).

Proto budou v dizertační práci zpracovány postupy povrchových a strukturálních úprav plniva z důvodu zajištění lepších adhezních vlastností s polyethylenovou polymerní maticí.

Povrchová a strukturální modifikace plniva - kaolinu bude realizována fyzikálními a chemickými postupy: Účinkem nízkoteplotní plazmy v atmosféře vzduchu resp. chemickým postupem, a to konkrétně interkalační cestou za přítomnosti silanového interkalačního činidla.

Fyzikálně-chemické vlastnosti plniva budou sledovány za pomoci měření velikosti částic metodou dynamického rozptylu světla. Smáčecí charakteristiky plniva budou proměřeny Washburnovou metodou měřením vztlínání kapaliny do sloupce práškového materiálu s následným výpočtem povrchové energie pro vybrané smáčecí kapaliny. Změna chemického složení bude sledována pomocí FT-IR spektroskopie. Tokové vlastnosti prášků budou sledovány pomocí Schulzova rotačního smykového stroje (RST-XS, Dr. Dietmar Schulze, Německo).

Dalším cílem této dizertační práce je studium vlivu modifikovaného anorganického plniva – kaolinu na jeho výsledné mechanické vlastnosti v polymerním kompozitu pro různý stupeň objemového podílu v rozmezí 0-25% za účelem zajištění lepších užitných vlastností výsledného kompozitního materiálu na bázi PE/kaolin, zejména zvýšení houževnatosti. Jako nosná matrice bude použit vysoko hustotní polyethylen (HDPE) a lineární nízko-hustotní polyethylen (LLDPE). Připravené kompozitní vzorky budou podrobeny statickým mechanickým tahovým zkouškám, zkouškám houževnatosti a rovněž diferenční termické analýze. Adheze, distribuce plniva v polymerní maticí vlivem chemické modifikace a makroskopické změny budou potvrzeny pomocí elektronové mikroskopie (SEM).

4 ZVOLÉNÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

4.1 Charakterizace použitého minerálního plniva

Minerálním plnivem pro tuto práci byl zvolen práškový kaolin Imerys Minerals Ltd, Cornwall, UK, skladován při pokojové teplotě v přepravní nádobě za sníženého přístupu vzduchu a vlhkosti.

4.1.1 Stanovení velikosti částic

Mezi základní charakteristiky polydisperzních systémů patří stanovení jejich diferenciální a integrální rozdělovací funkce počtu částic, které udávají četnost výskytu částic určité velikosti. Těchto rozdělovacích funkcí bude dosaženo metodou dynamického rozptylu světla použitím ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

4.2 Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou

Povrchová úprava kaolinu bude realizována pomocí plazmového reaktoru Diener Femto (Diener Electronic, Germany) v atmosféře vzduchu, pracujícím na frekvenci 13,56 MHz, při procesním tlaku 35 Pa pro plazmovací čas 0, 10, 20, 30 minut. Následně byl sledován vliv nízkoteplotního plazmatu na smáčivost partikulárního práškového kaolinu, která bude zaznamenána hodnotou kontaktního úhlu smáčení.

4.2.1 Měření kontaktního úhlu smáčení a stanovení povrchové energie

Stanovení kontaktního úhlu smáčení bude řešeno pomocí tensiometru Krüss K12 (Krüss, Germany) Washburnovou metodou, měřením vztlínání kapaliny do sloupce práškového materiálu s následným výpočtem povrchové energie pro vybrané smáčecí kapaliny – vodu, ethylenglykol, ethanol, diiodomethan, dimethylsufoxid. Povrchová energie bude kalkulována pomocí příslušného softwaru.

4.3 FT-IR spektroskopie

Vliv plasmatické modifikace kaolinu bude vyhodnocen na FT-IR (Fourier Transform InfraRed) spektrofotometru Shimadzu 8201PC. Bude využit pro sledování charakteristických funkčních skupin kaolinu, které se projevují charakteristickými píky na absorpčním spektru. Měření bude prováděno metodou *KBr* tablet v poměru 1,3 mg kaolinu a 160 mg *KBr*. Pomocí softwaru bude exportován grafický záznam závislosti absorpance na vlnočetě.

4.4 Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj)

Stanovení sypných vlastností kaolinu bude realizováno smykovou zkouškou na Schulzově rotačním smykovém stroji RST-XS pro nemodifikovaný i plazmou modifikovaný kaolin.

4.5 Interkalace

Jako interkalací bývá označován proces, při kterém se do hostitelské struktury vsune cizí molekula nebo iont (podrobně popsáno v kapitole 2.3) za účelem zlepšení adheze plniva k polymeru a tím i zlepšení mechanických vlastností výsledného kompozitního systému.

Interkalační médium bude použito (3-aminopropyl)triethoxysilane (Sigma Aldrich, USA) s přidavkem 3 hmotnostních procent v roztoku vody a etanolu v poměru 1:1. Směs kaolinu a roztoku bude poté 180 min. míchána při pokojové teplotě 24°C a následně sušena.

4.6 Příprava kompozitu na vstřikovacím stroji

Vybrané polymerní matrice budou dva druhy běžně dostupných PE. Vysokohustotní HDPE TIPELIN 6300B (Tiszai Vegyi Kombinat, Hungary) a nízko-hustotní LLDPE LITEN (Unipetrol PND 33-300, Czech Republic). Kaolin byl přidáván v poměru 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 25 hmotnostních procent. Homogenizovaná směs polymeru a plniva byla vstřikována při optimalizovaných procesních parametrech na zkušební tělesa pro další zkoušky.

4.6.1 Měření pevnostního chování tahovými zkouškami

Pevnostní chování kompozitních těles bude měřeno pomocí tahové zkoušky na univerzálním testovacím stroji značky Zwick 1456 (Germany) při pokojové teplotě. Aplikovány budou deformační rychlosti 50 mm/min., resp. 200mm/min. Jedná se tedy o statickou jednoosou zkoušku, principem je krátkodobé namáhání zkušebního tělesa definovaným zatížením, až do lomu. Výsledkem takové zkoušky je tzv. pracovní diagram, tedy přímka závislosti deformace na napětí [87].

4.6.2 Zkouška houževnatosti

Houževnatost patří spolu s pevností k nejdůležitějším materiálovým zkouškám. Je to schopnost materiálu odolávat iniciaci a šíření trhliny. Houževnatost představuje energii, kterou je materiál schopen lokálně absorbovat, než se poruší. Hodnota houževnatosti částicových kompozitů je značně ovlivněna velikostí, tvarem, distribucí, objemovým podílem a vzájemnou soudržností částic. Obecně lze říci, že částice velmi malých rozměrů, ale s

velkým povrchem zvyšují pevnost a houževnatost polymeru [88]. Rázová a vrubová houževnatost se dá měřit různými metodami např. Charpy, Izod, Dynstat, rázové zkoušky tahem a rázové zkoušky padajícím závažím [89].

Zkouška houževnatosti metodou Charpy bude prováděna použitím Ceast Resil Impactor Junior (Germany) se zkušebními tělesy o rozměrech $5 \times 3 \times 58$ mm opatřené vrubem tvaru *V* o velikosti 2 mm. Zkušební tělesa, budou položena na podpěrách tak, aby vrub byl na opačné straně nežli dopadající kladivo. Kyvadlo je opatřeno stupnicí, na které je možno odečítat absorbovanou energii *W* (spotřebovaná práce).

4.6.3 Elektronová mikroskopie (SEM)

Pro sledování a analýzu partikulárního plniva z hlediska distribuce a tvaru bude využito elektronové mikroskopie (SEM). Při této metodě je možné dosáhnout vysokého rozlišení 20 nm až 1000 μm . SEM vytváří obraz tak, že elektronový svazek postupně skenuje povrch vzorku linií za linií za vakua (vakuum kvůli přenosu elektronů). Pozorovaný vzorek je třeba vhodně připravit, k čemuž se používá vodivá podložka a samotný nevodivý vzorek bývá pokovován, nebo je pokryt vrstvou uhlíku [90].

Snímky byly pořízeny pomocí zařízení Hitachi 6600 FEG (Japonsko) využívající k zobrazení povrchu sekundární, nebo zpětně odražené elektrony, které jsou detekovány na sondě a jsou přenášeny do počítače, kde se signál transformuje na obraz. Při měření bylo použito urychlovací napětí 1kV.

4.6.4 Termogravimetrie (TG), Diferenční termická analýza (DTA)

Termická analýza označuje skupinu experimentálních analytických metod, při nichž se měří fyzikální a chemické vlastnosti látky nebo směsi látek jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu.

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, která studuje změny hmotnosti probíhající ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem takového měření je pak termogravimetrická křivka, která graficky znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě $m=f(T)$, případně na čase $m=f(t)$.

Diferenční termická analýza (DTA) je metoda, která měří rozdíl teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem, kdy jsou oba vzorky vystaveny naprosto totožným podmínkám. Referenční vzorek volíme tak, aby nepodléhal žádným změnám ve studovaném rozsahu teplot, nereagoval s materiálem kelímku. Nejčastěji se používá oxid hlinitý a karbid křemíku. Výsledkem takové analýzy je pak DTA křivka, která znázorňuje závislost rozdílu teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem [91].

Termogravimetrická měření a diferenční termická analýza budou prováděny na zařízení TG-DTA značky Shimadzu DTG60, Japan. Měření bude probíhat

v atmosféře dusíku N_2 , 50ml/min v teplotním rozsahu 40-500°C s krokem 10°C/min.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použitý materiál a chemikálie

HDPE TIPELIN Tiszai Vegyi Kombinat 6300B, Hungary; Index toku taveniny při (190°C/2,16kg) 0,3g/10min; hustota (23°C) 954kg/m³; napětí na mezi kluzu 29 MPa; ohybový modul 1550MPa; vrubová houževnatost Charpy (23°C) 9kJ/m²; teplota měknutí dle Vicata 126°C.

LLDPE LITEN Unipetrol PND 33-300, Czech Republic; Index toku taveniny při (190°C/2,16kg) 0,33g/10min; hustota (23°C) 932kg/m³; napětí na mezi kluzu 26 MPa; ohybový modul 1200MPa; vrubová houževnatost Charpy (23°C) 15kJ/m²; teplota měknutí dle Vicata 125°C.

Kaolin Imerys Minerals ltd, Cornwall, UK

(3-aminopropyl)triethoxysilane Sigma Aldrich, USA; interkalační silanové médium o čistotě $\geq 98\%$.

5.2 Použité přístrojové vybavení

Diferenciální termogravimetrický analyzátor + TG-DTA Shimadzu DTG60, Japan.

Elektronový mikroskop Hitachi 6600 FEG, Japan.

Sharpyho kladivo Ceast Resil Impactor Junior, Germany.

Trhací stroj Zwick 1456, Germany.

Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 170U150-30, Germany.

Schulzův rotační smykový stroj RST-XS, Germany.

FT-IR spektrofotometr Shimadzu 8201PC, Japan.

Tensiometr Krüss K12 Krüss, Germany.

Plazmový reaktor Diener Femto Diener Electronic, Germany.

Distribuce velikosti částic, zeta potenciál: ZetaPlus Brookhaven Instruments Corporation, USA.

5.3 Charakterizace použitého plniva

5.3.1 Stanovení velikosti částic

Partikulární látky tvořící systém se skládají z částic různých velikostí. Z tohoto pohledu patří takový systém do skupiny polydisperzních. O četnosti zastoupení jednotlivých částic o dané velikosti informuje tzv. rozdělovací funkce velikosti částic. Tuto informaci podává diferenciální a integrální křivka. Diferenciální rozdělovací funkce $F(r)$ je definována jako funkce udávající podíl částic, které mají poloměr větší nebo rovný $r + dr$:

$$\int_0^{\infty} F(r)dr = 1 \quad (14)$$

Z diferenciální distribuční křivky lze odečíst zastoupení jednotlivých částic o dané velikosti, aritmetický průměr velikostí částic a tzv. modus, který reprezentuje nejvíce zastoupenou velikost částic.

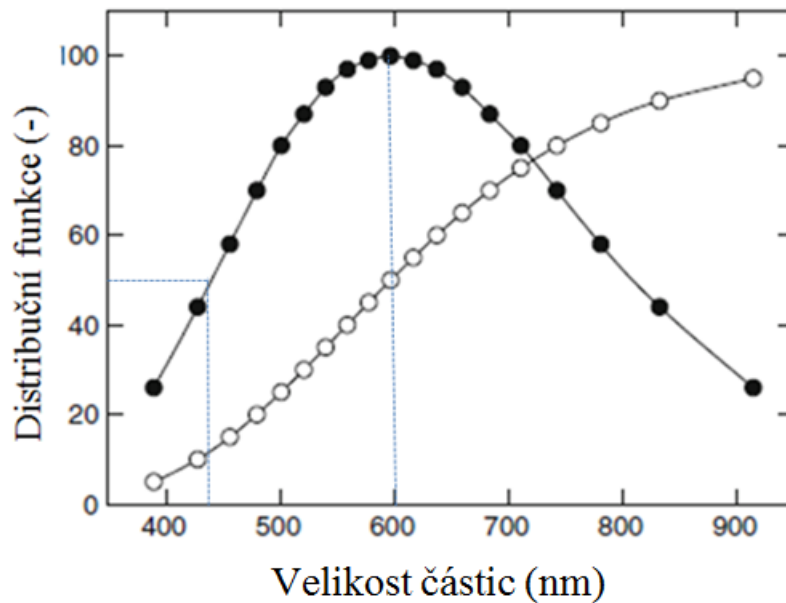
Integrální distribuční funkce velikosti částic umožňuje popis rozložení velikosti částic v partikulární látce. Lze ji vyjádřit jako podíl frakcí, jejichž částice mají poloměr větší nebo stejný než zvolená hodnota r . Takto definována distribuční funkce je matematicky vyjádřena jako [59]:

$$Q(r) = \int_{r_1}^0 F(r)dr \quad (15)$$

Bylo charakterizováno běžně dostupné minerální plnivo kaolin (Imerys Minerals Ltd, Cornwall, UK) (Obr. 25). Plnivo bylo řádně skladováno, bez přístupu vzduchu a vlhkosti. Diferenciální a integrální distribuční funkce částic byla řešena metodou dynamického rozptylu světla na zařízení ZetaPlus Brookhaven Instruments Corporation USA (Obr. 24), vybaveném příslušným softwarem, v roztoku 0,001M KCl při teplotě 24°C.

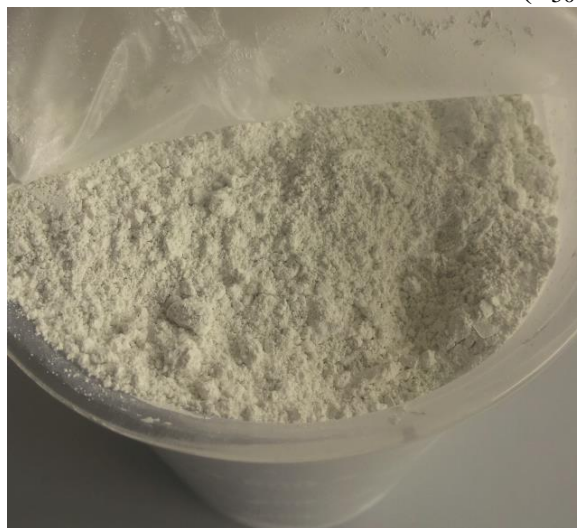


Obr. 24: ZetaPlus Brookhaven



Graf 2: Diferenciální (○) a integrální (●) distribuční funkce kaolinu[142].

Metodou dynamického rozptylu světla byla vyhodnocena efektivní hodnota velikosti částic kaolinu: (728 ± 145) nm. Z diferenciální distribuční křivky byl stanoven modus velikosti částic na 600 nm. Z dosažených výsledků měření integrální distribuční funkce (Graf 2) lze konstatovat, že 50% částic disperzního podílu je tvořena částicemi o velikosti 435 nm a méně ($d_{50}=435\text{nm}$) [59].



Obr. 25: Minerální plnivo kaolin

Pro stanovení vlhkosti bylo 5 referenčních vzorků zváženo hmotnost (m_1). Poté vzorky byly sušeny - sušárna 85°C/60min., 15min. exsikátor, následně znovu zváženy (hmotnost m_2). Vlhkost byla stanovena dle rovnice:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2 - m_0)} \times 100\% \quad (16)$$

kde m_0 značí hmotnost referenčních nádob.

Tab. 3: Stanovení vlhkosti kaolinu.

Vzorek č.	m_1 (g)	m_2 (g)	W (%)
1	26,1314	26,1293	0,3
2	23,0449	23,0411	0,28
3	14,8616	14,8606	0,26
4	21,8652	21,8626	0,23
5	23,233	23,23	0,26

Střední hodnota vlhkosti byla stanovena jako **(0,27±0,03)%**. Partikulární látka je označována za suchou, jestliže jsou póry, které vyplňují prostor mezi částicemi vyplněny plynnou fází [48].

6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

6.1 Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou

Plazmatická úprava studovaného kaolinu byla realizována v plazmatickém reaktoru Diener Femto (Diener Electronic, Germany), pracujícím na frekvenci 13,56MHz při procesním tlaku 35Pa pro plazmovací časy 0, 10, 20, 30 minut. Kaolin byl vložen do válcové nádoby z borosilikátového skla, která byla umístěna do plazmového reaktoru za přítomnosti vzduchu jako plynného média ($5\text{cm}^3/\text{min}$). Plazmou modifikovaný kaolin byl poté umístěn do exsikátoru pro zachování nízkého stupně vlhkosti.



Obr. 26: Plazmatický reaktor Diener Femto [101].

Modifikace probíhá pouze na povrchu částic v minimální tloušťce, kdy vlastnosti v objemové fázi zůstávají neměnné. Z principiálního hlediska jde v podstatě o tvorbu vysoce reaktivních částic, radikálů, iontů a molekul v excitovaných stavech na povrchu částic. Rovnoměrné rozmístění částic plniva v reaktoru pak zajistí interakci částice-plazma a tvorbu volného potenciálu každé částice. Plazmované vzorky byly dále podrobeny studiu vlivu této modifikace na smáčivost a povrchovou energii samotného plniva za účelem zlepšení chemických či fyzikálních vlastností, zejména pak zlepšení přilnavosti a zvýšení hydrofobnosti [102]. Plazmatická modifikace byla rovněž ověřena studiem spekter pomocí Fourier Transform Infra Red spektroskopie (FT-IR).

6.1.1 Stanovení povrchové energie, měření kontaktního úhlu smáčení

Povrchová energie pevných látek

Pevnou látku můžeme charakterizovat jako hmotu, která je tuhá a odolává působení napětí. Účinkem vnější síly se elasticky deformuje. Její tvar je dán více předchozí historií než povrchovými silami jako u kapalin [102]. Pevná látka obvykle nemůže zaujmout tvar o nejmenším povrchu, protože za běžných teplot jsou atomy pevných látek relativně nepohyblivé a jen vibrují kolem svých

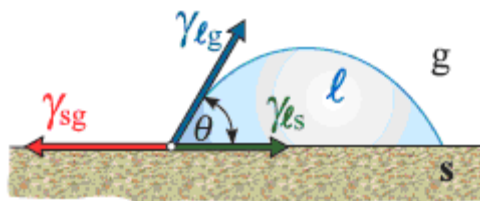
rovnovážných poloh. Existenci povrchové energie (J/m^2) je možné odvodit jako důsledek chybějících přitažlivých sil u povrchových molekul. V případě kapalin se hovoří o povrchovém napětí (N/m), kdy na každou molekulu uvnitř kapaliny působí okolní molekuly přitažlivými silami krátkého dosahu, jejichž výslednice je pro každou molekulu nulová. Jestliže ale máme molekulu kapaliny přímo ve vrchní vrstvě hladiny, výslednice sil působící na molekulu je nenulová a působí kolmo na hladinu směrem dovnitř kapaliny. Dojde tedy k vytvoření povrchového napětí, které vzniká jako důsledek působení výslednic sil, snažících se o zmenšení velikosti povrchu kapaliny a tedy i o minimalizaci jeho energie. Obecně bychom mohli říct, že je to reverzibilní práce vykonaná při vytvoření nové jednotky plochy povrchu [109]. Existence povrchové energie se projevuje při rozměňování tuhých látek (např. mletím, štípáním apod.), kdy dochází ke zvětšování povrchu tuhých látek. Jak známo, je na tento pochod nutno vynaložit mechanickou práci. U pevných látek však proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích:

- 1, *Vznik nového povrchu rozdělením materiálu* (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi.
- 2, *Poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh.*

U pevných látek na rozdíl od kapalin probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu, takže rovnovážná hodnota povrchové energie se může ustavovat velmi dlouho [104,106].

V současné době není známa *žádná univerzální, přímá* a spolehlivá metoda pro určení povrchové energie či povrchového napětí pevných látek. Avšak bylo objeveno množství nepřímých empirických metod. Volba vhodného postupu závisí na typu měřeného materiálu i okolních podmínkách [107]. Jako nepřímou metodu stanovení povrchové energie pevných látek můžeme zcela jistě označit metodu, vycházející ze stanovení úhlu smáčení. Jako další pak bývá označována metoda založená na odhadu z povrchové energie kapaliny, kdy pevné látky v blízkosti bodu tání mají o 10 až 20% vyšší povrchovou energii než látky v kapalném stavu - přibližně v poměru sublimačního a výparného tepla, pak extrapolace odhadnuté hodnoty z teploty tání na jinou teplotu (Eötvösova rovnice). Třetí metoda je metoda štěpení pomocí rovin štěpitelnosti. Podstatou je měření síly, která je třeba, aby se trhlinka v pevné látce začala dále rozevírat [102, 107].

Naše studie bude dále zaměřena na stanovení povrchové energie pomocí měření kontaktního úhlu smáčení. Kontaktní úhel – významný parametr charakterizující smáčivost, respektive vlastnost povrchu měřené látky. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení (viz Obr. 27).



Obr. 27: Kapka na povrchu pevné látky [106].

Velikost kontaktního úhlu je dána rovnovážnou podmínkou, známou jako *Youngova rovnice*: součet vektorů mezifázových napětí je nulový.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \times \cos\theta \quad (17)$$

kde γ_{sg} značí mezipovrchovou energii fázového rozhraní pevná látka-plyn, γ_{sl} značí mezipovrchovou energii fázového rozhraní kapalina-pevná látka, γ_{lg} označuje mezipovrchovou energii fázového rozhraní kapalina-plynná látka.

Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které tuhý povrch:

- 1, *smáčeji*, tj. vytvářejí ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos\theta < 1$),
- 2, *nesmáčeji*, tj. vytvářejí tupý úhel smáčení, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos\theta > -1$),
- 3, mezními případy jsou pak *dokonalé smáčení* $\theta=0$; resp. situace, kdy $\theta = 180^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$ se nazývá *dokonalé nesmáčení*.

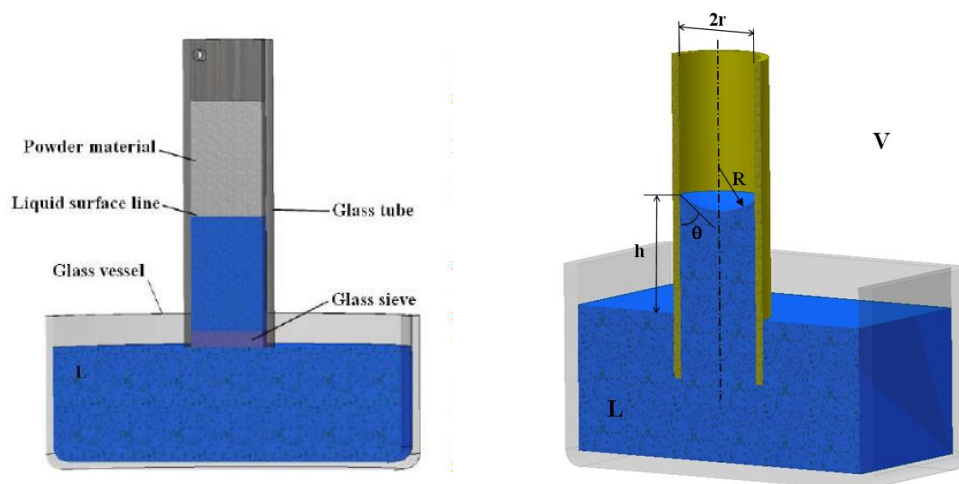
Existuje celá řada metod jak kontaktní úhel měřit. Výběr metody je odvislá od charakteru povrchu a celého měřeného systému vůbec [103]. Pro pevný, ale porézní částicový systém bylo využito metody měření kontaktního úhlu založené na principu kapilární elevace zvaná Washburnova metoda [104].

Washburnova metoda

Jedná se zcela určitě o jednu z nejpoužívanějších metod pro práškové, porézní materiály. Metoda vychází z Washburnovy rovnice ve tvaru:

$$h^2 = \frac{\gamma_L \times r \times \cos\theta}{2\eta} t \quad (18)$$

kde se porézní pevný materiál uvažuje jako soubor válcových kapilár o ekvivalentním poloměru pórů r , h značí výšku vztlínání sloupce kapaliny, η je dynamická viskozita kapaliny ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).



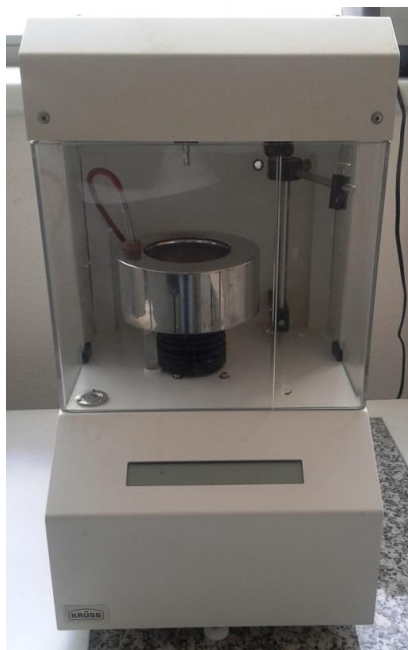
Obr. 28: Systém vztlínání kapaliny, podstata Washburnovy metody [103,108].

Měření výšky vztlínání h je značně komplikované. Závislost mezi hmotností kapaliny m a výškou h je vyjádřeno pomocí rovnice:

$$m = \pi r^2 h \rho \varepsilon \quad (19)$$

kde r značí poloměr sloupce, ρ je hustota kapaliny, ε představuje pórovitost materiálu [108].

Samotné měření probíhá tak, že měřený vzorek o hmotnosti m je vložen do skleněného válce o poloměru r opatřený z jedné strany slabou membránou, která brání propadnutí vzorku do kapaliny. Válec je uchycen do čelistí tensiometru a následně je uveden do styku s kapalinou, jak ukazuje Obr. 28 vlevo. Dochází ke vztlínání kapaliny mezi pórovitý materiál (Obr. 28 vpravo). Měření dynamického kontaktního úhlu smáčení bylo realizováno pomocí tensiometru Krüss K12 (Krüss, Germany) (Obr. 29, Tab. 4 – technická specifikace) pro tyto smáčecí kapaliny (Tab. 5) : vodu (W), ethylenglykol (EG), ethanol (EA), diiodomethan (DM), dimethylsufoxid (DMSO). Pro každou smáčecí kapalinu a plazmovací čas bylo měření kvůli statistice opakováno 5-krát. Střední hodnota je uvedena v Tab. 6. Povrchová energie byla kalkulována pomocí LabDesk 2.0 softwaru.



Obr. 29: Tensiometr Krüss K12.

Tab. 4: Technická specifikace použitého tensiometru Krüss K12.

Rozsah pro měření povrch. napětí	0-500 mN/m
Rozlišení snímače	0,15mm
Vážící plocha	110g s rozlišením 0,1mg
Dělení stupnice	$\pm 0,01$ mN/m
Maximální zdvih	50 mm
Termostatická lázeň	-10 +100°C

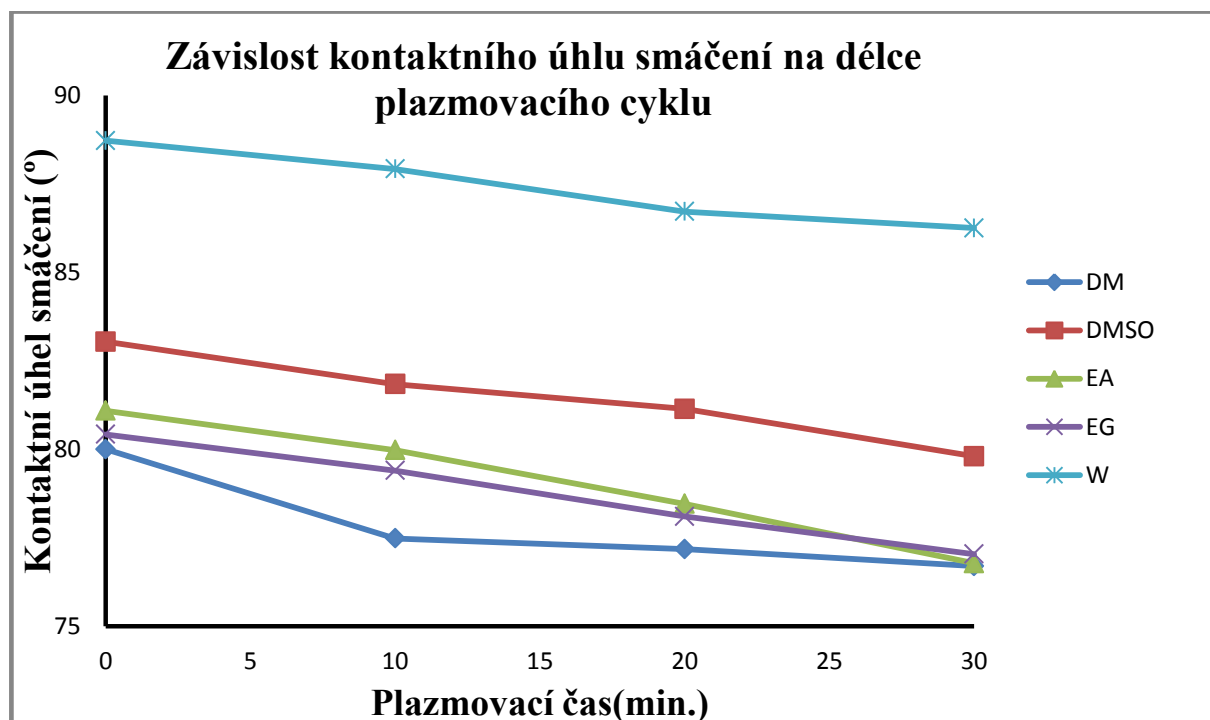
Tab. 5: Smáčecí kapaliny

Smáčecí kapalina	Hustota ρ (g/cm ³)	Viskozita η (mPa.s)	Povrchové napětí γ (mN/m)	Disperzní složka γ^D (mN/m)	Polární složka γ^P (mN/m)
DM	3,325	2,01	50,8	48,5	2,3
DMSO	0,500	0,50	44,0	36,0	8,0
EA	0,789	1,16	22,1	17,5	4,6
EG	1,109	20,01	47,5	29,3	18,2
W	0,997	1,00	72,3	18,7	53,6

Tab. 6: Kontaktní úhly smáčení měřené Washburnovou metodou pro vybrané smáčecí kapaliny při pokojové teplotě 24°C.

	Smáčecí kapalina	Délka plazmovacího cyklu (min.)			
		0	10	20	30
Kontaktní úhel smáčení (°)	DM	80,0±2,1	77,48±2,25	77,18±3,37	76,7±1,66
	DMSO	83,04±1,49	81,84±1,71	81,14±2,66	79,8±4,56
	EA	81,09±1,26	79,98±2,47	78,46±1,84	76,78±1,13
	EG	80,42±2,21	79,4±2,28	78,1±3,78	77,04±1,75
	W	88,72±1,14	87,92±1,89	86,72±2,45	86,25±1,81

Graf 3: Závislost kontaktního úhlu smáčení na délce plazmovacího cyklu pro vybrané smáčecí kapaliny.



Obecně lze konstatovat, že při zvyšujícím se čase, klesá vliv plazmatu na kontaktní úhel smáčení. Kontaktní úhel smáčení se s narůstajícím časem snižuje. (viz. Graf 3). Hodnota kontaktního úhlu blíží se k 90° naznačuje vysoký stupeň nesmáčivosti a tudíž nízkou hodnotu povrchové energie. Platí zde obecné pravidlo, potvrzené v mnoha publikacích, že s rostoucím úhlem smáčení klesá povrchová energie. Výpočet volné povrchové energie pevných látek, byl rozvíjen řadou vědeckých pracovníků. Odtud vzniká řada hypotéz a přístupů. Platí zde pravidlo, že celková povrchová energie pevných látek závisí na různých typech molekulárních interakcí, jako jsou disperzní (van der Waalsovy),

polární, a acidobazické interakce. Metody se liší v počtu komponent, nebo parametrů, jimiž jsou vybaveny. Tyto rozdíly je třeba vzít v úvahu při rozhodování, která metoda je vhodná při řešení daného problému [107]. V našem případě byl uvažován model výpočtu dle Fowkese a dle van Oss.

Model podle Fowkese

Fowkesova teorie patří mezi velmi používané metody pro určování povrchových energií. Při kontaktu dvou libovolných fází se uplatňuje Lifshitz - van der Waalova složka mezipovrchového napětí γ^{LW} . Lifshitz - van der Waalovy síly jsou tvořeny příspěvky trojího druhu:

1. *Coulombickými silami* - coulombická složka povrchové energie γ^C .
2. *Indukčními silami* - indukční složka povrchové energie γ^I .
3. *Disperzními silami* - disperzní složka povrchové energie γ^D .

Lifshitzovy - van der Waalovy síly zahrnují všechny elektromagnetické interakce založené na permanentních dipólech a indukovaných dipólech. Všechny tři parametry lze nezávisle stanovit.

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (20)$$

Celková volná povrchová energie je suma příspěvků z různých mezimolekulárních sil na povrchu:

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^{AB} + \gamma^H + \dots \quad (21)$$

kde γ^{AB} označuje interakce mezi kyselinami a zásadami a γ^H označuje vodíkové vazby. Ve skutečnosti je volná povrchová energie rozdělena pouze do dvou částí: disperzní γ^D a nedisperzní γ^N zahrnující všechny nedisperzní složky.

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (22)$$

Disperzní podíl se stanovuje na základě odvozené rovnice za předpokladu, že se uvažuje systém, ve kterých jsou pouze disperzní síly společné oběma fázím.

Odvozená rovnice pro fázové rozhraní kapalina pevná látka spolu s Youngovou rovnicí je známa ve tvaru:

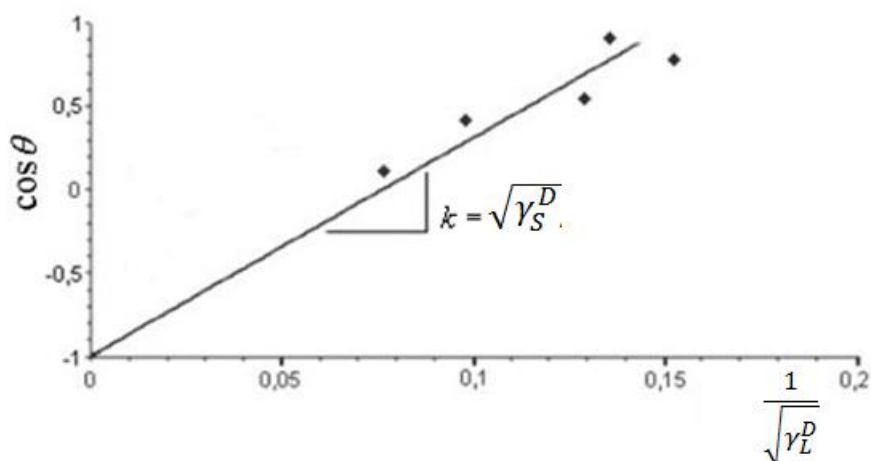
$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_S^D} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_L^D}} - 1 \quad (23)$$

kde γ_S^D a γ_L^D označují disperzní části povrchové energie pevné látky a kapaliny. Je-li použito nepolární kapaliny, pak $\gamma_L = \gamma_L^D$ a můžeme tedy psát:

$$(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D / \gamma_L} \quad (24)$$

Na základě obecné rovnice přímky $y = kx + q$, vyneseme příslušnou závislost $\cos\theta$ proti $\frac{1}{\sqrt{\gamma_L^D}}$. Směrnice nám určuje disperzní část povrchové energie pevné látky.

Graf 4: Stanovení disperzní frakce pomocí Fowkes metody[107].



Pro stanovení polární složky se rovnice rozšiřuje o polární komponentu γ^P do tvaru:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \right) \quad (25)$$

Platí rovněž předpoklad, že adhezní práce je dána součtem disperzní a polární komponenty. Proto další úpravou získáme tvar:

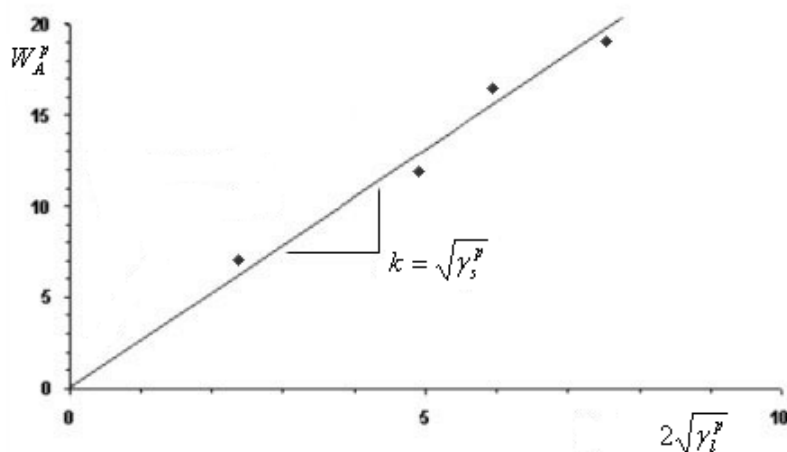
$$W_A^P = \gamma_L (1 + \cos \theta) - 2 \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (26)$$

Na základě tohoto vztahu je měřen kontaktní úhel kapalin se známou disperzní a polární složkou. W_A^P je počítáno pro každou kapalinu. Polární složka adhezní práce je poté:

$$W_A^P = 2 \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (27)$$

Vynesením závislosti polární složky adhezní práce W_A^P a polární komponenty povrchové energie kapaliny $2\sqrt{\gamma_L^P}$ do grafu, nám umožní ze směrnice určit její polární část povrchové energie tuhé látky[107, 110].

Graf 5: Stanovení polární frakce pomocí Fowkes metody[107].



Tab. 7: Volná povrchová energie stanovená dle Fowkese pro plazmovací časy 0-30min. pro zvolené kombinace kapalin.

Fowkes				
Čas plazmování	Kombinace kapalin	γ^D (mN/m)	γ^P (mN/m)	γ (mN/m)
0 min	DM, DMSO	17,49	0,07	17,56
	DM, EG	17,49	1,2	18,7
	DM, W	17,49	6,13	23,63
	DMSO, EG	-	-	-
	DMSO, W	3,18	16,36	19,54
	EG, W	5,25	13,78	19,03
	EG, EA	4,64	17,24	21,88
	EA, W	15,04	7,25	22,28
				(20,37±0,84)
10 min	DM, DMSO	18,8	0,02	18,82
	DM, EG	18,8	0,97	19,78
	DM, W	18,8	5,99	24,79
	DMSO, EG	-	-	-
	DMSO, W	3,4	16,62	20,02
	EG, W	5,46	14,1	19,55
	EG, EA	1,64	20,40	22,04
	EA, W	3,85	20,44	24,29
				(21,33±0,91)
20 min	DM, DMSO	18,96	0,04	19
	DM, EG	18,96	1,2	20,16
	DM, W	18,96	6,46	25,42
	DMSO, EG	-	-	-
	DMSO, W	3,27	17,7	20,96
	EG, W	5,62	14,74	20,36
	EG, EA	1,50	26,34	27,84
	EA, W	3,03	22,94	25,97
				(22,82±1,32)
30 min	DM, DMSO	19,22	0,08	19,3
	DM, EG	19,22	1,35	20,56
	DM, W	19,22	6,58	25,79
	DMSO, EG	-	-	-
	DMSO, W	3,67	17,46	21,13
	EG, W	6,05	16,61	22,66
	EG, EA	1,70	36,34	38,04
	EA, W	2,43	22,84	25,27
				(25,24±2,31)

Acido-bazická (van Oss) teorie

Podle této metody je povrchové napětí definováno jako součet dvou složek: nepolární γ^{LW} Lifshitz - van der Waalovy složky mezipovrchového napětí a polární acidobazické složky mezipovrchového napětí γ^{AB} :

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \right) \quad (28)$$

Celková acidobazická složka mezipovrchové energie γ^{AB} je tedy definována vztahem:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (29)$$

kde van Oss, Good a Chaudhury definovali dva nové parametry: γ^+ kyselou složkou povrchové volné energie (elektron-akceptor) a γ^- zásaditou složkou povrchové volné energie (elektron-donor). Levá strana rovnice (28) reprezentuje koheze kapaliny a pravá strana adhezi mezi pevnou látkou a kapalinou. Zůstávají tři neznámé: γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- , a proto je nutné měření se třemi kapalinami o známé povrchové energii (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-). Alespoň dvě z nich by měly být polární (jedna voda) [103,107,111].

Tab. 8: Povrchové napětí vybraných kapalin ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a jejich komponent dle van Oss [112].

Liquids	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Water	72.8	21.8	25.5	25.5
Glycerol	64	34	3.92	57.4
Formamide	58	39	2.28	39.6
Ethylene glycol	48.0	29	1.92	47.0
Dimethyl sulfoxide	44	36	0.5	32
Diiodomethane	50.80	50.8	0	0
1-Bromonaphthalene	44.4	44.4	0	0
Hexadecane	27.5	27.5	0	0
Tetradecane	26.6	26.6	0	0
Dodecane	25.4	25.4	0	0
Decane	23.8	23.8	0	0
Pentane	16.1	16.1	0	0

Tab. 9: Volná povrchová energie stanovená dle van Oss pro plazmovací časy 0-30min. pro zvolené kombinace kapalin.

van Oss						
Čas plazmování	Kombinace kapalin	γ_S^D (mN/m)	γ_S^{AB} (mN/m)	γ_S^+ (mN/m)	γ_S^- (mN/m)	γ_S (mN/m)
0 min	DM, DMSO, W	17,49	0,07	-	4,79	17,56
	DM, DMSO, EG	17,49	0,03	-	0,47	17,52
	DMSO, EG, W	12,36	0,67	0,01	10,38	13,04
	EG, DM, W	17,49	1,16	0,08	4,34	18,66
	DMSO, EA, W	15,75	0,7	0,02	6,72	16,45
(16,65±0,97)						
10 min	DIM, DMSO, W	18,8	0,02	-	4,69	18,63
	DIM, DMSO, EG	18,8	0,01	-	10,07	18,81
	DMSO, EG, W	-	-	-	-	-
	EG, DM, W	17,49	1,43	0,11	4,52	18,92
	DMSO, EA, W	17,03	1,2	0,04	9,76	18,23
(18,65±0,15)						
20 min	DM, DMSO, W	18,96	0,04	-	5,05	19
	DM, DMSO, EG	18,96	0,03	-	12,25	18,99
	DMSO, EG, W	-	-	-	-	-
	EG, DM, W	21,92	-	-	4,25	21,92
	DMSO, EA, W	18,16	1,39	0,05	10,68	19,55
(19,87±0,70)						
30 min	DM, DMSO, W	19,22	0,08	-	5,13	19,29
	DM, DMSO, EG	19,22	0,09	-	13,49	19,3
	DMSO, EG, W	-	-	-	-	-
	EG, DM, W	19,22	1,31	0,09	4,63	20,53
	DMSO, EA, W	20,17	1,40	0,06	7,78	21,57
(20,17±0,55)						

6.2 FT-IR spektroskopie

Spektrální metody obecně sledují interakce látek s elektromagnetickým zářením. Energie tohoto záření je dostačující na to, aby molekuly při absorpci změnilы svůj rotační a vibrační stav, což souvisí s přechodem mezi dvěma stavy charakterizovanými dvěma různými vibračními a rotačními čísly. Za normálních

podmínek se většina molekul nachází v základním vibračním stavu ($v=0$) a nejčastěji jsou proto přechody do vibračního stavu charakterizovány kvantovým číslem $v=1$. tzv. fundamentální přechody a odpovídající frekvence – fundamentální frekvence. IČ spektra se sledují vibrační, rotační a vibračně-rotační pohyby molekul. Spektroskopie jako obor využívá teoretické základy mechaniky a kvantové fyziky a tím umožňuje získat podrobné informace o struktuře molekul. Spektroskopické metody jsou využívány zejména v chemických oborech, například při identifikaci neznámých látek, ve farmaceutickém či potravinářském průmyslu [114-115].

Infračervená spektroskopie (IČ) je nedestruktivní analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Její podstatou je interakce infračerveného záření se vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně-vibračních stavů molekul v závislosti na změnách dipólového momentu molekul. Infračervené záření se v elektromagnetickém spektru nachází mezi zářením mikrovlnným a viditelným. Infračervené záření má jak částicový (korpuskulární), tak vlnový charakter, přičemž jedinou, pro oba přístupy společnou konstantou, je rychlost světla ve vakuu ($c = 3 \times 10^8$ m/s). Pokud tedy na infračervené záření aplikujeme vlnový přístup, budeme k jeho popisu navíc potřebovat dvě základní veličiny, vlnovou délku λ a frekvenci ν . Frekvence je definována jako počet opakování periodického děje za jednotku času, nejčastěji počet kmitů vlny za sekundu. Jednotkou frekvence je Hertz. $1 \text{ Hz} = 1$ opakování/1 sekundu. Vlnová délka λ , je definována jako délka jedné kompletní vlny a její jednotkou je metr, v IČ spektroskopii se však častěji užívají centimetry. Platí následující vztahy:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (30)$$

Energie je pak vzájemně propojena s vlnovou délkou a frekvencí podle rovnice (31), kde ještě vstupuje Plancova konstanta ($h=6,6 \times 10^{-34}$ J.s).

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (31)$$

Velmi používanou veličinou je vlnocet $\tilde{\nu}$, který je definovaný jako převrácená hodnota vlnové délky s jednotkou cm^{-1} . Z hlediska strukturní analýzy je nejpoužívanější a tedy i nejdůležitější střední oblast IČ záření s rozsahem 4000 až 400 cm^{-1} . Další úpravou vztahů získáváme závislost že:

$$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (32)$$

energie IČ záření je úměrná vlnocetu, a proto jsou nejvyšší energetické vibrace posunuty k nejvyšším vlnocetům (ve IČ spektru směrem vlevo). Analytickým výstupem měření je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, vyjadřované v procentech transmitance T , nebo v jednotkách absorbance A na vlnové délce dopadajícího záření.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (33)$$

Rovnice (33) vyjadřuje závislost intenzity prošlého záření vzhledem k intenzitě dopadajícího záření.

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (34)$$

Ze záznamu vibračního spektra je důležitá *poloha absorpčního pásu*, která určuje přechod do vyššího vibračního stavu náležícího určité funkční skupině, *intenzita* tohoto pásu, která určuje pravděpodobnost daného přechodu a *tvar*, který dává informaci o interakci, ke kterým dochází ve vzorku. Na základě popsaných veličin lze určit charakteristické funkční skupiny a jejich uspořádání v dané látce [115-116].

Tab. 10: Vlnočty charakteristických vibrací některých vazeb a skupin v infračervené oblasti [117].

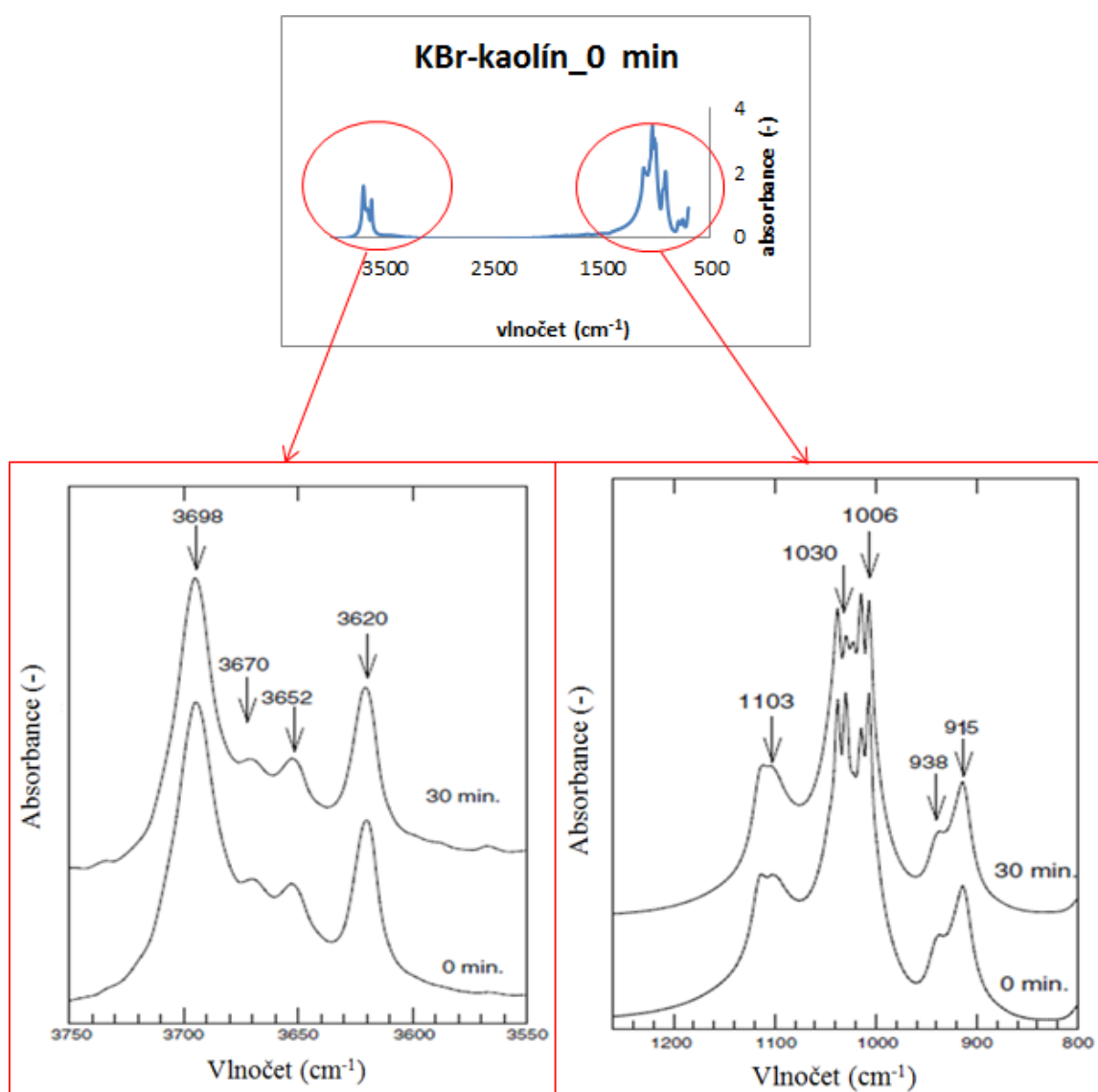
Skupina (vazba)	Typ sloučeniny	Oblast $\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Intenzita pásů
C—H	alkany (—CH ₃ , —CH ₂ —)	2965 až 2840	silná
	—CH ₃	{ 1450	střední
	—CH ₂ —	{ 1380	střední
		1465	střední
	alkeny (=CH ₂)	{ 3095 až 3010	střední
		{ 1000 až 700	silná
	aldehydy	2850 až 2700	slabá
	na benzenovém kruhu	900 až 650	silná
C—C	alkany	1200 až 700	slabá
C=C	alkeny	1680 až 1620	proměnná
C≡C	alkiny	2260 až 2100	proměnná
C=C	aromáty	1670 až 1450	střední
C=O	ketony	~1715	silná
	aldehydy	~1725	silná
	karboxylové kyseliny	~1710	silná
	estery	~1735	silná
	amidy	~1650	silná
C—OH	alkoholy	1150 až 1040	silná
O=C—O—	estery karboxylové kyseliny	1300 až 1100	silná
	ethery	1150 až 1070	silná
O—H	alkohol volný	3650 až 3590	proměnná (ostrý pás)
	alkohol vázaný vodíkovým můstkem	3400 až 3200	silná (široký pás)
N—H	amin a amid	3500 až 3200	střední
	sekundární amin a amid	3500	střední
C—N	aminy	1350 až 1000	střední

Charakteristické funkční skupiny kaolinu byly sledovány pomocí FT-IR (Fourier Transform InfraRed) spektrofotometru Shimadzu 8201PC, projevující se charakteristickými píky na absorpčním spektru. Byla naměřena data pro

nemodifikovaný i plazmou modifikovaný kaolin 10- 30 minut. Samotné měření bylo prováděno metodou *KBr* tablet v poměru 1,3 mg kaolinu a 160 mg *KBr*. Vzorky byly zhomogenizovány pomocí třecí misky a tlučku. Následně se vylisuje tableta, kterou podrobíme průchodem IČ záření. Výsledkem měření jsou absorpční pásy, které jsou dále podrobeny analýze.

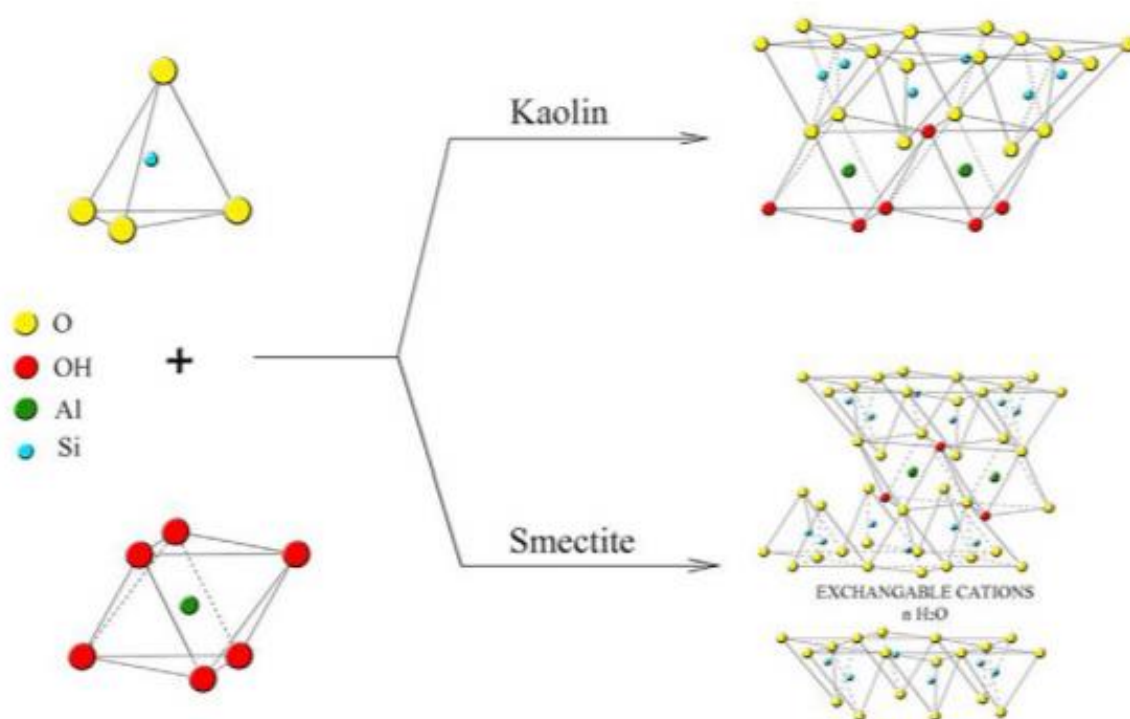
Kompletní záznamy spekter jsou uvedeny v příloze 16.1. Zde budou dále diskutovány a porovnávány výsledky měření pro kaolín bez plazmatické modifikace a plazmou modifikovaný po dobu 30-ti minut (Graf 6).

Graf 6: FTIR spektrometrický záznam měření charakteristických funkčních skupin kaolinu metodou KBr tablety.



Kaolin, jako zástupce jílových minerálů je charakteristický v infračervené spektroskopii vibračními procesy OH a Si-O skupin. Kaolinit obsahuje vnější

Obr. 30: Struktura jílových minerálů - kaolinu a smektitu [124].



hydroxylové skupiny a jim odpovídající počet absorpčních OH pásů v charakteristické oblasti $3700\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ [118-119].

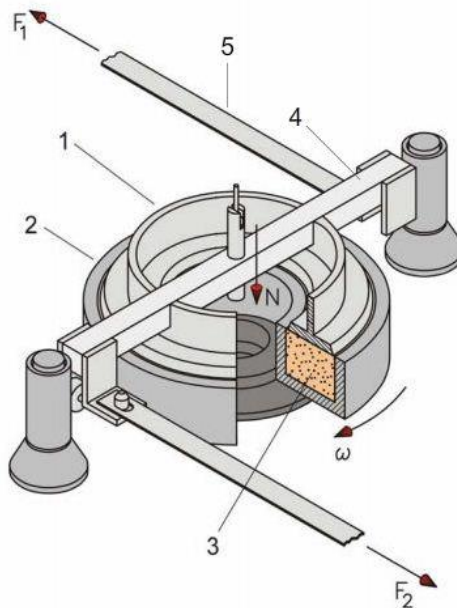
Tři charakteristické absorpční píky kaolinitu nacházející se při vlnočtu 3698cm^{-1} , 3670cm^{-1} , 3652cm^{-1} odpovídají vibracím vnějších OH skupin oktaedru (Obr. 30) kde jsou slabě vázány pomocí vodíkových můstků s kyslíkovým atomem molekuly Si-O-Si další vrstvy. Pík při vlnočtu 3620cm^{-1} je přisuzován vnitřním OH skupinám mezi tetraedrickou a oktaedrickou vrstvou kaolinu.

Absorpční píky valenčních a deformačních vibrací atomů tetraedrické sítě se nachází v rozsahu vlnočtů $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Píky deformačních vibrací OH skupin odpovídají 938cm^{-1} resp. 915cm^{-1} a jsou přiřazovány absorpcím molekuly Al_2OH . Tři píky v oblasti valenčních vibrací $1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ odpovídá Si-O skupině v kaolinu. Další pak v oblasti deformačních vibrací 540 a 410cm^{-1} odpovídající skupině Al-O-Si a Si-O-Si, které se však námi nepodařilo naměřit. Absorbance ostrých píků (3698cm^{-1} resp. 3620cm^{-1}) je nižší pro plazmaticky modifikovaný kaolin než nemodifikovaný. Pokles odráží změny ve vnitřní krystalické struktuře kaolinu. Graf 6 je pouze ilustrativní, kde jsou spektra pro jejich čitelnost posunuta – je nutné odečítat hodnotu absorbance od základny píku.

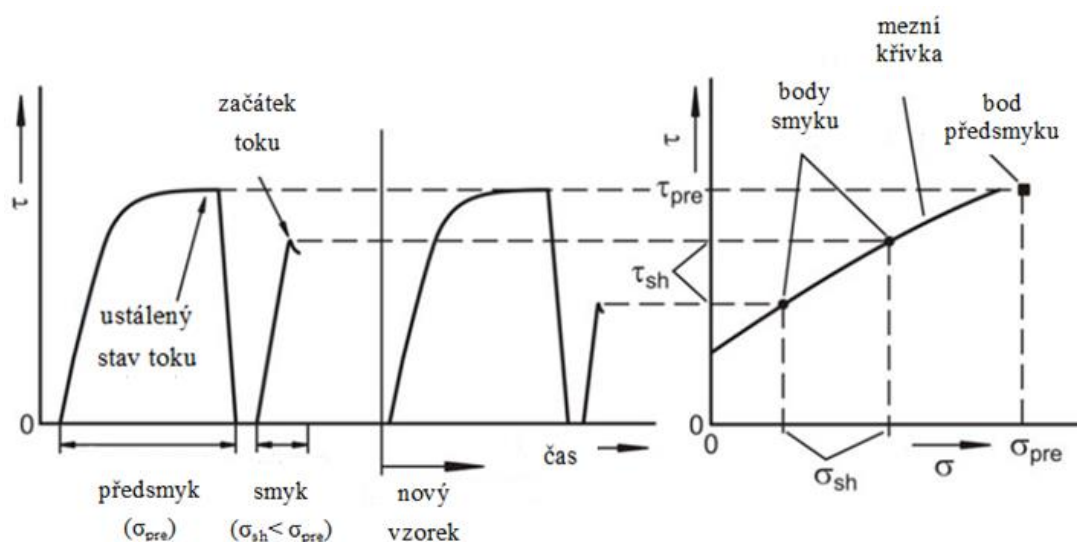
6.3 Měření tokových vlastností partikulárního kaolinu

6.3.1 Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj)

K měření tokových vlastností sypkých partikulárních materiálů slouží smykové stroje, které dělíme na *translační* smykový stroj zvaný Jenikeho a *rotační* Schulzův smykový stroj. Rozdíl spočívá v samotné konstrukci zkušební cely a tedy i v odlišném mechanismu deformace materiálu v průběhu zkoušky. Obr. 31 znázorňuje detail rotačního smykového stroje, který se skládá z cely (také Obr. 33 vpravo), konstruované ze spodní části (2) a přítlačného víka (1). Ve smykové cele je umístěn měřený vzorek (3). Nastavitelnou normálovou silou N působíme na vzorek přes přítlačné víko, které je znehybněné pomocí fixačních tyčí (5). Rotační pohyb spodní části smykové cely je zajištěn rotorem o konstantní rychlosti rotace ω ve směru naznačeném na Obr. 31. V důsledku posuvu mezi vzorkem a víkem vzniká smyková síla, která je v časových intervalech zaznamenávána prostřednictvím příčnicku (4) i fixačních tyčí (5) a je přenášena jako síla F_1 a F_2 k siloměřům. Smykové napětí je poté vyhodnoceno z hodnoty kroutícího momentu [55-56].



Obr. 31: Princip rotačního smykového stroje [55].



Obr. 32: Průběh smykové zkoušky na rotačním smykovém stroji a stanovení mezní křivky [56].

Průběh samotné zkoušky (Obr. 32) se skládá z předsmyku, neboli konsolidace partikulární látky a druhým krokem je samotné měření smykové síly (smyku). V předsmykové části křivky je na vzorek vyvíjeno první smykové napětí. Křivka má lineární průběh a tuto oblast od počátku můžeme popsat jako elastickou deformaci. Následuje tzv. zhuštění (nelineární průběh křivky) až do stavu konstantního působení síly, kdy je dosaženo ve vzorku stavu ustáleného toku. Následuje přerušení silového působení na smykovou celu. Dalším krokem je samotný smyk. V důsledku obnovy rotačního pohybu na smykovou celu dochází opět k nárůstu smykové síly až do maxima. Pokračuje rychlý pokles měřené smykové síly spojený s plastickou deformací částic materiálu. Hodnota smykové síly odpovídající maximu smyku je po přepočtu na smykové napětí spolu s hodnotou použitého normálového napětí vynesena jako smykový bod mezní tokové křivky [55-56, 58-59].



Obr. 33: Schulzův rotační smykový stroj RST-XS [134-135].

Schulzův smykový stroj nám podá informaci nejen o tokovosti, ale je schopen vyhodnotit další veličiny jako *vnitřní úhel tření vzorku*, *objemovou hmotnost*, *čas konsolidace*, nebo *tření mezi materiálem a stěnou* [59].

Experimentální měření sypných vlastností kaolinu bylo realizováno na Schulzově rotačním smykovém stroji RST-XS (Obr. 33) pro nemodifikovaný i plazmou modifikovaný kaolin při pokojové teplotě 24°C a vlhkosti kaolinu 0,27 hm. %. Vždy stejné množství kaolinu bylo vloženo do spodní části smykové cely. Povrch byl lehce upěchován a zarovnán stěrkou. Cela byla poté přikryta víčkem a víčko zafixováno. Při samotném měření tedy rotuje pouze spodní část cely. Při experimentu bylo aplikováno normálové napětí σ_1 : 8,6; 13; 22; 33 a 43,5 kPa. (viz Tab. 11). Smykové body mezní tokové křivky byly určeny z grafu závislosti normálového a smykového napětí s využitím konstrukce Mohrových kružnic, jejichž teoretický základ byl diskutován v kapitolách 2.4.5 a 2.4.6. Ve stejném grafu je zaznamenán i bod předsmyku [134]. Mohrova kružnice je tečná k dané mezní přímce a prochází počátkem souřadného systému. Bod dotyku kružnice a přímky se označuje jako *stykové napětí* σ_{tan} . Jako platné smykové body jsou považovány jen ty, které leží nad σ_{tan} . Průsečík této kružnice a osy σ dává hodnotu σ_c (v anglické literatuře *unconfined yield strength*), která charakterizuje tlakovou pevnost. Mohrova kružnice procházející bodem předsmyku, která se současně dotýká mezní křivky kluzu, bývá v literatuře označována jako mezní Mohrova kružnice pro ustálený stav toku [138]. Její průsečíky s osou σ udávají hlavní normálová napětí σ_1 a σ_2 . Další veličinou vyhodnocenou při měření je *úhel vnitřního tření* φ_i (*angle of internal friction*). Je to úhel, který svírá mezní křivka kluzu s osou σ . *Efektivní úhel vnitřního tření* φ_e (*effective angle of internal friction*) je vymezen *efektivní tokovou křivkou* (*effective yield locus*) procházející počátkem a osou σ . φ_e udává poměr menšího hlavního napětí σ_2 k většímu hlavnímu napětí σ_1 v ustáleném stavu toku. *Soudržnost* τ_c (*cohesion*) a *pevnost v tahu* σ_t (*tensile strength*) jsou další veličiny, které lze určit z mezní křivky kluzu (viz. Graf 7) [56-57, 136-137].

Vyhodnocena byla také tokovost ff_c , neboli sypnost. Vyšší hodnota tokovosti znamená, že je materiál více tekoucí. V teoretické části (kapitola 2.4.7) jsou znázorněny klasifikace křivek pro různé sypnosti materiálů.

Výsledky měření jsou shrnuty v Tab. 11, kde σ_1 je konsolidační normálové napětí, ff_c značí tokovost, σ_c je tlaková pevnost, ρ_b je objemová hmotnost, φ_e je efektivní úhel vnitřního tření a φ_i je úhel vnitřního tření. Naměřená data v plném rozsahu včetně grafického vyjádření sypných charakteristik pomocí Mohrových kružnic pro plazmou nemodifikovaný, i plazmou modifikovaný kaolin v rozsahu 10-30min. je evidován v příloze P VII 16.7.

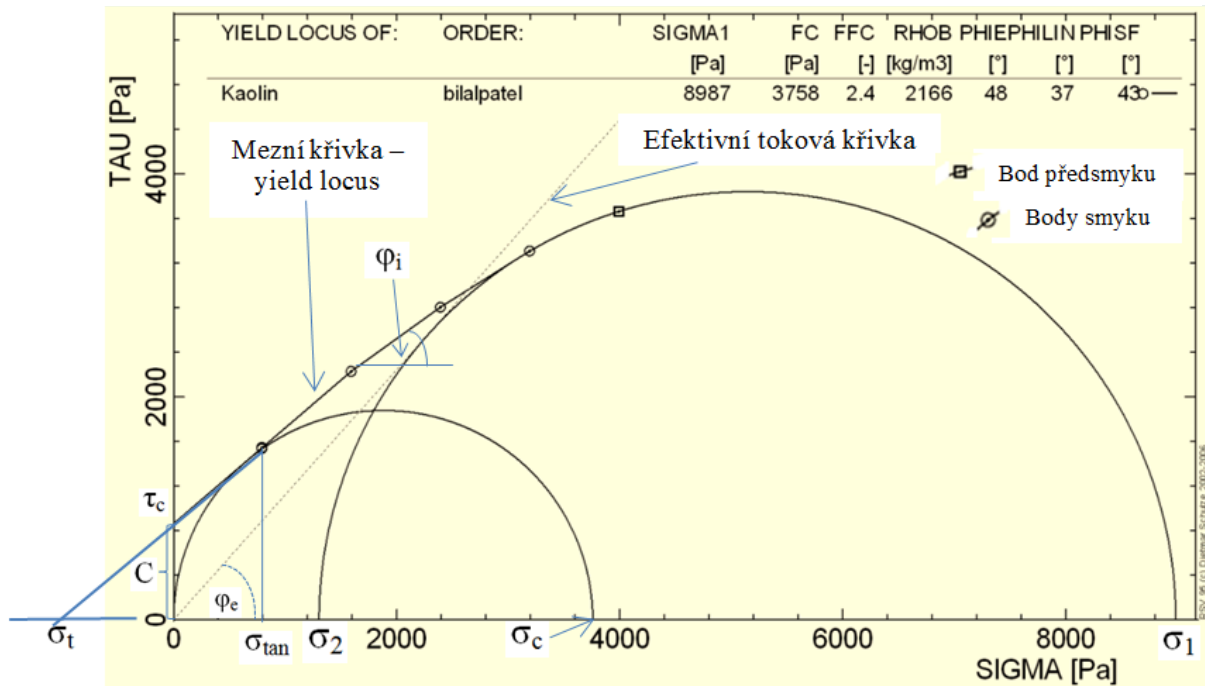
Tab. 11: Výsledky měření tokových vlastností partikulárního kaolinu pomocí Schulzova rotačního smykového stroje.

č.	σ_1 (kPa)	ff_c	σ_c (kPa)	ρ_b (kg/m ³)	φ_e (°)	φ_i (°)
Plazmovací cyklus: 0 min.						
1	8,987	2,39	0,864	2166	48,3	36,9
2	13,297	2,43	1,260	2322	47,7	36,5
3	22,705	2,51	2,031	2533	48	37,3
4	33,656	2,63	2,904	2576	47,1	37,0
5	44,478	2,85	3,562	2752	45,9	36,6
Plazmovací cyklus: 10 min.						
1	8,626	2,99	0,688	2141	44,3	35,4
2	13,336	2,82	1,087	2257	46,1	36,7
3	21,733	2,78	1,819	2523	45,6	35,9
4	32,638	3,06	2,522	2502	44,7	36,1
5	43,664	2,93	3,493	2693	44,8	35,8
Plazmovací cyklus: 20 min.						
1	8,684	3,12	0,672	2018	43,6	35,1
2	12,943	2,76	1,104	2256	45,4	35,6
3	22,277	2,92	1,767	2325	45,7	36,7
4	32,776	3,46	2,229	2437	43,5	36,0
5	43,679	3,07	3,289	2627	44,9	36,3
Plazmovací cyklus: 30 min.						
1	8,686	3,19	0,648	2058	43,9	35,6
2	13,247	2,8	1,085	2267	46,2	36,8
3	22,253	2,81	1,819	2480	46,2	36,8
4	33,013	3,36	2,318	2526	44,1	36,4
5	43,532	3,29	3,058	2619	44,4	36,6

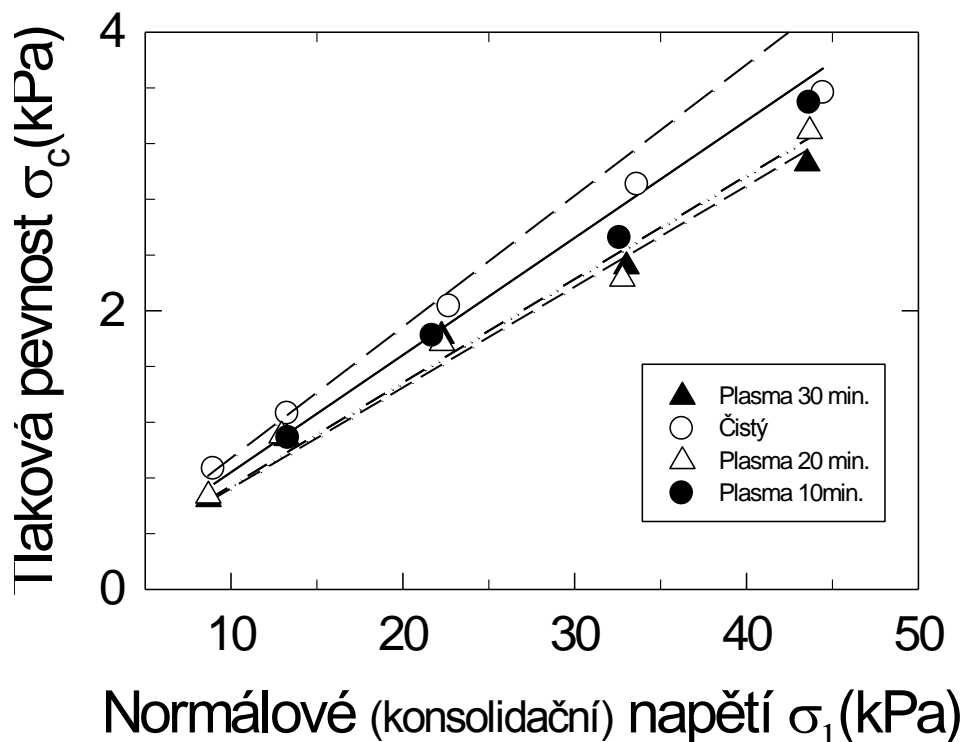
Z dosažených výsledků shrnutých v Tab. 11 je patrný vliv plazmatické úpravy kaolinu na jeho tokové vlastnosti. Kaolin bez modifikace vykazuje nižší hodnotu tokovosti ff_c . Naopak se zvyšujícím se časem plazmatické modifikace tokovost vzrůstá a povaha vzorku se posouvá z oblasti velmi kohezní do oblasti tokovosti kohezní (soudržné). Smykové vlastnosti (Graf 8) pro zkoumané vzorky popsány pomocí závislosti normálového napětí a tlakové pevnosti vykazují lineární průběh v celém rozsahu předdefinovaného konsolidačního napětí.

Zvyšující se hodnota konsolidačního napětí σ_1 zapříčiňuje vyšší objemovou hmotnost vzorku. Efektivní úhel vnitřního tření φ_e nemedifikovaného kaolinu měl sestupnou tendenci při narůstajícím konsolidačním napětím, zatímco u plazmaticky modifikovaného kaolinu naopak vzrostl.

Graf 7: Základní charakteristika nemodifikovaného kaolinu získaná pomocí Mohrovy kružnice při měření na rotačním smykovém stroji pro konsolidační napětí 8,6 kPa.

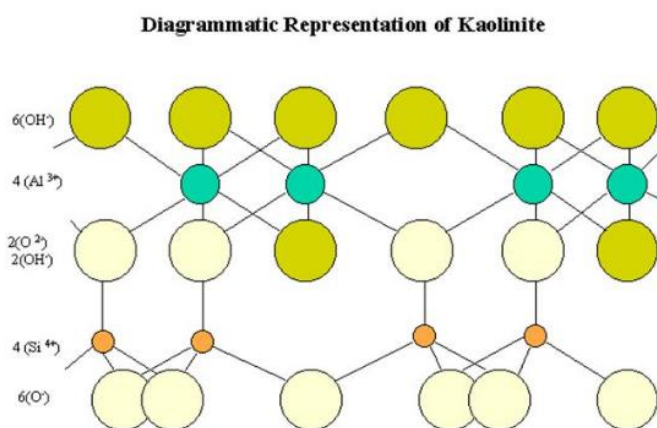
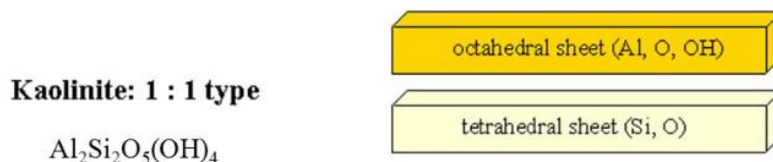


Graf 8: Toková křivka kaolinu nemodifikovaného a modifikovaného plazmatickým výbojem 10, 20 a 30 min.



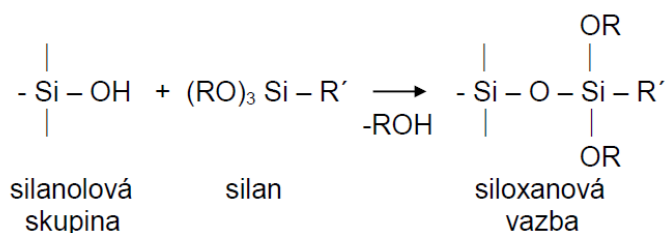
6.4 Interkalace

Interkalačním procesem bylo usilováno o co nejlepší úroveň exfoliace (viz. kapitola 2.3), tedy ke zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými vrstvami plniva a tedy snadnějšímu zapracování molekul polymeru mezi ně. Obecně problematické je míchání polymeru nepolární povahy (PE) s hydrofilní povahou povrchu kaolinu. Proto se využívá organických sloučenin, jako interkalačních činidel, protože mají afinitu jak k polárnímu minerálu, tak k nepolárnímu polymeru. Obsahují tedy jak hydrofilní skupinu, tak hydrofobní část zajišťující kompatibilitu s polymerem [36].



Obr. 34: Struktura kaolinitu [128].

Silany, jako skupina interkalačních činidel jsou organokřemičité sloučeniny typu $R\text{-SiX}_3$, kde R je organická kompatibilizační skupina vázaná hydrolyticky stabilní vazbou na atom křemíku a X reprezentuje hydrolyzovatelnou skupinu, která se hydrolyzou konvertuje na silanolové skupiny [36]. Povrch kaolinu je pokryt reaktivními silanolovými Si-OH skupinami (Obr. 34) které jsou schopné chemické reakce s trialkoxysilyl skupinami silanu – interakčního činidla, za vzniku siloxanových vazeb Si-O-Si .



Obr. 35: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem. $R = \text{-C}_2\text{H}_5$, nebo -CH_3 . $R' =$ skupina schopná reakce [11].

Modifikací povrchu plniva organosilany vede k jeho hydrofobizaci a tím k lepší interakci s polymerní matricí.

V našem případě nám poslouží (3-aminopropyl)triethoxysilane (Sigma Aldrich, USA). Kaolin s přidavkem 3 hmotnostních procent interkalačního činidla v roztoku vody a etanolu v poměru 1:1 byla míchána po dobu 180min. při pokojové teplotě 24°C a následně sušena.

6.5 Příprava kompozitu na vstřikovacím stroji

Zkušební vzorky byly vstřikovány na vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 170 U 150.

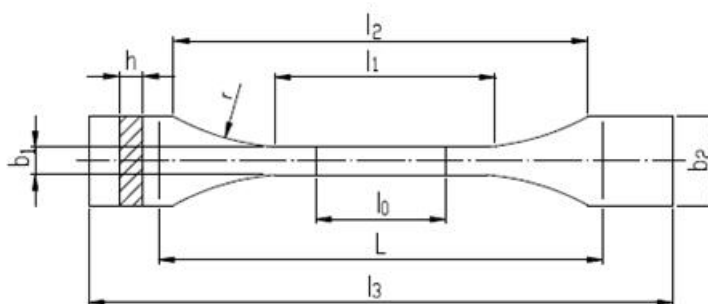


Obr. 36 : Arburg Allrounder 170 U 150: Max. objem materiálu: 10,5 cm³; průměr šneku: 15 mm; uzavírací síla: 150 kN.

Bylo využito dvou běžně dostupných PE matric: vysoko-hustotní HDPE TIPELIN 6300B (Tiszai Vegyi Kombinat, Hungary) a nízko-hustotní LLDPE LITEN (Unipetrol PND 33-300, Czech Republic). Vstřikovací dávka se vždy skládala ze 100g polymeru a kaolinu, který byl přidáván v poměru 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 25 hmotnostních procent. Byly použity 4 modifikace plniva: čistý, modifikovaný plazmou (10min.), interkalovaný pomocí organického činidla a plazmou ošetřený interkalát. Homogenizovaná směs polymeru a plniva byla vstřikována při optimalizovaných procesních parametrech (Tab. 12, rozšířená varianta nastavení stroje v příloze PII 16.2 a PIII 16.3) na standartizované zkušební tělesa podle normy ČSN EN ISO 294-1, ČSN ISO 293 (Obr. 37).

Tab. 12: Procesní parametry při vstřikování PE.

	HDPE	LLDPE
teplota (°C)	160-180	200-230
rychlost vstřikování (mm/s)	50	40
tlak (bar)	1000	1200
čas chlazení (s)	15	15



Obr. 37: Testovací tělesa (dogbones) pro tahové zkoušky.

6.5.1 Měření pevnostního chování tahovými zkouškami

Získaná zkušební tělesa byla dále podrobena zkouškám pevnosti. Pevnostní chování kompozitních těles bylo měřeno pomocí tahové zkoušky na univerzálním testovacím stroji značky Zwick 1456 (Germany) (Obr. 38) při pokojové teplotě. Aplikovány byly deformační rychlosti 50 mm/min., resp. 200mm/min. Jedná se tedy o statickou jednoosou zkoušku založenou na krátkodobém namáhání zkušebního tělesa definovaným zatížením, až do lomu. Výsledkem takové zkoušky je tzv. pracovní diagram, tedy přímka závislosti deformace na napětí [87].

Měření na trhacím stroji probíhalo opakovaně pro každou sérii vzorků různého naplnění pět krát a to pro plazmou nemodifikovaný kaolin, plazmou ošetřený a interkalovaný. Po spuštění zkoušky byl na vzorek automaticky připojen extenzometr pro přesné stanovení Youngova modulu pružnosti. Extenzometr zaznamenává prodloužení v závislosti na napětí na vzdálenosti 20mm, nikoliv po celé délce vzorku. Zkouška probíhala do úplného přetržení zkušebního vzorku. Zkouškou byla sledována mez pevnosti v tahu, definovaná jako smluvní napětí, odpovídající největšímu zatížení F_{max} (MPa), které předchází porušení zkušebního tělesa. Další sledovanou veličinou bylo prodloužení při přetržení ε (%), popisující tažnost a modul pružnosti v tahu E (MPa).



Obr. 38: Univerzální testovací zařízení Zwick 1456, určené pro statické i dynamické (nizkocyklové) zkoušky.

Tab. 13: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro HDPE s nemodifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	F_{max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0	30.50±0.17	24.00±0.34	1523.00±2.54	33.10±0.10	17.13±0.27	1635.00±2.00
2.5	30.97±0.26	23.00±0.44	1799.33±1.08	33.73±0.16	16.33±0.29	1789.33±2.14
5	31.10±0.17	18.55±0.27	1902.50±2.89	33.78±0.21	13.28±0.30	1862.50±1.79
7.5	31.13±0.33	19.27±0.69	1957.67±2.77	33.47±0.33	12.30±0.29	1863.33±2.74
10	31.15±0.21	16.43±0.32	1987.50±1.58	33.08±0.27	10.50±0.44	1897.50±1.63
15	30.99±0.20	11.98±0.37	2027.50±2.39	33.00±0.34	8.00±0.33	1922.50±2.30
25	30.67±0.31	8.43±0.53	2043.33±3.29	31.77±0.38	6.73±0.43	1900.66±2.05

Tab. 14: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro HDPE s plazmaticky modifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0	30.50±0.17	24.00±0.34	1523.00±2.54	33.10±0.10	17.13±0.27	1635.00±2.00
2.5	31.00±0.08	22.80±0.35	1630.67±0.98	33.50±0.25	15.33±0.57	1673.33±2.42
5	30.95±0.19	17.55±0.39	1696.67±2.33	33.47±0.49	12.07±0.48	1696.67±2.26
7.5	30.70±0.10	17.33±0.46	1770.00±2.40	33.03±0.28	11.33±0.28	1730.00±2.76
10	30.30±0.27	13.75±0.50	1785.00±2.03	32.35±0.20	9.93±0.34	1775.00±2.04
15	30.18±0.19	10.50±0.45	1907.50±2.56	31.83±0.31	7.63±0.41	1695.33±1.29
25	29.67±0.41	7.83±0.78	1997.67±2.63	31.67±0.34	7.80±0.42	1680.00±2.42

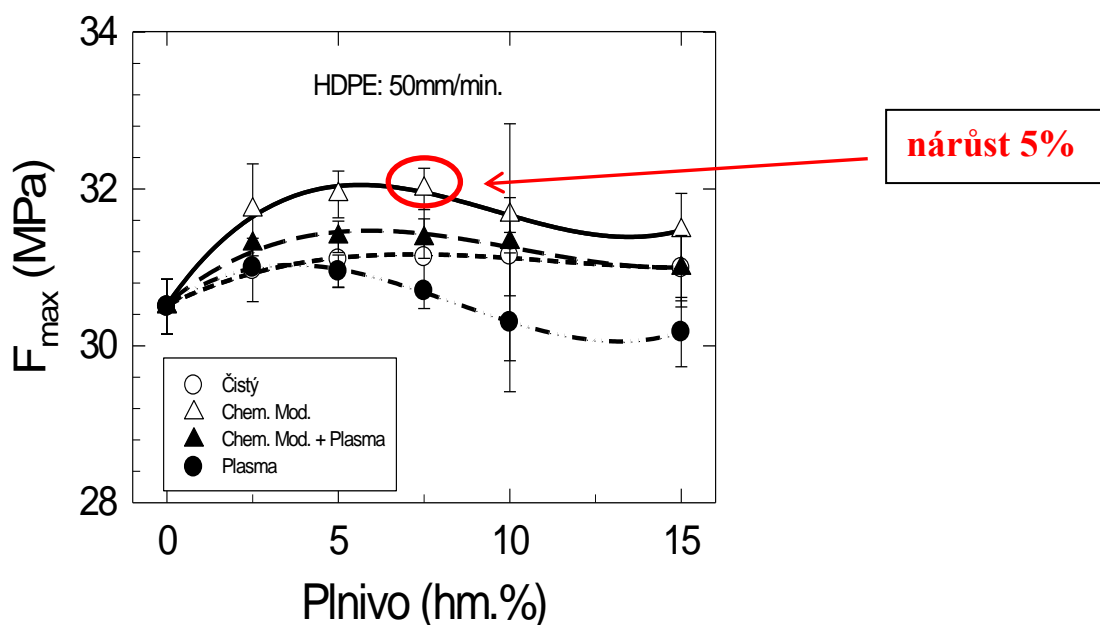
Tab. 15: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro HDPE s modifikovaným plnivem pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0	30.50±0.35	24.00±0.14	1523.00±2.54	33.10±0.10	17.13±0.27	1635.00±2.00
2.5	31.73±0.58	21.67±0.25	1843.67±2.71	33.93±0.26	16.43±0.53	1767.33±1.81
5	31.93±0.29	21.27±0.19	1923.67±2.33	34.03±0.19	14.40±0.30	1845.33±1.91
7.5	32.00±0.26	17.33±0.06	1960.00±1.70	33.83±0.31	14.39±0.37	1886.67±1.60
10	31.67±0.22	17.40±0.10	1990.00±2.10	33.33±0.22	13.30±0.51	1943.33±2.26
15	31.47±0.09	15.03±0.15	2006.50±1.93	33.32±0.23	13.07±0.61	1965.00±1.29

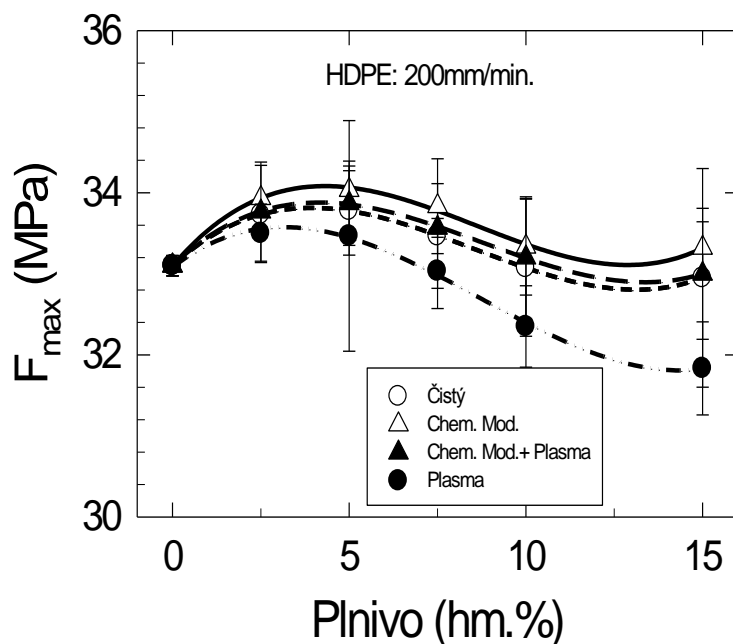
Tab. 16: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro HDPE s modifikovaným plnivem plazmou a pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)
0	30.50±0.35	24.00±0.14	1523.00±2.54	33.10±0.10	17.13±0.27	1635.00±2.00
2.5	31.30±0.08	21.80±0.39	1851.67±1.18	33.77±0.31	15.30±0.17	1735.03±1.42
5	31.39±0.18	19.77±0.64	1881.67±2.53	33.87±0.29	14.21±0.32	1744.64±2.27
7.5	31.37±0.20	18.93±0.19	1870.00±2.58	33.56±0.14	13.13±0.36	1793.03±2.78
10	31.32±0.50	16.90±0.44	1933.33±1.86	33.20±0.35	12.70±0.42	1842.00±1.96
15	30.99±0.26	11.70±0.29	2026.50±1.80	33.00±0.37	11.59±0.35	1950.10±1.53

Graf 9: Grafická závislost použitého hmotnostního procenta plniva a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{\max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 50mm/min.



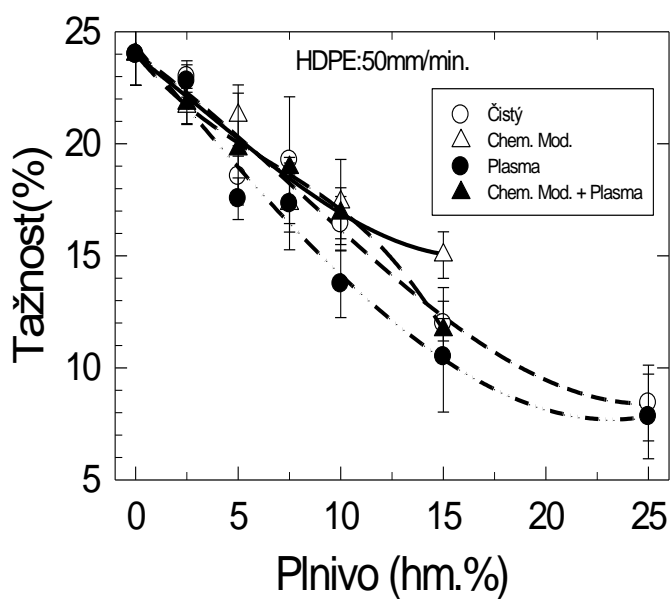
Graf 10: Grafická závislost použitého hmotnostního procenta plniva a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 200mm/min.



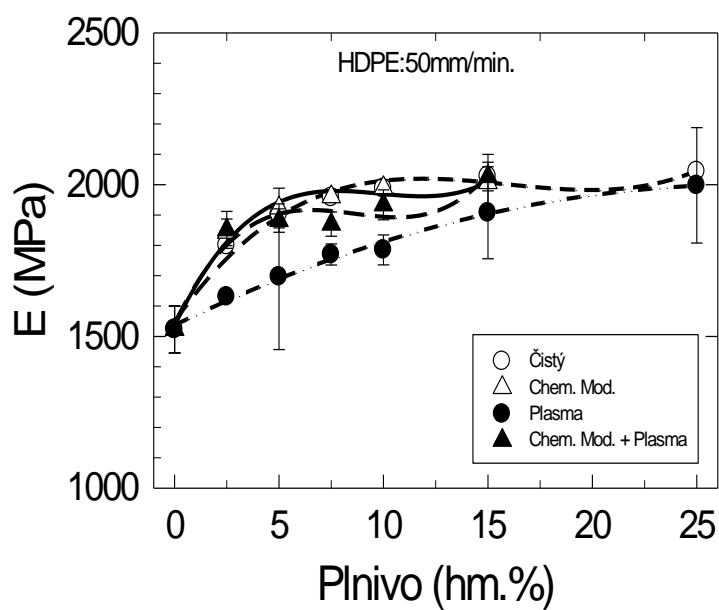
Výsledky měření tahové zkoušky pro modifikované i nemodifikované plnivo jsou sumarizovány v Tab. 13- Tab. 20. Je zde patrný nárůst pevnosti kompozitních zkušebních těles zejména v rozsahu 2,5- 7,5 hmotnostních procent plniva pro obě testovací deformační rychlosti. Tento fakt platí pro obě polymerní matrice a všechny typy aplikovaných modifikací plniva. Graf 9 popisuje evidentní nárůst v pevnosti, dosahující 5% pro plnivo modifikované siloxanovým činidlem (popsáno v kapitole 6.4). Podobný trend vykazuje rovněž průběh při deformační rychlosti 200mm/min. Zcela obdobný průběh vykazuje polymerní matrice LLDPE, jejíž grafické závislosti jsou uvedeny v příloze P IV 16.4. Překvapivý je výsledek zkoušky pro plniva modifikovaná pouze pomocí plazmatického výboje, kde zvýšení pevnostního chování má jen nepatrných charakter oproti čistému polymeru bez použití plniva (Graf 9, Graf 10).

Míra naplnění kompozitu plnivem se odráží v jeho tuhosti a tažnosti. Vyšší tuhost kompozitu je reflektována strmým poklesem tažnosti (Graf 11). Podobný průběh byl pozorován rovněž u deformační rychlosti 200mm/min. S použitím polymerní matrice LLDPE dochází také k poklesu tažnosti pro obě deformační rychlosti, jak dokládá příloha P V 16.5. Tuhost kompozitu závisí jak na materiálu, tak na samotné geometrii a je přímo spojitá s modulem pružnosti. Modul pružnosti se naopak při zvyšujícím se stupni naplnění zvyšuje, jak dokládá Graf 12. Pro ostatní deformační rychlosti jsou získané moduly pružnosti zaznamenány v příloze P VI 16.6. Tento průběh byl pozorován pro obě polymerní matrice.

Graf 11: Grafická závislost tažnosti na míře plnění kompozitu pro deformační rychlost 50mm/min.



Graf 12: Závislost modulu pružnosti E na míře naplnění kompozitu HDPE+ kaolin pro deformační rychlost 50mm/min.



Tab. 17: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro LLDPE s nemodifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0	28.98±0.09	33.90±0.30	1382.50±1.63	30.91±0.24	28.80±0.30	1442.50±1.31
2.5	29.15±0.17	32.83±0.42	1564.33±2.63	31.20±0.17	25.27±0.47	1508.33±1.42
5	29.25±0.23	28.50±0.42	1572.00±5.05	31.68±0.21	22.40±0.43	1605.00±2.97
7.5	29.53±0.14	26.73±0.33	1625.11±1.86	31.57±0.10	22.13±0.40	1599.33±1.48
10	29.42±0.20	24.05±0.62	1707.08±2.62	31.63±0.15	18.33±0.34	1582.50±2.67
15	29.20±0.19	20.70±0.50	1715.19±1.83	31.35±0.21	15.50±0.47	1685.00±2.97
25	28.90±0.30	19.30±0.25	1736.67±1.39	30.77±0.20	12.12±0.38	1856.67±2.63

Tab. 18: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro LLDPE s plazmaticky modifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0	28.98±0.09	33.90±0.30	1382.50±1.63	30.91±0.24	28.80±0.30	1442.50±1.31
2.5	29.00±0.13	31.01±0.24	1469.67±1.69	31.13±0.16	23.83±0.38	1442.33±2.21
5	29.20±0.22	27.30±0.65	1517.67±2.62	31.42±0.21	21.73±0.40	1512.67±2.95
7.5	29.33±0.19	26.20±0.24	1568.33±3.08	31.27±0.26	19.33±0.54	1580.33±2.68
10	29.12±0.19	23.97±0.86	1601.33±4.46	31.03±0.22	17.10±0.73	1569.33±2.85
15	28.95±0.18	21.03±0.55	1765.00±2.49	30.97±0.34	13.97±0.47	1638.67±4.11
25	28.33±0.31	14.43±0.79	1773.33±3.55	30.63±0.28	9.73±0.54	1806.67±3.54

Tab. 19: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro LLDPE s modifikovaným plnivem pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)
0	28.98±0.09	31.75±0.30	1382.50±1.63	30.91±0.24	28.80±0.30	1442.50±1.31
2.5	29.43±0.19	33.23±0.31	1652.67±0.88	31.52±0.17	27.13±0.49	1600.63±3.27
5	29.67±0.28	30.43±0.42	1714.00±1.74	31.72±0.21	25.00±0.32	1682.64±1.15
7.5	29.76±0.28	28.80±0.55	1783.67±1.60	31.86±0.28	21.63±0.87	1725.67±2.33
10	29.54±0.10	27.00±0.65	1841.67±2.06	31.45±0.27	20.60±0.57	1767.00±1.71
15	29.07±0.20	24.90±0.55	1804.66±2.16	30.93±0.23	16.43±0.49	1761.10±1.59

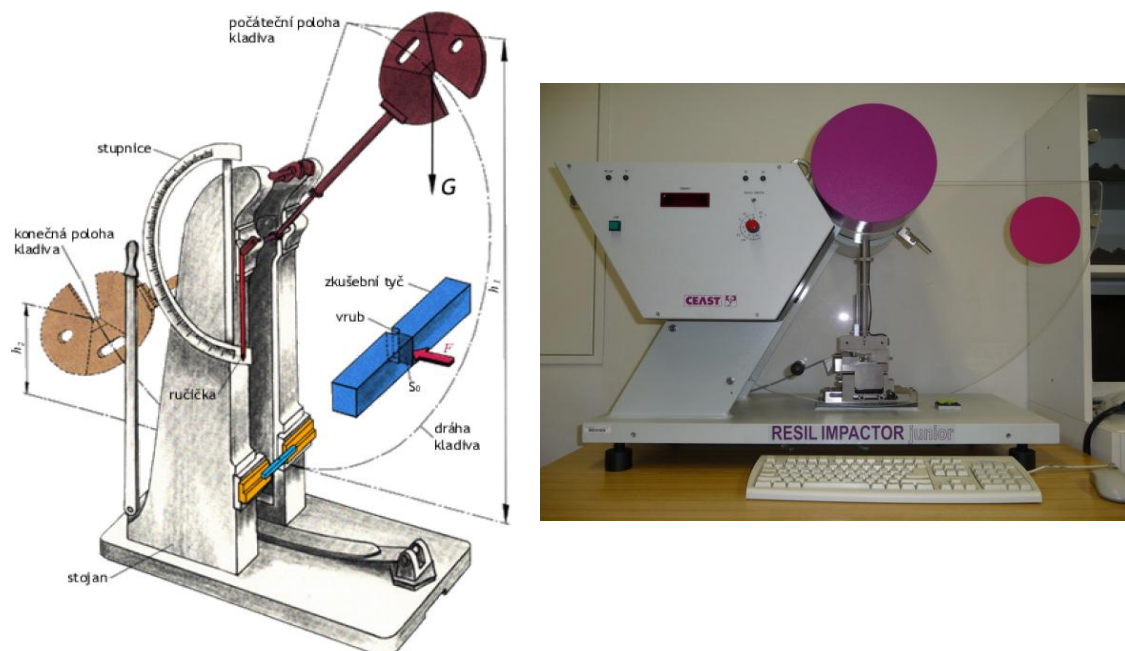
Tab. 20: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhačím stroji pro LLDPE s modifikovaným plnivem plazmou a pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..

Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)	F_{\max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)
0	28.98±0.09	31.75±0.30	1382.50±1.63	30.91±0.24	28.80±0.30	1442.50±1.31
2.5	29.12±0.20	30.20±0.51	1600.67±2.73	31.47±0.24	24.40±0.49	1588.75±1.62
5	29.23±0.26	28.37±0.44	1645.00±2.45	31.53±0.19	23.63±0.62	1624.33±2.89
7.5	29.70±0.17	28.03±0.71	1705.83±1.88	31.66±0.09	21.17±0.65	1646.67±1.46
10	29.33±0.26	26.53±0.91	1710.67±2.56	31.33±0.27	18.42±0.69	1728.33±1.21
15	29.27±0.18	21.77±0.37	1742.66±0.96	31.16±0.26	15.01±0.70	1763.30±1.81

6.5.2 Zkouška houževnatosti

Teoretický rámec této zkoušky metodou Charpy byl popsán v kapitole 2.5.5. Samotná zkouška probíhá pomocí těžkého kladiva (viz. Obr. 39), které je otočné kolem osy. Počáteční poloha kladiva je v zaaretovaném statickém stavu. Připravené zkušební těleso o rozměrech 5×3×58 mm je opatřeno vrubem tvaru V o velikosti 2 mm je umístěno na podpěrách tak, aby vrub byl na opačné straně nežli dopadající kladivo. Uvolněním kladiva z počáteční polohy vykoná kladivo pohyb po kruhové dráze, kde ve spodní části dráhy narazí na zkušební těleso, které přerazí. Pokračující pohyb kladiva po přeražení vzorku je zaznamenáván na stupnici, na které je možno odečítat absorbovanou energii W (spotřebovaná

práce). Hodnota vrubové houževnatosti R je pak dána poměrem energie spotřebované k přeražení tyče a plochy průřezu opatřené vrubem. Průměrná hodnota byla stanovena z pěti měření pro každou sérii při teplotě 24°C. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 21 a Tab. 22.

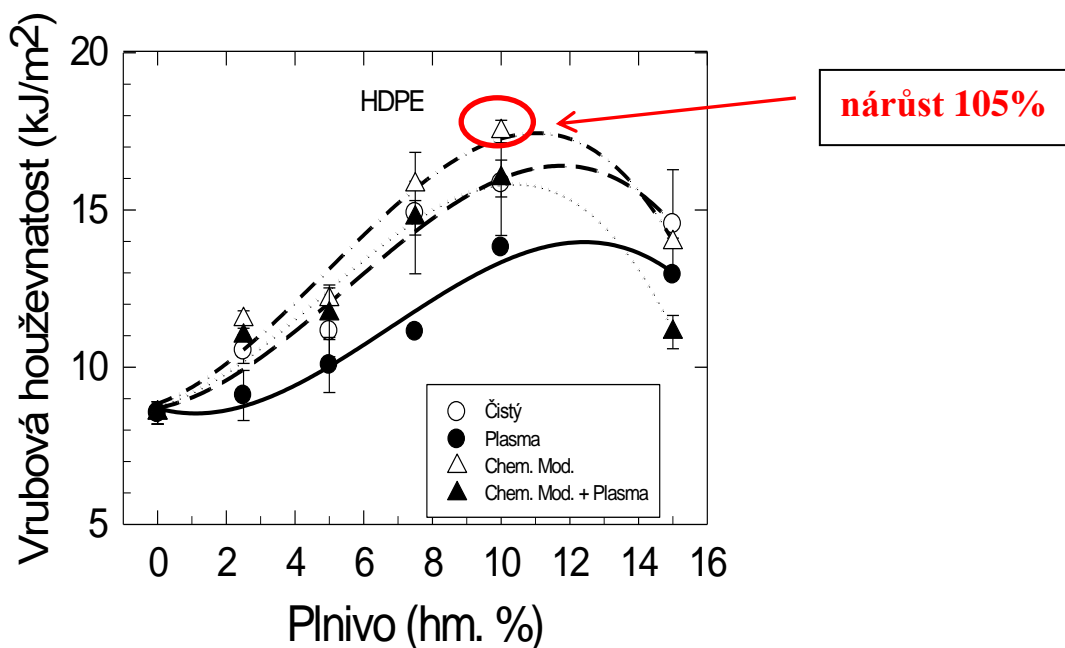


Obr. 39: Schéma zkoušky houževnatosti metodou Charpy [127]; vpravo - CEAST Resil Impactor Junior; zkouška vrubové houževnatosti metodou Charpy.

Tab. 21: Vrubová houževnatost kompozitu HDPE + modifikovaného plniva kaolinu.

Plnění (%)	Vrubová houževnatost (kJ/m ²)			
	HDPE			Chem. Mod. + plasma
	Čistý	Plasma	Chem. Mod.	
0	8.55±0.36	8.55±0.36	8.55±0.36	8.55±0.36
2.5	10.53±0.41	9.10±0.80	11.52±0.28	10.99±0.04
5	11.15±0.81	10.07±0.88	12.15±0.46	11.70±0.82
7.5	14.90±1.92	11.13±0.17	15.80±0.11	14.75±0.55
10	15.85±1.66	13.81±0.33	17.50±0.36	16.00±0.59
15	14.55±1.73	12.94±0.01	13.96±0.14	11.11±0.53

Graf 13: Závislost vrubové houževnatosti na míře plnění kompozitu.

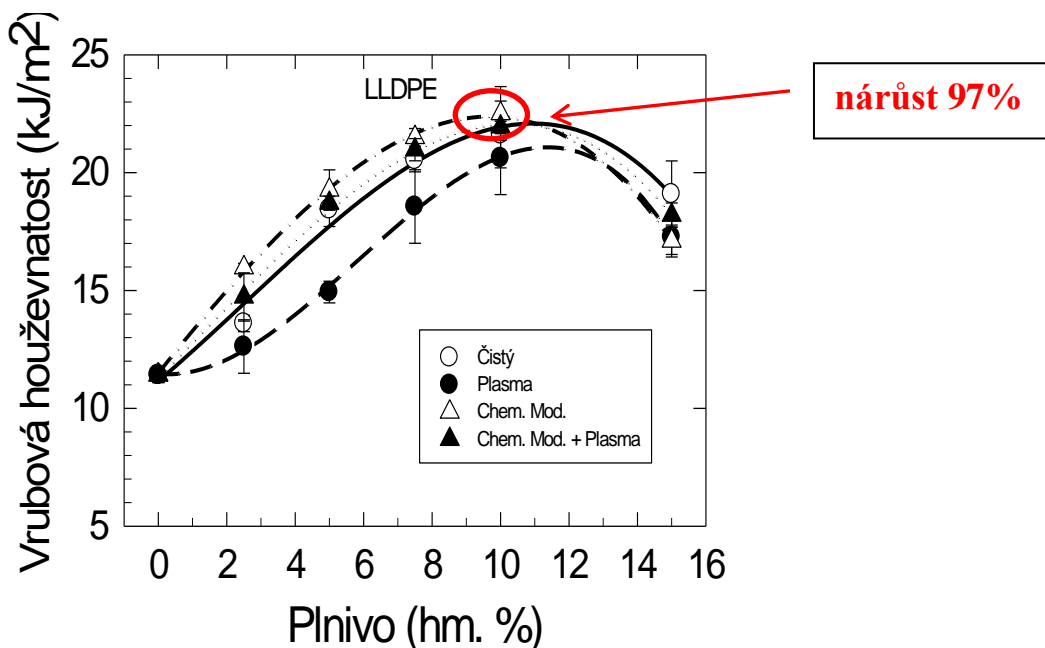


Graf 13 ukazuje, že hodnota vrubové houževnatosti narůstá s množstvím použitého plniva. Platí pro nemoifikované i všechna modifikovaná kaolinová plniva. Podobný trend byl pozorován i s použitím polymerní matrice LLDPE.

Tab. 22: Vrubová houževnatost kompozitu LLDPE + modifikovaného plniva kaolinu.

Plnění (%)	Vrubová houževnatost (kJ/m ²)			
	LLDPE			Chem. Mod. + plasma
	Čistý	Plasma	Chem. Mod.	
0	11.42±0.32	11.42±0.32	11.42±0.32	11.42±0.32
2.5	13.60±0.35	12.62±1.13	15.97±0.18	14.73±1.02
5	18.45±0.73	14.94±0.46	19.27±0.85	18.71±0.29
7.5	20.54±0.50	18.56±1.56	21.50±0.38	20.97±0.47
10	21.62±1.42	20.63±1.56	22.51±1.14	21.95±0.30
15	19.09±1.40	17.28±0.74	17.10±0.68	18.20±0.52

Graf 14: Závislost vrubové houževnatosti na míře plnění kompozitu.



6.5.3 Elektronová mikroskopie (SEM)

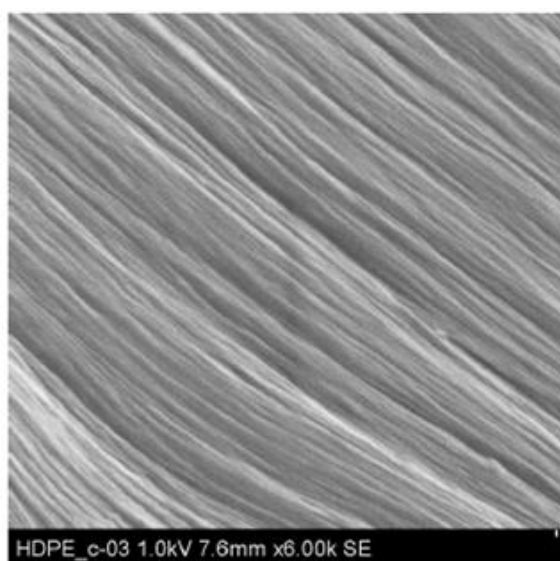
Skenovací elektronová mikroskopie je metoda založená na pozorování povrchů – podává informaci o povrchové struktuře zkoumaného materiálu. Principem je interakce svazku dopadajících elektronů se vzorkem ve vakuu. Dopadající svazek elektronů vyraží elektrony z atomových orbitalů sledovaného vzorku. Následně jsou tyto vyražené elektrony označovány jako sekundární elektrony a jejich detekcí je vytvářen signál zpracovatelný pomocí zobrazovacího systému [143].

Elektronovým mikroskopem byla sledována disperze plniva v matrici, která značně ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitu. Existují dva módy distribuce plniva:

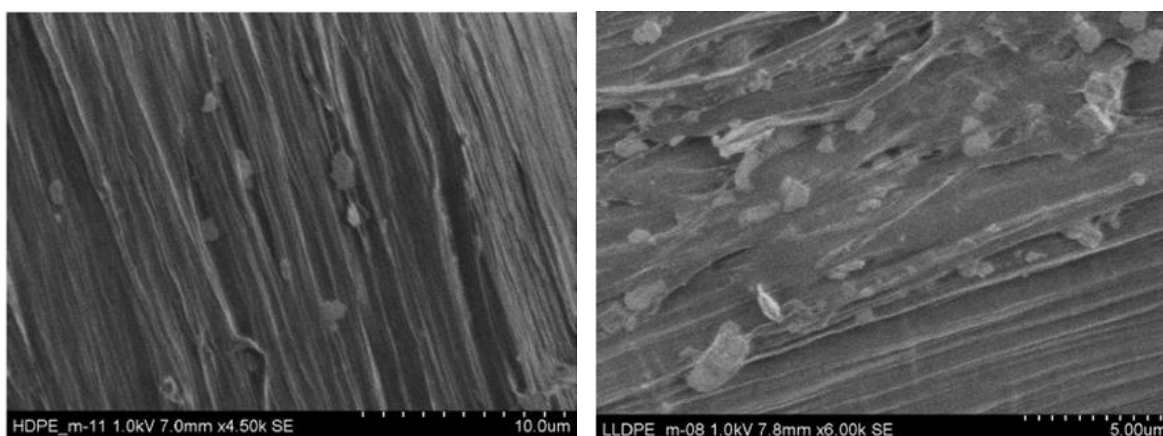
- 1, Plnivo je homogenně dispergováno – žádoucí jev, který omezí vznik koncentrátorů napětí - tím omezí vznik defektů a snížení houževnatosti.
- 2, Dochází k agregaci částic = shlukování a tím ke vzniku koncentrátorů napětí [130]. Deformační procesy částicových kompozitů jsou obecně vzhledem k jejich struktuře značně složité. U kompozitů polyolefin/ minerál převládají mikro-mechanické deformační procesy a značná plastická deformace. Při rázovém namáhání zkušebních těles dochází k deformaci houževnatým lomem. Působením napětí se na rozhraní polymeru a částice objevují dutiny, zvětšující svůj rozměr až do spojení s další dutinou až do stavu porušení materiálu. Tento stav je zachycen na snímku Obr. 41, kdy jsou kolem částic plniva evidentní dutiny.

Byly také pořízeny snímky lomových ploch povrchu vzorků po rázové zkoušce pořízeny pomocí zařízení Hitachi 6600 FEG (Japonsko) využívající k zobrazení povrchu sekundární, nebo zpětně odražené elektrony, které jsou detekovány na sondě a jsou přenášeny do počítače, kde se signál transformuje na obraz. Při měření bylo použito urychlovací napětí 1kV.

Obr. 40 dokumentuje lomovou plochu HDPE bez použití plniva. Obr. 41 zobrazuje lomovou plochu vzorku, kde byl použit modifikovaný kaolin (v hmotnostním podílu 7,5%) pomocí interkalačního činidla. Plnivo je zde homogenně dispergováno, agregace částic nebyla pozorována. Platí pro obě polymerní matrice.



Obr. 40: SEM snímek lomové plochy HDPE.



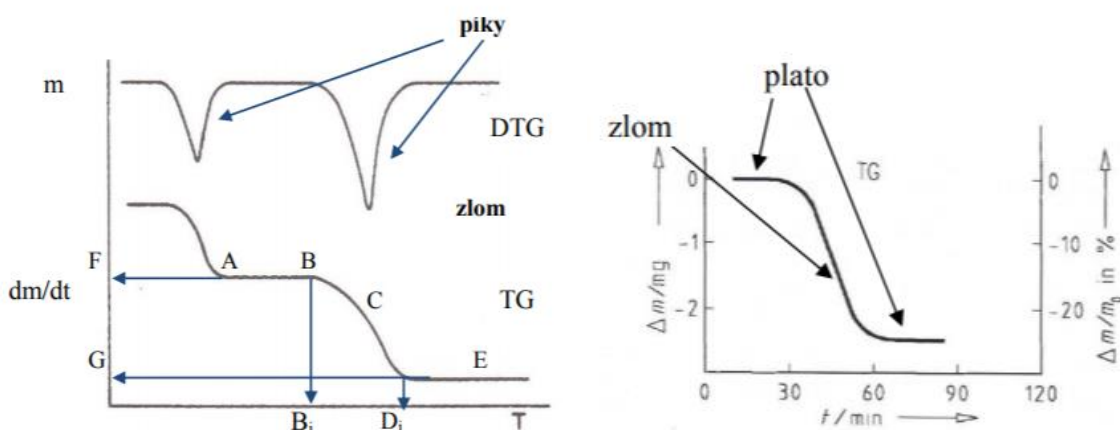
Obr. 41: SEM snímek lomové plochy kompozitu HDPE + kaolinu modifikovaného silanovým interkalačním činidlem (vlevo); LLDPE + kaolin modifikovaný silanovým interkalačním činidlem (vpravo).

6.5.4 Termogravimetrie (TG), Diferenční termická analýza (DTA)

Termogravimetrie a diferenční termická analýza patří mezi základní metody termické analýzy. Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků (pevných látek, minerálů, hornin). Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, vzácněji také změny objemové nebo rozměrové, vývoj nebo pohlcování plynů, změny elektrické vodivosti atd.

Diferenční termickou analýzou (DTA) jsou sledovány změny projevující se uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické či endotermické pochody). Tato metoda je schopná určovat děje spojené se změnou entalpie ΔH , jako jsou například tání, vypařování, sublimace atd. Při diferenční termické analýze (DTA) je principem měření a porovnávání (ΔT) teplot mezi dvěma vzorky: studovaným T_s a referenčním T_r , který je v měřeném intervalu inertní (nejčastěji oxid hlinitý a karbid křemíku).

U termogravimetrie je sledovanou veličinou změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě. Odvozenou metodou je derivační termogravimetrie (DTG), kde výsledná křivka uvádí rychlost hmotnostní změny na teplotě (čili TG záznam derivovaný podle času). Její využití je především v případech, kdy úbytky hmotnosti neposkytují zřetelnou změnu, je také vhodná k odlišení těsně po sobě jdoucích efektů [132].



Obr. 42: Obecný záznam termogravimetrického měření- termogravimetrická křivka. Porovnání křivek DTG a TG, na TG křivce je popsán zlom, BCD - schod, B-počátek schodu, C- inflexní bod, D- konec schodu, B_i je počáteční teplota, D_i je konečná teplota, B_iD_i reakční interval, FG - výška schodu, AB - přední základní čára, DE- zadní základní čára [132].

Oblast termické stability měřeného vzorku, kdy se nemění hmotnost bývá v literatuře nazvána plato. Zlomem bývá označován hmotnostní úbytek, nebo hmotnostní nárůst, čili oblast změny hmotnosti. (viz Obr. 42 vpravo).

Pro studium se často využívá kombinace obou nejpoužívanějších technik termické analýzy, tj. TG i DTA. Jedná se o tzv. simultánní TG-DTA, která pro analýzu vzorku výhodně využívá obě metody současně a umožňuje tak zkoumání více fyzikálních vlastností najednou během jediného měření [132].

V našem případě bylo měření prováděno pomocí DTG 60 značky Shimadzu, Japan. Měření probíhalo v atmosféře dusíku N_2 , při rychlosti unášení 50ml/min. v teplotním rozsahu 40-600°C s krokem 10°C/min.



Obr. 43: Shimadzu DTG 60 termogravimetr [133].

Principiálně měření probíhá tak, že je vzorek vložen do nosiče, který je zahříván (krok 10°C/min.) Termováhy pak zaznamenávají hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě. Měření bylo prováděno pro obě polymerní matrice s plnivem čistým (plnění 0-25%) i plazmovaným (10 min., plnění 0-25%). Výsledky jsou zaznamenány v Tab. 23- Tab. 24.

Tab. 23: Výsledky TG měření pro HDPE matrici. T_m – teplota tání ($^{\circ}\text{C}$), ΔH_m - entalpie (J/g), T_{exo} ($^{\circ}\text{C}$), - teplota exotermíno píku. X_c - stupeň krystalinity, stanoveného výpočtem.

Plnění (%)	TG DTG				
	Úbytek hm. (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_{exo} ($^{\circ}\text{C}$)	X_c (-)
HDPE/čistý					
0	100.0	131.5	-196.2	-	0.670
5	91.2	132.2	-180.0	258.3	0.614
10	97.7	132.0	-184.9	255.0	0.631
15	88.0	131.5	-171.2	241.3	0.584
25	86.7	132.0	-170.8	246.0	0.583
HDPE/plasma 10min					
5	95.7	132.0	-186.6	265.0	0.635
10	90.7	132.3	-177.5	247.3	0.644
15	87.0	131.6	-180.1	238.8	0.606
25	95.3	130.7	-186.1	264.7	0.615

Tab. 24: Výsledky termogravimetrického měření pro LLDPE matrici.

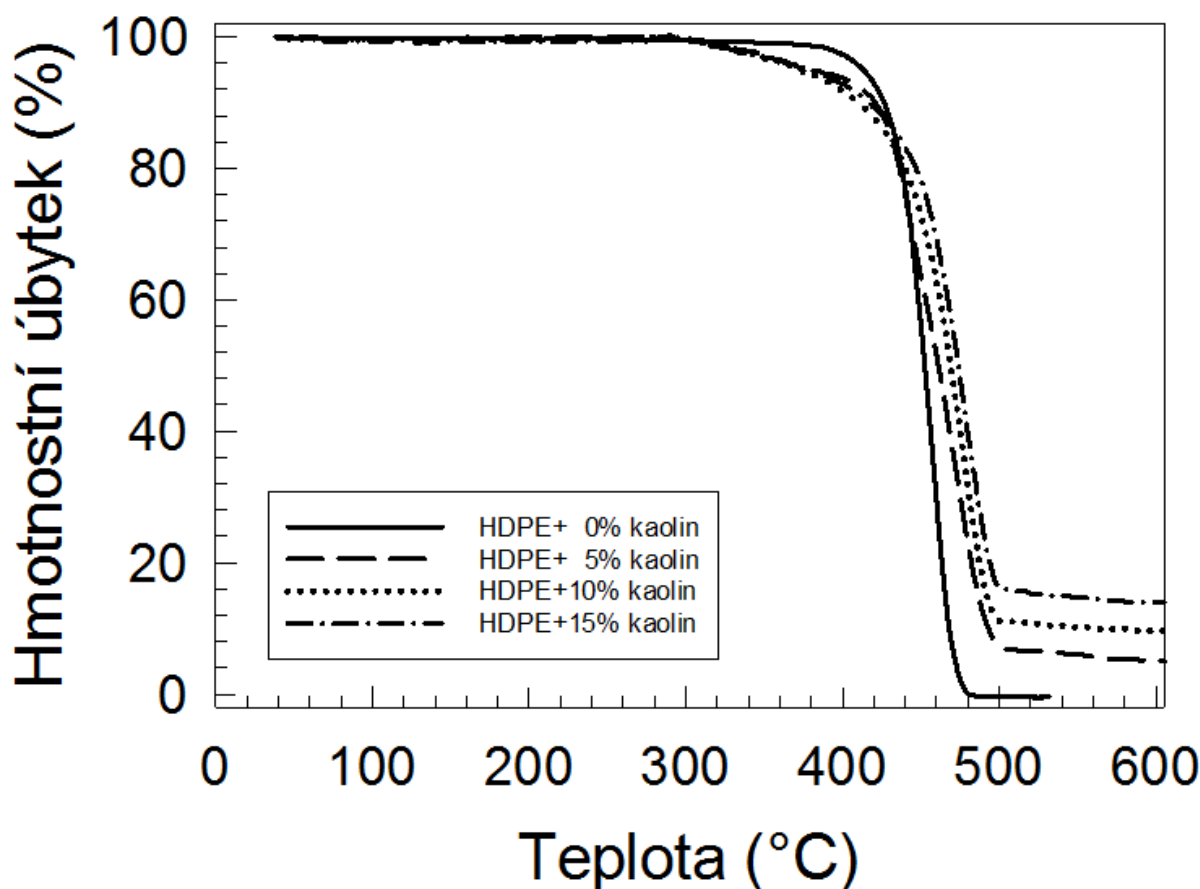
Plnění (%)	TG DTG				
	Úbytek hm. (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_{exo} ($^{\circ}\text{C}$)	X_c (-)
LLDPE/čistý					
0	100.0	130.5	-189.5	-	0.647
5	93.2	130.2	-194.4	241.0	0.663
10	84.7	130.2	-160.9	231.0	0.549
15	89.3	130.4	-161.8	242.1	0.552
25	84.6	130.0	-172.4	245.8	0.588
LLDPE/plasma 10min					
5	93.7	134.4	-181.2	248.7	0.555
10	84.8	133.4	-167.0	237.1	0.618
15	84.6	130.5	-159.1	251.2	0.570
25	89.6	130.2	-162.5	237.3	0.543

Ze získaných měření je patrný vliv míry naplnění kaolinu v polymerní matrici na tepelnou stálost a teplotní rozklad kompozitu. Se zvyšujícím se stupněm

naplnění klesá reakční teplo (entalpie ΔH_m = teplo (energie), které se spotřebuje, při provedení dané reakce při jejím jednotkovém rozsahu) doprovázené poklesem teploty tání i stupněm krystalinity.

Graf 15, který prezentuje získané termogravimetrické křivky HDPE a plazmaticky modifikovaného kaolinu o různém stupni naplnění jsou důkazem jednokrokového termického rozkladu. Křivka je v podstatě charakteristická třemi úseky. První a třetí úsek jsou úseky termické stability, kdy nedochází ke změnám hmotnosti. V první úsek je v oblasti teplot 40-300°C. Následuje úsek, kdy dochází k úbytku hmotnosti vlivem zvyšující se teploty – reakční interval 300°C-500°C, který je charakteristický pro spalování vzorku, a tedy souvisí s chemickou degradací struktury způsobenou ztrátou OH skupin v surovině. V literatuře je označován jako dehydroxylace [144]. Dehydroxylací vystoupí voda z oktaedrických vrstev, aniž by byla porušena jejich kontinuita a vrstvy tetraedru zůstanou zcela nezměněny, tento jev se nazývá topotaxe [145]. Sestupný schod na TG křivce pak ukazuje, že je tento proces doprovázen poklesem hmotnosti vzorku o 87 hmot % v případě objemového podílu kaolinu 15%.

Graf 15: Termogravimetrické křivky HDPE + modifikovaného kaolinu plazmou (10min) pro různý stupeň naplnění.



Ze získaných dat a srovnáním testovaných kompozitů lze konstatovat, že tepelná stabilita se oproti čistému HDPE polymeru zvýšila průměrně o 35°C.

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Anorganické plnivo, bylo podrobena studiem vlivu mikrovlnného nízkoteplotního plazmatu na smáčivost, respektive volnou povrchovou energii za účelem zlepšení mechanicko-fyzikálních či chemických vlastností. Jasným ukazatelem je pak zlepšená přilnavost a zvýšená hydrofobnost plniva, reflektovaná kontaktním úhlem smáčení. Jak je patrné z dosažených výsledků, kontaktní úhel smáčení vykazuje v nemodifikovaném stavu vyšší hodnotu, než ve stavu modifikovaném plazmatickým výbojem (10-30min.). Přehled je sepsán v Tab. 6. Výsledků bylo dosaženo pomocí Washburnovy metody vztlínání vybraných druhů kapalin mezi pórovité částice kaolinu. Tabulka sumarizuje konzistentní výsledky, kde je zaznamenán pokles kontaktního úhlu smáčení pro všechny testovací kapaliny. Čím je hodnota kontaktního úhlu smáčení nižší, tím je smáčení povrchu tuhé látky danou kapalinou lepší. Získaná experimentální data byla dále použita pro kalkulaci povrchové energie podle Fowkese a van Oss. Zde je trend opačný jak ukazují výsledky získané dle výpočtového aparátu dle Fowkese v Tab. 7. - nárůst z **(20,37±0,84) mN/m** pro nemodifikovaný kaolin na hodnotu **(25,24±2,31) mN/m** při působení nízkoteplotní plazmy po dobu 30 min. Podobný výsledek nabízí kalkulace podle van Oss pracujícího ve výpočtu se třemi smáčecími kapalinami v Tab. 9. nárůst z **(16,65±0,97) mN/m** na **(20,17±0,55) mN/m**. Výsledky ukazují, že působením nízkoteplotního plazmatu dochází k nárůstu povrchové energie, což ve výsledku znamená zvýšenou polaritu povrchu. Tento jev je v praxi velmi žádoucí zejména u problematiky lepení nepolárních materiálů [140-141] jako je většina polymerů – PE, PP, PTFE atd., kdy pro jejich lepení je nutné povrch učinit polárnějším, aby se na něm vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny (povrchová oxidace).

Infračervenou spektroskopii byl ověřen vliv nízkoteplotní plazmy na testovaný vzorek. Při analyzování kaolinu pomocí IČ spektroskopie hrají podstatnou roli vibrační procesy OH a Si-O skupin. Existuje celá řada publikací a záznamů IČ spekter jílových minerálů- cit. [120-123].

Tokové vlastnosti kaolinu byly zkoumány pomocí smykových zkoušek s využitím rotačního smykového stroje při definovaném normálovém (konsolidačním) napětí. Získány byly veličiny charakterizující tok a sypné vlastnosti práškového materiálu vyhodnocené prostřednictvím Mohrových kružnic. Z výsledků (Tab. 11) je evidentní, že vliv plazmatické modifikace kaolinu ovlivňuje jeho tokovost ff_c . Nárůst z hodnoty **2,39** na **3,19** (plazmatický výboj 30min.) značí snazší uvedení materiálu k toku, tedy pokles v tlakové pevnosti σ_c **0,864 kPa** \rightarrow **0,648 kPa**. Dle literatury [57] je to přechod z oblasti sypnosti velmi kohezní do oblasti sypnosti kohezní. Efektivní úhel vnitřního tření φ_e bývá považován za ukazatele míry vnitřního tření. U nemodifikovaného kaolinu s narůstajícím konsolidačním napětím měl klesající trend, zatímco u plazmaticky modifikovaného kaolinu naopak vzrůstající. Tokové chování práškových materiálů je velmi citlivé na okolní teplotu i vlhkost samotného

měřeného média, což bylo publikováno řadou autorů [57, 139]. Obecně platí že, vyšší obsah vlhkosti znamená vyšší kohezivitu, a tedy samotná soudržnost především malých partikulárních částic je vyšší.

Plnivo kaolin bylo dále modifikováno pomocí organického činidla ze skupiny silanů, z důvodu jejich afinity jak k polárnímu minerálu, tak k nepolárnímu polymeru. Jak bylo prokázáno v řadě publikací [128-129] organofilizací – tedy modifikací kaolinu silany vede ke zlepšení mechanických vlastností kompozitu PE-kaolin, což zcela zřetelně koresponduje s výsledky prováděných mechanických zkoušek. Nejrozšířenější mechanickou zkouškou tahem – čili přetržení zkušebního tělesa a následného stanovení napěťových a deformačních charakteristik, byl sledován vliv hmotnostního podílu plniva. Z dosažených výsledků (Tab. 13-Tab. 20) zcela evidentně vyplývá, že nejvyšší pevnost vykazuje kompozit naplněný 7,5% hmotnostního podílu plniva- kaolinu pro obě polymerní matrice. Nejvyšší nárůst je pak při chemické modifikaci pomocí interkalačního činidla a to z **30,5 MPa** na **32 MPa** pro HDPE polymerní matrici při deformační rychlosti 50mm/min. Pro LLDPE při stejné modifikaci plniva je nárůst z **28,98 MPa** na **29,76 MPa**. Zvýšená pevnost byla rovněž zaznamenána při kombinaci modifikace pomocí interkalačního činidla a modifikace pomocí plazmového výboje. Zlepšené mechanické vlastnosti kompozitu jsou také odrazem schopnosti plniva vázat nedaleké polymerní řetězce, čímž dochází ke snížení mobility a tedy zvýšení orientace polymerního řetězce. Nárůst uspořádanosti vede ke zvýšení tuhosti, nižší deformaci a tedy zvýšení pevnosti. Tato omezená pohyblivost řetězců má za důsledek zvýšení křehkosti kompozitního systému [125] reflektovaná poklesem poměrného prodloužení při přetržení vzorku se zvyšujícím se procentem plniva. Modulem pružnosti byla charakterizována tuhost daného systému, který má zvyšující trend při zvyšujícím se procentu plniva. Tento fakt byl již dříve potvrzen v publikaci Das S.N. et al. [126].

Rázovou zkouškou byl popsán kompozitní systém z hlediska schopnosti odolávat působení napětí ve velmi krátkém čase metodou Charpy. Pro obě polymerní matrice měla hodnota vrubové houževnatosti vzrůstající trend. Nejvyšší hodnotu vykazovala při 10 hm. % stupni naplnění chemicky modifikovaného kaolinu a to **17.50±0.36 kJ/m²** pro HDPE matrici, resp. **22.51±1.14 kJ/m²** pro LLDPE matrici. Tyto hodnoty znamenají 100% nárůst v houževnatosti oproti výchozím.

Porovnáním termogravimetrických křivek z termogravimetrického měření nativního polymeru a kompozitu naplněného kaolinem je evidentní zvýšená tepelná stabilita plněného kompozitu, přibližně o 35°C (Graf 15). Toto zjištění je popsáno v řadě publikací popisující teplotní chování kompozitu polymer/jíl [146-147]. Samotným zvyšováním teploty v průběhu měření dochází k dehydroxylaci v teplotním rozsahu 400-600°C. Dehydroxylace kaolinitu je endotermická reakce, endotermní efekt je způsoben ztrátou strukturní vody, s následnou destrukcí kaolinitového pláště a v dalším kroku nastává rekombinace

Al_2O_3 a SiO_2 na metakaolinitovou strukturu – děje se tak při teplotě kolem 1100°C [145].

8 ZÁVĚR

Disertační práce na téma: „**Příprava, modifikace a aplikace kaolinitu v kompozitních materiálech**“ se zabývá v úvodu vrstevnatými silikátovými minerály/jílly z obecného hlediska. Jsou zde zhodnoceny strukturní vlastnosti i popsán samotný vazební aparát jednotlivých vrstev fylosilikátů, jejichž stavebními jednotkami jsou oktaedry a tetraedry. Jeden z nejvýznamnějších představitelů fylosilikátů, je minerální hornina kaolin, jehož vrstevnatá struktura je tvořena právě vrstvou tetraedru a oktaedru v poměru 1:1. Této vrstevnaté hostitelské struktury je možno vhodně využít při vmezeřování polymeru mezi vrstvy kaolinitu. Takový proces se nazývá interkalace. Pro dosažení vyššího stupně interakce mezi nepolárním polymerem a již zmiňovaným minerálním plnivem, který vykazuje hydrofilní povahu, se podstupuje proces modifikace plniva pomocí reaktivních organických činidel – tzv. organofilizace. Jiný modifikační přístup, který byl aplikován, je pomocí plazmatického výboje. Modifikované plnivo bylo připraveno spolu s LLDPE a HDPE ke vstřikování zkušebních vzorků kompozitu pro stupeň naplnění 0-25%.

Stanovené cíle práce (kapitola 3) byly naplněny a je možné učinit následující závěry:

- Plazmatická modifikace partikulárního plniva má vliv na jeho povrchovou energii. Dle modelu podle Fowkese dochází k nárůstu z $(20,37 \pm 0,84)$ mN/m \rightarrow $(25,24 \pm 2,31)$ mN/m při působení nízkoteplotní plazmy po dobu 30.min. Použitím výpočtového modelu dle van Oss je vzrůstající průběh podobný z $(16,65 \pm 0,97)$ mN/m na $(20,17 \pm 0,55)$ mN/m. Obecně tedy platí, že působením nízkoteplotního plazmatu dochází k nárůstu povrchové energie, což ve výsledku znamená zvýšenou polaritu povrchu. Toto tvrzení vychází z výsledků měření kontaktního úhlu smáčení, které má s přibývajícím časem plazmování klesající průběh. Tento trend platí pro všechny kapaliny zvolené při měření.
- Smykovými zkouškami byl rovněž prokázán vliv plazmatické modifikace na tokové vlastnosti partikulárního kaolinitu. Popisnou veličinou je tokovost ff_c , jejíž nárůst z hodnoty 2,39 \rightarrow 3,19 značí snazší uvedení materiálu k toku a tedy přesun z oblasti sypnosti velmi kohezní do oblasti sypnosti kohezní. Tento nárůst naopak znamená pokles v tlakové pevnosti σ_c 0,864 kPa \rightarrow 0,648 kPa.
- Vliv modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti kompozitu jsou evidentní, především díky výsledkům tahové zkoušky pro různý stupeň naplnění. Nejvyšší pevnost vykazuje kompozit naplněný 7,5% hmotnostního podílu plniva pro obě polymerní matrice. Nejvyšší nárůst je

pak při chemické modifikaci pomocí interkalačního činidla a to z 30,5 MPa → 32 MPa pro HDPE, resp. z 28,98 MPa → 29,76 MPa pro LLDPE. Modulem pružnosti byla charakterizována tuhost daného systému, který má zvyšující trend při zvyšujícím se procentu plniva.

- Vrubovou houževnatostí byla popsána odolnost proti působení napětí. Výsledkem byl vzrůstající trend pro obě polymerní matrice. Zejména pak při 10 hm. % stupni naplnění chemicky modifikovaného kaolinu a to $17.50 \pm 0.36 \text{ kJ/m}^2$ pro HDPE matrici, resp. $22.51 \pm 1.14 \text{ kJ/m}^2$ pro LLDPE matrici, kde mluvíme o dvojnásobném zlepšení v houževnatosti.
- Zvýšený podíl plniva znamená také zvýšenou tepelnou stabilitu systému přibližně o 35°C , odečtenou z termogravimetrických křivek, kdy je posunutý proces dehydroxylace s následnou destrukcí kaolinitového pláště.

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Jančář J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, vyd. 1., VUT Brno, Brno, 2003, ISBN: 80 214 2443 5.
- [2] Galeski A.: Toughening of crystalline polyolefins particulate fillers by interface modification. *Controlled Interphases in Composite Materials*. Cleveland 1990, ISBN: 978 94 011 7818 1.
- [3] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J.: Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*. Vol.44, Issue 1, 2003, pp.261-275.
- [4] Zhang L., Li C., Huang R.: Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with elastomer and calcium carbonate. *Journal of Polymer science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, Issue 9, 2004, pp. 1656-1662.
- [5] Zebarjad S.M., Tahani M., Sajjadi S.A.: Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 155-156, 2004, pp. 1459- 1464.
- [6] Gunel E., Basaran C.: Influence of filler content and interphase properties on large deformation micromechanics of particle filled acrylics. *Mechanics of Materials*, Vol. 57, 2013, pp. 134- 146.
- [7] Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J.: Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*. Vol. 4, Issue 7, 2010, pp. 3580-3590.
- [8] Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., Rossignol S.: In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Applied Clay Science*. Vol. 51, Issue 15, 2011, pp. 15-22.
- [9] Zukal A.: Moderní trendy syntézy nanoporézních materiálů. *Chemické listy*. Vol. 101, Issue 15, 2007, pp. 208-216.
- [10] Zare Y.: Effects of imperfect interfacial adhesion between polymer and nanoparticles on the tensile modulus of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*. Vol. 129, 2016, pp. 65-70.
- [11] Maláč J.: *Gumárenské technologie*, učební text UTB, Zlín 2005.
- [12] Ducháček V., Hrdlička Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009, ISBN: 978 80 7080 713 2.
- [13] Weiss Z., Kužvart M: *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*, Karolinum, Praha, 2005, ISBN: 80 246 0868 5.
- [14] Moore D. M., Reynolds R. C.: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, New York 1997, ISBN: 0 19 508713 5.
- [15] Valášková M.: *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*, Akademické nakladatelství CERM, Brno, 2012, ISBN: 978 80 7204 811 3.
- [16] Vávra V., Losos Z.: Multimediální studijní texty z mineralogie, PF MU Brno. [online]. 1.8.2014. Dostupný z: <http://mineralogie.sci.muni.cz>
- [17] Mucha M: Prezentace z přednášek Nanotechnologie a nanomateriály, PF OU v Ostravě. [online]. 1.8.2014. Dostupný z: <http://fakulty.osu.cz/prf/rsk/view.php?idk=4&idr=314&idc=4712>
- [18] Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P. H.: Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. *Science*: Vol. 172, No. 3983, 1971, pp. 567-570.
- [19] Hoppe R.: Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift fur Kristallographie*: Vol. 150, Issue 1-4, 1979, pp. 23-52.
- [20] Sepulveda M. J., Vallyathan V., Attfield M. D., Piacitelli L., Tucker J.H.: Pneumoconiosis and lung function in a group of kaolin workers. *The American review of respiratory disease*: Vol. 127, Issue 2, 1983, pp. 231-235.
- [21] Geologická encyklopedie [online]. 1.8.2014. Dostupný z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kaolin>
- [22] Adamis Z., Williams R. B.: *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*, Environmental Health Criteria 231, World Health Organization, Geneva, 2003, ISBN: 92 4 157231 0.
- [23] Elmore A. R., Cosmetic Ingredient Review Expert Panel: Final report on the safety assessment of aluminum silicate, calcium silicate, magnesium aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. *International Journal of Toxicology*: Vol.22, Issue 1, 2003, pp. 37-102.

- [24] Utracki L. A.: *Clay-containing polymeric nanocomposites*, vol. 1., Smithers Rapra Technology, Shewsbury, UK 2004, ISBN: 1859574866.
- [25] Psyrillos A., Howe J. H., Manning D. A. C., Burley S. D.: Geological controls on kaolin particle shape and consequences for mineral processing. *Clay minerals*: Vol. 34, 1999, pp. 193-208.
- [26] Sengupta P., Saikia P. C., Borthakur P. C.: SEM-EDX characterization of an iron-rich kaolinite clay. *Journal of Scientific & Industrial Research*: Vol. 67, 2008, pp. 812-818.
- [27] Marschalko M., Manfrinová J., Liberda A.: Výukové multimediální texty praktika z geologie, VŠB TUOstrava. [online]. 2.8.2014. Dostupný z: <http://geologie.vsb.cz/PraktikaGeologie/>
- [28] Wypych G.: *Handbook of fillers*, 2nd ed., ChemTec Publishing, Toronto 1999. ISBN: 1 895198 19 4.
- [29] Konta J.: Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied clay science*: Vol. 10, 1995, pp. 275-335.
- [30] Lapčík L., Raab M.: *Nauka o materiálech II*, učební text UTB, Zlín 2004.
- [31] Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering*: Vol. 28, 2000, pp. 1-63.
- [32] Reddy C. S., Das C. K., Narkis M.: Propylene-ethylene copolymer nanocomposites: Epoxy resin grafted nanosilica as a reinforcing filler. *Polymer composites*: Vol. 26, Issue 6, 2005, pp. 806-812.
- [33] Šupová M., Marynková G. S., Barabaszova K.: Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A Review. *Science of advanced materials*: Vol. 3, 2011, pp. 1-25.
- [34] Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., Giannelis E. P.: Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. *Polymer engineering & science*: Vol. 38, Issue 8, 1998, pp. 1351-1358.
- [35] Čapková P.: Materiály šité na míru. *Vesmír*: Vol. 78, Issue 4, 1999, pp. 197.
- [36] Měřinská D.: Jílové minerály jako nanoplňiva, jejich úprava a kompondace. *Plasty a kaučuk*: Vol. 42, Issue 3-4, 2005, pp. 15-20.
- [37] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: Nylon 6-clay hybrid. *Materials research society symposia proceedings*: Vol. 171, 1990, pp. 45-50.
- [38] Ray S. S., Okamoto M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*: Vol. 28, Issue 11, 2003, pp. 1539-1641.
- [39] Lagaly G., Ziesmer S.: Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in colloid and interface science*: Issue 100-1002, 2003, pp. 105-128.
- [40] McBride M. B.: Origin and position of exchange sites in kaolinite: an esr study. *Clay and clay minerals*: Vol. 24, Issue 2, 1976, pp. 88-92.
- [41] van Olphen H.: *An introduction to clay colloid chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, NY 1977. ISBN: 0 47101463X.
- [42] Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P.: Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Vol. 61, Issue 1, 2006, pp. 2-30.
- [43] Aubrecht V.: *Technické aplikace plazmatu: současný stav, trendy vývoje a výuka*. Vutium, Brno 2003. ISBN: 80 214 2517 2.
- [44] Denes F. S., Manolache S.: Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in polymer science*. Vol. 29, Issue 8, 2004, pp. 815-885.
- [45] Brown R., Richards J.: *Principles of powder mechanics: essays on the packing and flow of powders and bulk solids*, 1st ed. Pergamon Press, New York 1970, ISBN: 00 800 6605 4.
- [46] Medek J.: *Mechanické pochody*. učební texty VUT, PC-DIR Real, Brno 1998, ISBN: 80 241 1264 X.
- [47] Fu X., Huck D., Makein L., Armstrong B., Willen U., Freeman T.: Effect of particle shape and size on flow properties of lactose powders. *Particuology*. Vol. 10, Issue 2, 2012, pp. 203-208.
- [48] Fedá J.: *Základy mechaniky partikulárních látek*, Vyd. 1., Academia Praha, Praha 1977. 347s.
- [49] Zdravkov B., Čermák J. J., Janků J., Kučerová V., Šerafa M.: Kategorizace pórů v porézních maticích. *Chemické Listy*, Vol. 102, 2008, pp. 434-438.
- [50] Ganesan V., Muthukumarappan K., Rosentrater K. A.: Flow properties of DDGS with varying soluble and moisture contents using Jenike shear testing. *Powder Technology*. Vol. 187, Issue 2, 2008, pp. 130-137.
- [51] Gröger T., Tüzün U., Heyes D. M.: Modeling and measuring of cohesion in wet granular materials. *Powder Technology*. Vol. 133, Issue 1-3, 2003, pp. 203-215.
- [52] Pilpel N., Britten J. R.: Effects of temperature on the flow and tensile strengths of powders. *Powder Technology*. Vol. 22, Issue 1, 1979, pp. 33-44.

- [53] Tomasetta I., Barletta D., Poletto M.: Correlation of powder flow properties to interparticle interactions at ambient and high temperatures. *Particuology*. Vol. 12, 2014, pp. 90-99.
- [54] Slíva A.: *Základy zařízení úpraven*, učební text VŠB, Ostrava 2011, ISBN: 978 80 248 2732 2.
- [55] Slanina O.: *Sypné vlastnosti jemných partikulárních materiálů jako funkce vybraných látkových parametrů*. Brno: VUT, Fakulta chemická, 2014. 114s.
- [56] Schulze D.: *Powders and bulk solids: Behavior, characterization, storage and flow*. Springer., New York 2008, ISBN: 35 407 3767 7.
- [57] Schulze D.: *Powders and bulk solids: Behavior, characterization, storage and flow*, Springer, Berlin 2008. ISBN: 978 3 540 73767 4.
- [58] Schulze D.: Powders testers, flowability testing, shear testers: D. Schulze: A test with the Ring Shear Tester RST-XS: Procedur efor the measurement of the flowability (yield locus test) [online]. 2.5.2016. Dostupný z: <http://www.dietmar-schulze.de/rstxsdemoe.html>
- [59] Zubek P.: *Sypné vlastnosti jemných práškovitých materiálů*. Brno: VUT, Fakulta chemická, 2012. 88s.
- [60] Bareš R. A.: *Kompozitní materiály*, 1.vyd., SNTL, Praha 1988.
- [61] Katz. H. S., Mileski J. V.: *Handbook of fillers for plastics*, Springer, New York 1988. ISBN: 0 442 26024 5.
- [62] Chung D. D. L.: *Composite materials: Science and applications*, 2nd ed., Springer, London 2010. ISBN: 978 1 84882 830 8.
- [63] Meissner B., Zilvar V.: *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [64] Ehrenstein G.: *Polymerní kompozitní materiály*, 1. vyd., Scientia, Praha 2009. ISBN: 978 80 86960 29 6.
- [65] Ducháček V.: *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, vyd. 2., VŠCHT Praha, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [66] Tomis F., a kol.: *Polyethylén*, Praha 1961, SNTL.
- [67] Renfrew A., Morgan P.: *Polyetylén: technológia a použitie polymérov etylénu*, vyd. 1., Bratislava 1966, SVTL.
- [68] Ebewe R. O.: *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, New York, 2000, ISBN: 0 0849 8939 9.
- [69] Singh D., Merrill R. P.: Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*: Vol. 4, Issue 5, pp. 599-604, 1971.
- [70] Huang B., Tian J.: Metallocene Catalysts – (Group 4 Elements, New Polymeric Materials), *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone J. C., Vol. 6, CRC Press, New York, 1996, pp. 4191-4201, ISBN: 0 8493 2470 X.
- [71] Mleziva J., Šňupárek J.: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*, vyd. 2., Sobotáles, Praha, 2000, ISBN: 80 85920 72 7.
- [72] Peacock A. J.: *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*, Marcel Dekker, 2000, ISBN: 0 82479546 6.
- [73] Kalpajian S., Schmid S.: *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, 5th ed., Pearson Education, 2008, ISBN: 0 13 227271 7.
- [74] Stoklasa K.: *Makromolekulární chemie II. – Polymerní materiály*, učební text UTB, Zlín 2005.
- [75] Macek K., Zuna P. a kol.: *Nauka o materiálu*, Vydavatelství ČVUT, Praha 1999. ISBN: 80 01 015.
- [76] Feldman D., Rusu M.: Studies on polyvinyl chloride compatibility with other polymers—II. *European Polymer Journal*: Vol. 7, Issue 2, 1971, pp. 215–223.
- [77] Waterman N. A., Trubshaw R., Pye A. M.: Filled thermoplastic materials: Part I: Fillers and compounding. *International Journal of Materials in Engineering Applications*: Vol. 1, Issue 2, 1978, pp. 74–79.
- [78] Popov V. V., et al.: Polymerization modification of fillers and its influence on the properties of filled polyvinyl chloride. *Polymer Science U.S.S.R.*: Vol. 26, Issue 12, 1984, pp. 2789–2797.
- [79] Richards R. W., Sims D.: Coupled glass-fibre polypropylene composite - an initial evaluation. *Composites*: Vol. 3, Issue 4, 1972, pp. 168-171
- [80] Harrison P., Shephard R. F.: Reinforced polypropylene; properties and prospects. *Plastics and Polymers*, Vol. 39, No. 140, 1971, pp. 103–110.
- [81] Wilkes Ch. E., Summers J. W., Daniels Ch. A.: *PVC Handbook*, Hanser Gardner, Munich 2005. ISBN: 1 56990 379 4.

- [82] Giannelis E. P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry*: Vol. 12, Issue 10, 1998, pp. 675-680.
- [83] Pinnavaia T. J., Beall G. W.: *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK 2000, ISBN: 978 0 471 63700 4.
- [84] Maňas M., Vlček V.: *Aplikovaná reologie*. UTB Zlín, Zlín 2001. ISBN: 80 7318 039 1.
- [85] Kontrolní a zkušební metody: výukový text UTB. [online]. 1.11.2014. Dostupný z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf
- [86] Jarušek J.: *Metody zkoumání polymerů*. VŠCHT v Pardubicích, Pardubice 1984. ISBN: 80 85113 01 5.
- [87] Pavlínek V.: *Statické zkoušky krátkodobé : kapitola 9* [výukové materiály do předmětu KZM. Zlín, UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [88] Skovajsa L.: *Vliv změny procesních parametrů vstřikování na výsledné mechanické vlastnosti plněných polymerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2011.
- [89] Schatz M., Vondráček P: Zkoušení polymerů, *Státní nakladatelství technické literatury*, Praha 1979.
- [90] Nebesářová J.: *Elektronové mikroskopie pro biologie*. Učební text, Biologické centrum AV ČR, 2002. [online]. 2.6.2016. Dostupný z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book>
- [91] Štarha P., Trávníček Z.: *Termická analýza*. skripta UP v Olomouci, Fakulta přírodovědecká, 2011. 64s.
- [92] Nezbedová E., Pospíšil L.: Vývoj v oblasti kompozitu s částicovým plnivem, Polymer Institute Brno. [online]. 2.8.2014. Dostupný z: <http://www.csm-kompozity.wz.cz/seminar3.htm>
- [93] Veselý, P.: *Houževnatost polyolefinových kompozitů se submikroskopickými částicemi*. Brno, 2008. 100 s. Disertační práce na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně, Ústavu materiálových věd a inženýrství.
- [94] Mallik A., Barik A K., Pal B.: Comparative studies on physico-mechanical properties of composite materials of low density polyethylene and raw/calcined kaolin. *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 3, Issue 2, 2015, pp. 212–216.
- [95] Dubnikova I. L., Berezina S. M., Antonov A.V.: Effect of rigid particle size on the Toughness of Filled polypropylene. *Journal of Applied Science*, Vol. 94, 2004, pp. 1917-1926.
- [96] Yang K. et al.: Mechanical properties and morphologies of Polypropylene with different size Calcium Carbonate Particles. *Polymer Composites* 27, 2006, pp. 443-450.
- [97] Rothon R.N.: *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd ed., Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK, 2003, ISBN: 1 85957 382 7.
- [98] Pabst W, Gregorová E: *Charakterizace částic a částicových soustav*. Učební text, VŠCHT Praha, 2007.
- [99] Jandačka P., Študentová S., Hlaváč L.M., Kvičala M., Mádr V., Hrezdák S.: Velikost povrchu partikulárních látek. *Chemické Listy*, Vol. 105, 2011, pp. 146-155.
- [100] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, ÚVI : Přístrojové vybavení. [online]. 1.5.2017. Dostupný z: <http://www.utb.cz/file/40095/>
- [101] Electronic diener : Přístrojové vybavení. [online]. 1.5.2017. Dostupný z: <http://www.plasma.com/en/produkte/plasmaanlagen/niederdruckplasma-anlagen/femto/>
- [102] Chan C.M.: *Polymer surface modification and characterization*. Hanser/Gardnee, Munich, DE, 1993, ISBN 3 446 15870 7.
- [103] Gajdošíková R., Lapčíková B., Lapčík L.: Surface phenomena and wetting of porous solids. *Physical Chemistry: An Indian Journal*, 6(3), 2011, pp. 146-162.
- [104] Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník VŠCHT Praha. [online]. 1.5.2017. Dostupný z: http://www.vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.kapilarni_elevace.html
- [105] Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vydavatelství VŠCHT 2005, Praha. ISBN 80 7080 579 X.
- [106] Novák J. a kol.: *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*, 1. vydání. Vydavatelství VŠCHT 2008, Praha. ISBN 978 80 7080 675 3.
- [107] Krásný I.: *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2010.
- [108] Kořenková M.: *Využití metod měření statického a dynamického kontaktního úhlu smáčení pro určení povrchové energie anorganických a polymerních substrátů*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2012.

- [109] Klíma M., Kedroňová E., Svoboda T.: Moderní plazmo-chemické postupy pro konzervování- restaurování předmětů kulturního dědictví – učební text MU Brno. [online]. 1.6.2017. Dostupný z: <http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/frvs2011/pdf/plazma.pdf>
- [110] Kruss: www stránky firmy. [online]. 1.6.2017. Dostupný z: <https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/fowkes-method>
- [111] Adamson A.W.: *Physical Chemistry of Surface*, 6th ed., John Wiley and sons., Los Angeles, USA, 1997, ISBN: 0 471 14873 3.
- [112] Havlíček V., Osten M., Šňupárek J.: *Přehled plastických hmot. Surface*, 2. vydání., SNTL, Praha, 1960.
- [113] UTB: FTIR absorpční spektrometrie – KBr transmisní a ATR metody - učební text UTB ve Zlíně. [online]. 1.6.2017. Dostupný z: https://www.utb.cz/file/40886_1_1/
- [114] Polka L.: *Využití FTIR a UV VIS spektroskopických metod v materiálových vědách*. Bakalářská práce, Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2010.
- [115] Lapčíková B.: *Instrumentální metody analýzy pevné fáze*. Učební text. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2010.
- [116] Minařík A.: *Studium transportu hmoty v gelových fázích biopolymerů*. Teze ke státní doktorské zkoušce Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2006.
- [117] Kalous V.: *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekuly*, SNTL, Praha, 1983.
- [118] Ospitali F., Bersani D., Di Lonardo G., Lottici P.P.: Green earths: Vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. *Journal Raman Spectroscopy*, Vol. 39, 2008, pp. 1006-1073.
- [119] Madějová J.: FTIR technique in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, Vol. 31, Issue 1, 2003, pp. 1-10.
- [120] Hrušková M.: Modification and analysis of natural expansible clay structures, Diplomová práce, Praha: Univerzita Karlova, 2004.
- [121] Madějová J., Komadel P.: Baseline studies of clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay minerals*. Vol. 49, Issue 5, 2001, pp. 410–432.
- [122] Frost R. L., Klopogge J. T., Ding Z.: Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 58, Issue 8, 2002, pp. 1657-1668.
- [123] Yang N., Zhang Z. C., Ma N., Liu H. L., Zhan X. Q., Li B., Gao W., Tsai F. C., Jiang T., Chang C. J., Shi D.: Effect of surface modified kaolin on properties of polypropylene grafted maleic anhydride. *Results in Physics*. Vol. 7, 2017, pp. 969–974.
- [124] Pourshahrestani S., Zeimaran E., Djordjevic I., Kardi A. N., Towler M. R.: Inorganic hemostats: The state of the art and recent advances. *Materials Science and Engineering C*. Vol. 58, 2016, pp. 1255–1268.
- [125] Schlumpf H.P.: *Fillers and Reinforcements*, Plastics Additives, reference book, Carl Hanser Verlag, 1996, ISBN: 3 446 17571 7.
- [126] Das S.N., Khastgir T.K., Chakraborty D.K.: Effect of Filler Blend Composition on the Electrical and Mechanical Properties of Conductive AVE Composite, *Project Euclid*, Vol. 8, 2002, pp. 457-634.
- [127] Chlud D.: Kontrola a měření – Zkouška rázová ohybová vrubová - učební text SPŠ ve Zlíně. [online]. 5.7.2017. Dostupný z: https://strojari.wz.cz/kom/razova_zkouska.htm
- [128] KCR.: Weathering and Soils – Biogeochemistry Chapter 4: The Lithosphere - . [online]. 5.7.2017. Dostupný z: <http://slideplayer.com/slide/10736232/>
- [128] Soczka A.M., Domka L., Kozak A.: Kaolin modified with silane compounds as a filler used in rubber industry. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. Vol. 44, 2010, pp. 151-156.
- [129] Domka L., Malicka A., Stachowiak N.: The effect of kaolin modification of silane coupling agents on the properties of the polyethylene composites. *Polish Journal of Chemical Technology*. Vol. 10, 2008, pp. 5-10.
- [130] Sun C.J., Safari P. at al.: Effects of particle arrangement on stress concentrations in composites. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 405, 2005, pp. 287-295.
- [131] Pukánszky B.: Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. Vol. 41, 2005, pp. 645-662.
- [132] Kloužková A., Zemenová P., Kloužek J., Pabst W.: *Termická analýza*. Praha: VŠCHT, 2012. [online]. 5.7.2017. Dostupný z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termická%20analýza.pdf>

- [133] Shimadzu: www stránky firmy. [online]. 7.6.2017. Dostupný z: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=dtg60>
- [134] Freeman technology. *Freeman technology*. [online]. 7.7.2017. Dostupný z: <https://www.freemantech.co.uk/powders/>
- [135] D. Schulze: *Powder testers & software*. Redaktor Ruth Dunkelmann. 1996 [online]. 7.7.2017. Dostupný z: <https://www.dietmar-schulze.de/rstxse.html>
- [136] *Standard smykové zkoušky partikulárních hmot pomocí Jenikeho smykového stroje*, VŠB-TU Ostrava, 2006, ISBN: 80 248 1051 4.
- [137] Lebedová V.: *Studium smykového chování velikostních frakcí sorbitolu*, Rigorózní práce, Praha: Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové 2015.
- [138] Novosad J.: *Mechanika sypkých hmot*, Institut pro výchovu vedoucích pracovníků ministerstva průmyslu ČR, VŠCHT Praha, 1983.
- [139] Cagli A.S., Devenci B.N., Okutan C.H., Sirkeci D.A.A., Teoman E.Y. : Flow property measurement using Jenike shear cell for 7 different bulk solids. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen, 16–20 September 2007, pp 1–13.
- [140] Jayasuriya C.K.: *Interfacial Bonding in Polymer–Ceramic Nanocomposites. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2017. ISBN: 978 0 12 803581 8.
- [141] Cognard P.: *Handbook of Adhesives and Sealants*. Vol. 2, Elsevier, 2006, ISBN: 978 0 08 044708 7.
- [142] Lapčík L., Lapčíková B., Krásný I., Kupská I., Greenwood R.W., Waters K.E.: Effect of low temperature air plasma treatment on wetting and flow properties of kaolinite powders. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 32, Issue 4, 2012, pp. 845-858.
- [143] Dombková J.: *Cílená příprava kompozitu na bázi PP + anorganické plnivo resp. nano anorganické plnivo s různou adhezí mezivrstvou*, Diplomová práce, Brno: VUT, Fakulta chemická, 2015.
- [144] Chvátal M.: *Úvod do systematické mineralogie*. – Skripta. Silikátový svaz, Praha 2005. ISBN: 80 86821 11 5.
- [145] Křečková M.: *Kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů*, Disertační práce, Brno: VUT, Fakulta chemická, 2012.
- [146] Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S., Yang M.: Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 87, 2005, pp. 183-189.
- [147] Wang S., Hu Y., Zhongkai Q., Wang Z., Chen Z., Fan W.: Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters*. Vol. 57, Issue 18, 2003. pp 2675-2678.

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Tetraedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek) a alternujících čtyř aniontů (bílý kroužek) [13].	11
Obr. 2: Tetraedr (obr. vlevo). Tetraedrická síť, která v ideálním případě vykazuje hexagonální symetrii (obr. vpravo) [15].	11
Obr. 3: Při pravidelnosti sítí oktaedrů vznikají vrstvy aniontů, mezi nimiž vzniká pravidelná vrstva kationtů. [16].	12
Obr. 4: Oktaedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek), alternujících čtyřech aniontů v rovině kationtu a dvou aniontů nad i pod centrem kationtu (bílý kroužek)[13].	12
Obr. 5: Trioktaedrická (vlevo) a dioktaedrická síť (vpravo) [17].	13
Obr. 6: Spojení dvou tetraedrických sítí [13].	13
Obr. 7: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů [13].	14
Obr. 8: Vrstva 1:1 [13].	14
Obr. 9: Vrstva 2:1 [13].	14
Obr. 10: Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinu aniontů OH ⁻ oktaedrické sítě [13].	14
Obr. 11: Mikroskopický snímek struktury kaolinitu [25].	15
Obr. 12: Destičkové částice kaolinitu pseudo-hexagonálního tvaru [25].	15
Obr. 13: Rozptýlení částic vrstevnatého plniva v polymerní matrici za vzniku konvenčního kompozitu (a), interkalovaného (b), rozvrstveného (c) nanokompozitu [30-31].	17
Obr. 14: Schéma interkalace vrstevnaté struktury [17].	17
Obr. 15: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem. R = -C ₂ H ₅ , nebo -CH ₃ . R' = skupina schopná reakce [11].	19
Obr. 16: Princip vzniku plazmatického výboje [44].	20
Obr. 17: Závislost mezi smykovým a normálovým napětím [46].	22
Obr. 18: Kritická křivka stavu, efektivní úhel tření [45].	23
Obr. 19: Silové působení na objemový element sypkého materiálu [54].	24
Obr. 20: Napěťový stav sypké hmoty vyjádřený pomocí Mohrovy kružnice [54].	25
Obr. 21: Jednoosá zkouška tlakem [55].	26
Obr. 22: Průběh jednoosé zkoušky tlakem [55].	27
Obr. 23: Tokové křivky pro jednotlivé hodnoty tokovosti [57].	27
Obr. 24: ZetaPlus Brookhaven	41
Obr. 25: Minerální plnivo kaolin	42
Obr. 26: Plazmatický reaktor Diener Femto [101].	44
Obr. 27: Kapka na povrchu pevné látky [106].	46
Obr. 28: Systém vztlínání kapaliny, podstata Washburnovy metody [103,108].	47
Obr. 29: Tensiometr Krüss K12.	48
Obr. 30: Struktura jílových minerálů - kaolinitu a smektitu [124].	58
Obr. 31: Princip rotačního smykového stroje [55].	59
Obr. 32: Průběh smykové zkoušky na rotačním smykovém stroji a stanovení mezní křivky [56].	60
Obr. 33: Schulzův rotační smykový stroj RST-XS [134-135].	60
Obr. 34: Struktura kaolinitu [128].	64
Obr. 35: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem. R = -C ₂ H ₅ , nebo -CH ₃ . R' = skupina schopná reakce [11].	64

<i>Obr. 36 : Arburg Allrounder 170 U 150: Max. objem materiálu: 10,5 cm³; průměr šneku: 15 mm; uzavírací síla: 150 kN.....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 37: Testovací tělesa (dogbones) pro tahové zkoušky.....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 38: Univerzální testovací zařízení</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 39: Schéma zkoušky houževnatosti metodou Charpy [127]; vpravo - CEAST Resi</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 40: SEM snímek lomové plochy HDPE.</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 41: SEM snímek lomové plochy kompozitu HDPE + kaolinu modifikovaného silanovým interkalačním činidlem (vlevo); LLDPE + kaolin modifikovaný silanovým interkalačním činidlem (vpravo).</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 42: Obecný záznam termogravimetrického měření- termogravimetrická křivka Porovnání křivek DTG a TG, na TG křivce je popsán zlom, BCD - schod, B-počátek schodu, C- inflexní bod, D- konec schodu, B_i je počáteční teplota, D_i je konečná teplota, B_iD_i reakční interval, FG - výška schodu, AB - přední základní čára, DE- zadní základní čára [132].</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 43: Shimadzu DTG 60 termogravimetr [133].</i>	<i>79</i>

11 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Základní vlastnosti vybraných typů polyethylenu (PE) [71].	30
Tab. 2: Dělení plniv kompozitů [93].	31
Tab. 3: Stanovení vlhkosti kaolinu.	43
Tab. 4: Technická specifikace použitého tensiometru Krüss K12.	48
Tab. 5: Smáčecí kapaliny	48
Tab. 6: Kontaktní úhly smáčení měřené Washburnovou metodou pro vybrané smáčecí kapaliny při pokojové teplotě 24°C.	49
Tab. 7: Volná povrchová energie stanovená dle Fowkese pro plazmovací časy 0-30min. pro zvolené kombinace kapalin.	52
Tab. 8: Povrchové napětí vybraných kapalin ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) a jejich komponent dle van Oss [112].	53
Tab. 9: Volná povrchová energie stanovená dle van Osse pro plazmovací časy 0-30min. pro zvolené kombinace kapalin.	54
Tab. 10: Vlnočty charakteristických vibrací některých vazeb a skupin v infračervené oblasti [117].	56
Tab. 11: Výsledky měření tokových vlastností partikulárního kaolinu pomocí Schulzova rotačního smykového stroje.	62
Tab. 12: Procesní parametry při vstřikování PE.	66
Tab. 13: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro HDPE s nemodifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..	67
Tab. 14: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro HDPE s plazmaticky modifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min.....	68
Tab. 15: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro HDPE s modifikovaným plnivem pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..	68
Tab. 16: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro HDPE s modifikovaným plnivem plazmou a pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min.....	69
Tab. 17: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro LLDPE s nemodifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..	72
Tab. 18: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro LLDPE s plazmaticky modifikovaným plnivem různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min.....	72
Tab. 19: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro LLDPE s modifikovaným plnivem pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min..	73
Tab. 20: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro LLDPE s modifikovaným plnivem plazmou a pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min.....	73
Tab. 21: Vrubová houževnatost kompozitu HDPE + modifikovaného plniva kaolinu.	74
Tab. 22: Vrubová houževnatost kompozitu LLDPE + modifikovaného plniva kaolinu.	75
Tab. 23: Výsledky TG měření pro HDPE matrici. T_m – teplota tání (°C), ΔH_m - entalpie (J/g), T_{exo} (°C), - teplota exotermního píku. X_c - stupeň krystalinity, stanoveného výpočtem.....	80
Tab. 24: Výsledky termogravimetrického měření pro LLDPE matrici.	80

12 SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1: Obecná tahová křivka</i>	33
<i>Graf 2: Diferenciální (○) a integrální (●) distribuční funkce kaolinu[142].</i>	42
<i>Graf 3: Závislost kontaktního úhlu smáčení na délce plazmovacího cyklu pro vybrané smáčecí kapaliny.</i>	49
<i>Graf 4: Stanovení disperzní frakce pomocí Fowkes metody[107].</i>	51
<i>Graf 5: Stanovení polární frakce pomocí Fowkes metody[107].</i>	51
<i>Graf 6: FTIR spektrometrický záznam měření charakteristických funkčních skupin kaolinu metodou KBr tablety.</i>	57
<i>Graf 7: Základní charakteristika nemodifikovaného kaolinu získaná pomocí Mohrovy kružnice při měření na rotačním smykovém stroji pro konsolidační napětí 8,6 kPa.</i>	63
<i>Graf 8: Toková křivka kaolinu nemodifikováno a modifikovaného plazmatickým výbojem 10,20 a 30min.</i>	63
<i>Graf 9: Grafická závislost použitého hmotnostního procenta plniva a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 50mm/min.</i>	69
<i>Graf 10: Grafická závislost použitého hmotnostního procenta plniva a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 200mm/min.</i>	70
<i>Graf 11: Grafická závislost tažnosti na míře plnění kompozitu pro deformační rychlost 50mm/min.</i>	71
<i>Graf 12: Závislost modulu pružnosti E na míře naplnění kompozitu HDPE+ kaolin pro deformační rychlost 50mm/min.</i>	71
<i>Graf 13: Závislost vrubové houževnatosti na míře plnění kompozitu.</i>	75
<i>Graf 14: Závislost vrubové houževnatosti na míře plnění kompozitu.</i>	76
<i>Graf 15: Termogravimetrické křivky HDPE + modifikovaného kaolinu plazmou (10min) pro různý stupeň naplnění.</i>	81

13 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

BET izoterma odvozená od objevitelů Brunauera, Emmena a Tellera

DTA diferenční termická analýza

E Youngův modul pružnosti [Pa]

FT-IR Fourierova infračervená spektroskopie

HDPE polyethylen o vysoké hustotě

LDPE polyethylen o nízké hustotě

LLDPE polyethylen o nízké hustotě s lineární strukturou

PC polykarbonát

PE polyethylen

PP polypropylen

PS polystyren

PVC polyvinylchlorid

SEM skenovací elektronová mikroskopie

TG termogravimetrie

σ normálové napětí [Pa]

τ smykové napětí [Pa]

f součinitel tření

φ třecí úhel [°]

θ_s sypný úhel [°]

φ_i úhel vnitřního tření [°]

δ' objemová hmotnost [kg/m^3]

ε mezerovitost [%]

φ_{ef} efektivní úhel tření [°]

σ_c prostá mez kluzu [Pa]

ff_c tokovost

ω úhlová rychlost [rad/s]

σ tahové napětí [Pa]

ε tahová deformace

σ_e mez úměrnosti [Pa]

σ_r mez pružnosti [Pa]

σ_{Kh} horní mez kluzu [Pa]

σ_{Kd} dolní mez kluzu [Pa]

14 SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

14.1 Publikace

I. Krásný, L. Lapčík, B. Lapčíková, R.W. Greenwood, K.Šafařová, N.A. Rowson: „The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites” *Composites Part B: Engineering*, 59 (3), 293-299 (2014).

I. Krásný, I. Astrouski, M. Raudenský: „Polymeric hollow fibre heat exchanger as automotive radiator.” *Applied Thermal Engineering*, 108, 798-803 (2016).

I. Krásný, I. Kupská, L. Lapčík: „Effect of Glow-Discharge Air Plasma Treatment on Wettability of Synthetic Polymers.” *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 32 (4), 142-148 (2012).

L. Lapčík, B. Lapčíková, I. Krásný, I. Kupská, R.W. Greenwood, K.E. Waters: „Effect of low temperature air plasma treatment on wetting and flow properties of kaolinite powders.” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32 (4), 845-858 (2012).

14.2 Konference

Plasma Surface Engineering 2012, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Německo, 2012: Poster: *Effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite*.

3rd International Conference of Engineering Against Failure, Kos, Řecko, 2013: Přednáška: *Effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites*.

14.3 Studijní a pracovní pobyty

Krátkodobá pracovní stáž: University of Birmingham, Birmingham, Anglie, 2011.

Pracovní stáž: Universite de Rennes, Rennes, Francie, 2012.

14.4 Projekty řešené v rámci IGA projektů na FT UTB ve Zlíně

IGA/FT/2012/020 Studium a modifikace fyzikálně-chemických vlastností nanokaolinu.
Hlavní řešitel.

IGA/FT/2013/001 Studium vlivu plniva na bázi kaolinitu na fyzikálně-chemicko-mechanické vlastnosti polyethylenových kompozitů.
Hlavní řešitel.

15 CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ INFORMACE

Jméno **Ivo Krásný**
Adresa Spytihněv 42, 76364 Spytihněv
Telefon +420 777 857786
E-mail ivokrasny@email.cz
krasny@ft.utb.cz



Národnost česká
Datum narození 12. 8. 1985

VZDĚLÁNÍ A KURZY

- Období (od – do) [2000-2004]
• Název a typ organizace poskytující vzdělání či kurzy Střední průmyslová škola Zlín, obor - technické lyceum
 - maturitní předměty anglický jazyk, český jazyk, fyzika, matematika
 - Získaný titul maturita
 - Období (od – do) [2005-2008]
• Název a typ organizace poskytující vzdělání či kurzy Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
 - obor Chemie a technologie materiálů, specializace materiálové inženýrství
 - Získaný titul Bakalářský (Bc.)
 - Období (od – do) [2008-2010] Magisterské navazující studium
 - Získaný titul Inženýr (Ing.)
 - Období (od – do) [2010-současnost] Doktorandské studium na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně – kombinovaná forma

krátkodobá pracovní stáž: University of Birmingham, Birmingham, Anglie, 2011.
pracovní stáž: Universite de Rennes, Rennes, Francie, 2012.

konference: Plasma Surface Engineering 2012, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Ga-Pa, Německo.
3rd International Conference of Engineering Against Failure, Kos, Řecko, 2013.

VZDĚLÁVACÍ KURZY

- Letní škola SPM mikroskopie, VUT a MU Brno 2010.
- Školení infračervené a molekulové spektroskopie, měření a interpretace vibračních spekter VŠCHT Praha, Nicolet Cz 2011.

ZAMĚSTNÁNÍ

- [2010-2014] Odborný asistent na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně
- [2015-2017] Hanon Systems Autopal Services s.r.o., - Product Development Engineer.
- [2017-současnost] 5M s.r.o., - Key Account Manager.

OSOBNÍ SCHOPNOSTI A DOVEDNOSTI

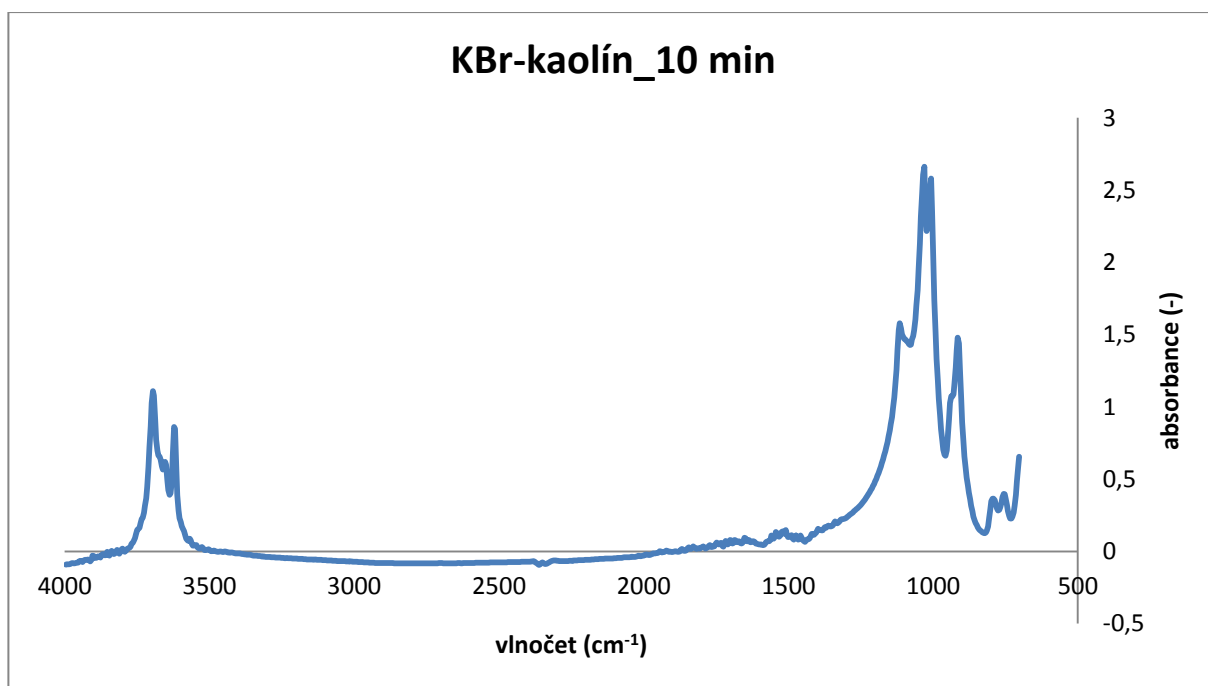
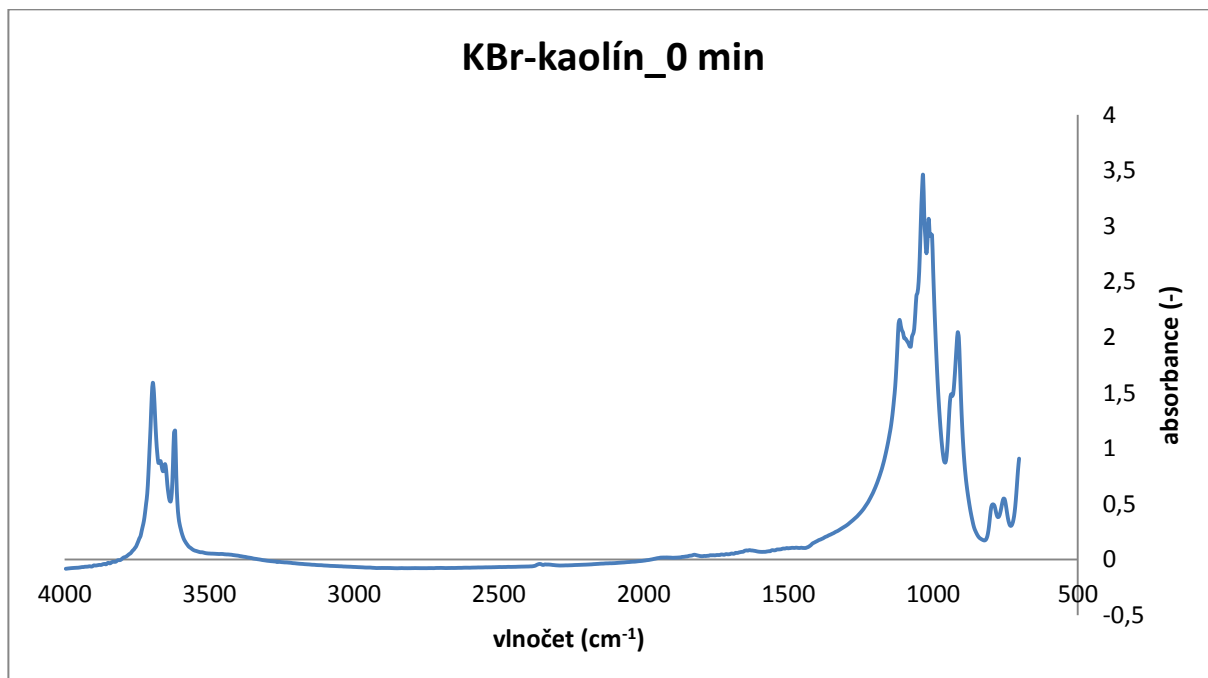
-PRÁCE NA PC – VÝBORNĚ

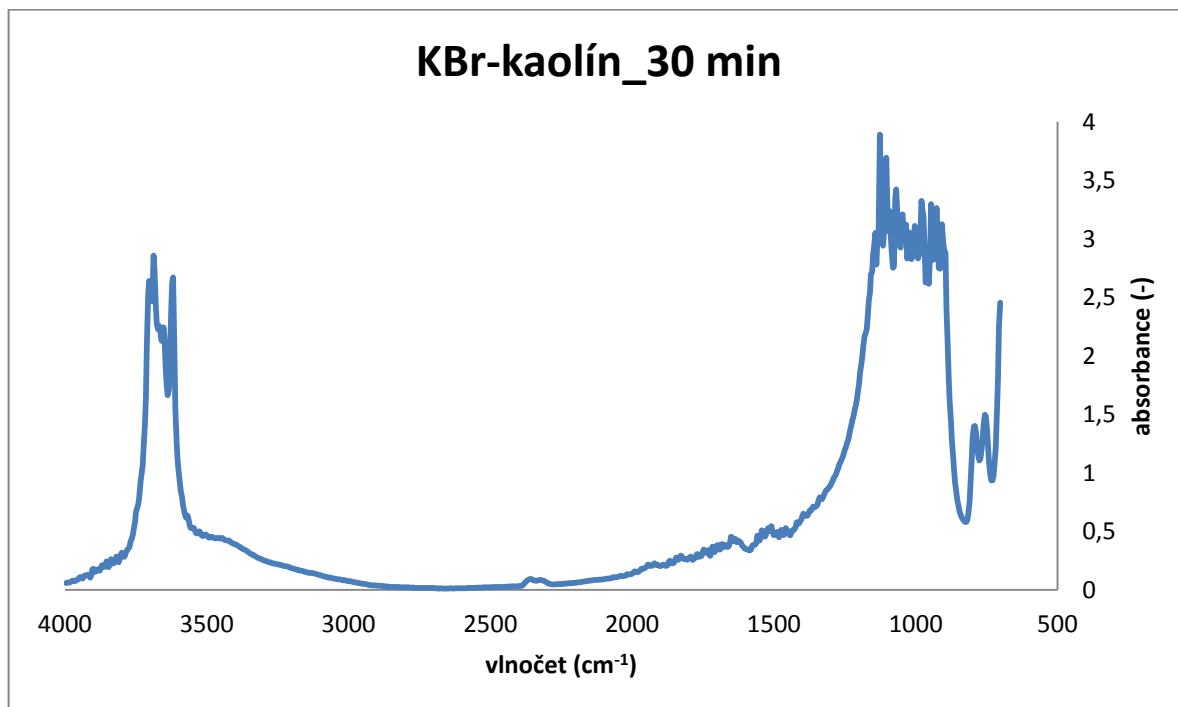
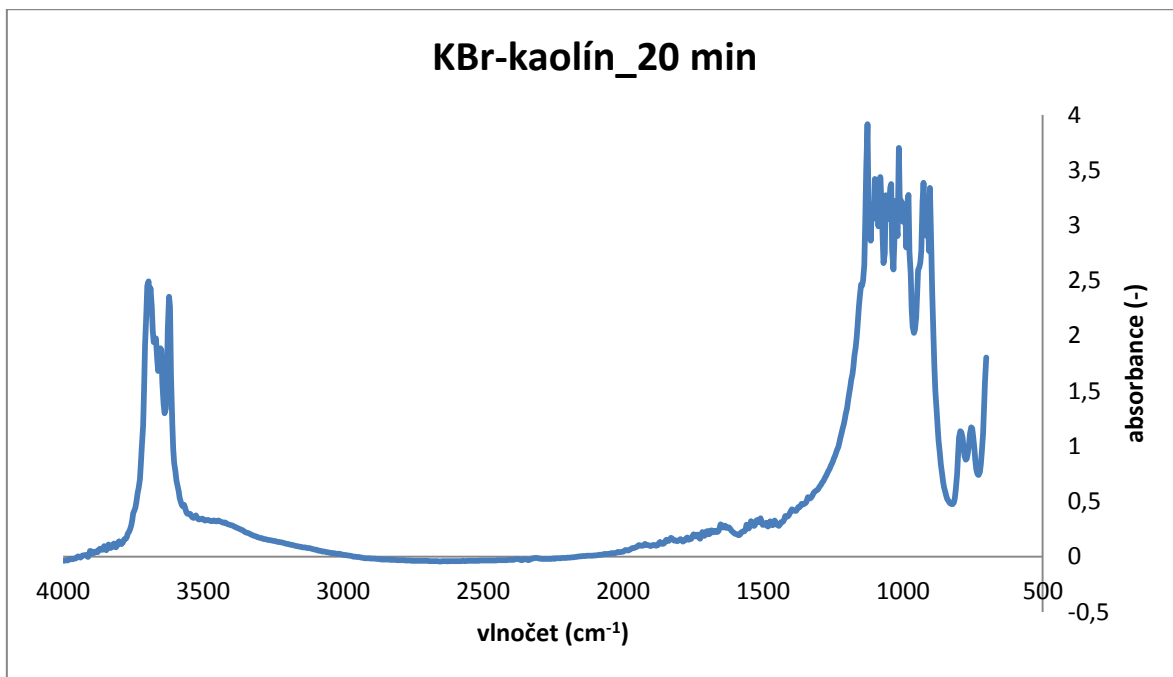
- KOMUNIKATIVNOST, FLEXIBILITA, SPOLEHLIVOST

MATEŘSKÝ JAZYK	Český jazyk
OSTATNÍ JAZYKY	Anglický jazyk – aktivně slovem i písmem
ŘIDIČSKÝ PRŮKAZ	Sk. B

16 SEZNAM PŘÍLOH

16.1 PŘÍLOHA P I: ZÁZNAM MĚŘENÍ SPEKTER POMOCÍ FT-IR SPEKTROFOTOMETRU.





16.2 PŘÍLOHA P II: NASTAVENÍ VSTŘIKOVACÍHO STROJE PRO HDPE TESTOVACÍ VZORKY.

The image displays four screenshots of the ARBURG control panel, showing the configuration and real-time data for an injection molding machine used for HDPE test samples. The screenshots are arranged in a 2x2 grid.

Top Left Screenshot: Ušlece (Temperature Control)

08.11.12 Čt 14:28

Ušlece aktuální provozní stav:

Nastavená hodnota []	Skutečná	Užkon	tolerance: zona:
S1821 = 1.8	Hodnota průtoku		Reálně nastavitelné chlaz. násyplny
T801 = 200 °C	202 °C	29 Z	T801Y = 15 °C 1 Ustupní zóna
T802 = 215 °C	223 °C	0 Z	T802T = 10 °C 2
T803 = 220 °C	221 °C	6 Z	T803T = 10 °C 3
T804 = 230 °C	228 °C	25 Z	T804T = 10 °C 4

f8000 = Topná pásna válce vyzkoušeny

Dovoleno: [30 - 450]
Ustup: T802 = 5

Buttons: Nastavení ušlece, Řízení nast. hodnot, Teploty 1 - Ušlece

Top Right Screenshot: Dávkování (Dosing)

08.11.12 Čt 14:21

Ustraha f4001 Kontrola kvality není zapnuta

t3091 = 1.14 s s3011 = 21.86 mm s4062 = 0.09 mm p4055 = 595 bar

1/2 Dávkování

t401 = 0.00 s zpoždění
f401 = 1 Počet stupňů

Chlazení / Dekomprese

t400 = 15.00 s doba chlazení
Dekomprese před/po dávkování:

t405 = 0.00 s zpoždění
v412 = 50.0 mm/s rychlost
s412 = 0.00 mm zdvih šnelu

Skutečné hodnoty
t4001 = 12 s doba chlazení

Stupeň 1:
v405 = 18.0 m/min obvodová rychl.
s405 = 5 bar zpětný tlak
s403 = 55.00 mm dráha dávkování

v4011 = 18.0 m/min obvodová rychl.
s3011 = 22.09 mm zdvih šnelu

Dovoleno: [-200 - 350]
Ustup: p405 = 5

Buttons: Nastavení dávkování, Řízení dekomprese, Uprázdnění, Kontrola kvality

Bottom Left Screenshot: Ustříkávání (Injection)

08.11.12 Čt 14:28

s403 = 55.00 mm dráha dávkování
t301 = 2.00 s zpoždění
f301 = 1 Počet stupňů

Stupeň 1:
v305 = 40.0 mm/s vstřik. rychlost
p310 = 1200 bar vstřikovací tlak
s305 = 15.00 mm bod přepnutí

Skutečné hodnoty
s4065 = 0.00 mm Zdvih při přepnutí
p4072 = 0 bar Tlak při přepnutí

v3011 = 0.0 mm/s vstřik. rychlost
p3011 = 0 bar tlak
s3011 = 55.56 mm zdvih šnelu

Dovoleno: [25 - 2200]
Ustup: p305 = 5

Buttons: Nastavení ústříkávání, Dotlak, Parametry kvality, Kontrola kvality

Bottom Right Screenshot: Dotlak (Pressure Control)

08.11.12 Čt 14:21

Ustraha f4001 Kontrola kvality není zapnuta

t3091 = 1.14 s s3011 = 0.10 mm s4062 = 0.09 mm p4055 = 595 bar

1/2 Dotlak

f311 = 2 Základní body profilu tlaku
v311 = 56.6 mm/s rychlost

t311 = 0.20 s doba rampování
p311 = 1800 bar základní bod 1
t312 = 25.00 s čas
v312 = 1800 bar základní bod 2

Skutečné hodnoty
t300 = 25.20 s Součet t311 až t320

Skutečné hodnoty
t3121 = 9 s čas
v3011 = -0.1 mm/s vstřik. rychlost
p3011 = 1801 bar tlak
s3011 = 0.10 mm zdvih šnelu

Dovoleno: [25 - 2200]
Ustup: v312 = 5

Buttons: Nastavení dotlak, Ustříkávání, Parametry kvality, Kontrola kvality

16.3 PŘÍLOHA P III: NASTAVENÍ VSTŘIKOVACÍHO STROJE PRO LLDPE TESTOVACÍ VZORKY

08.11.12 čt 18:58 ARBURG

t4821= 30,00 s s3811= 14,65 mm s4862= 0,00 mm p4855= 0 bar

1/ 2 Dotlak

f311 = 2 Základní body profilu tlaku
v311 = 56,6 mm/s rychlost

t311 = 0,20 s doba rampování
p311= 800 bar základní bod 1
t312 = 25,00 s čas
p312 = 800 bar základní bod 2

t300 = 25,20 s Součet t311 až t320
Skutečné Hodnoty

v3811= 0,0 mm/s vstřik.rychlost
p3811= 0 bar tlak
s3811= 14,65 mm zdvih šneku

Dovoleno: [25 - 2200]
Ustup: p311 =

Nastavení dříve Ustřikování Dotlak Parametry kvality Kontrola kvality

08.11.12 čt 18:59 ARBURG

t4821= 30,00 s s3811= 14,65 mm s4862= 0,00 mm p4855= 0 bar

1/ 2 Dávkování Chlazení / Dekomprese

t481 = 0,00 s zpoždění t490 = 15,00 s doba chlazení
f481 = 1 Počet stupňů Dekompresa před/po dávkování:

t485 = 0,00 s zpoždění
v412 = 50,0 mm/s rychlost
s412 = 0,00 mm zdvih šneku
Skutečné Hodnoty

Stupeň 1:
v483 = 18,0 mm/min obvodová rychl. v4811= 0,0 mm/min obvodová rychl.
p483 = 5 bar zpětný tlak
s483 = 55,00 mm dráha dávkování s3811= 14,65 mm zdvih šneku

Dovoleno: [0,00 - 60,00]
Ustup: s483 =

Nastavení dávkování Dávkování Dekompresa Uprázdnění Kontrola kvality

08.11.12 čt 18:58 ARBURG

t4821= 30,00 s s3811= 14,65 mm s4862= 0,00 mm p4855= 0 bar

1/ 2 Teploty 1 - Uálec

Uálec aktuální provozní stav:
[nastavená hodnota] []

Nastavená	Skutečná	Ujlon	tolerance: zona:
S1821= 1,0 Hodnota průtoku			Bučně nastavitelné chlez. násypky
T881 = 160 °C	159 °C	18 X	T8811= 15 °C 1 Ustupní zóna
T882 = 170 °C	169 °C	5 X	T8821= 18 °C 2
T883 = 175 °C	174 °C	6 X	T8831= 18 °C 3
T884 = 180 °C	180 °C	8 X	T8841= 18 °C 4

f8888= Topná pásna uálec vyzkoušený

Dovoleno: [30 - 450]
Ustup: T884 =

Nastavení uálec Řízení nast. hodnot Teploty 1 Dávka Kontrola kvality

08.11.12 čt 18:58 ARBURG

t4821= 30,00 s s3811= 14,65 mm s4862= 0,00 mm p4855= 0 bar

1/ 2 Ustřikování

s483 = 55,00 mm dráha dávkování
t381 = 2,00 s zpoždění
f381 = 1 Počet stupňů

Stupeň 1:
v385 = 50,0 mm/s vstřik.rychlost
p385 = 1000 bar vstřikovací tlak
s385 = 18,00 mm bod přepnutí
Skutečné Hodnoty
s4865= 0,00 mm Zdvih při přepnutí
p4872= 0 bar Tlak při přepnutí

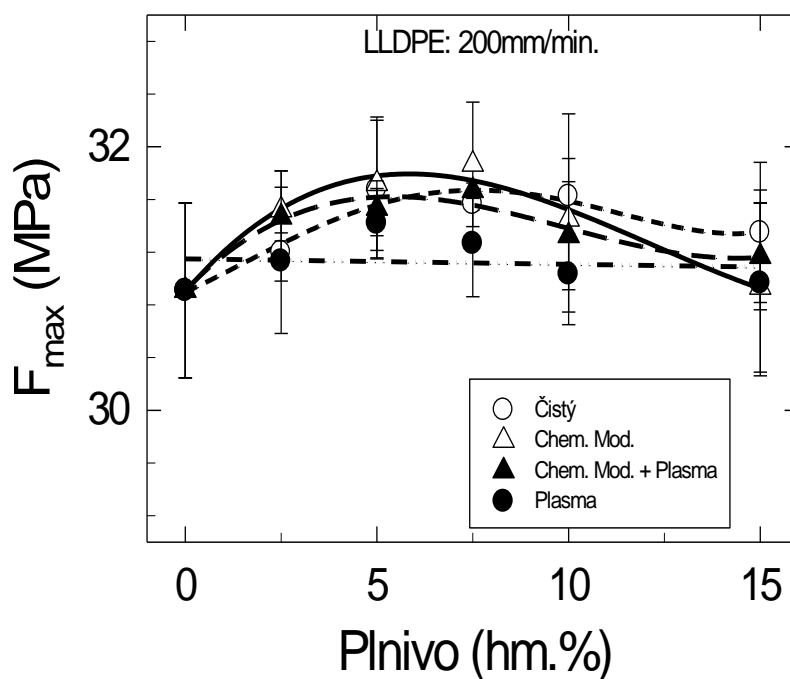
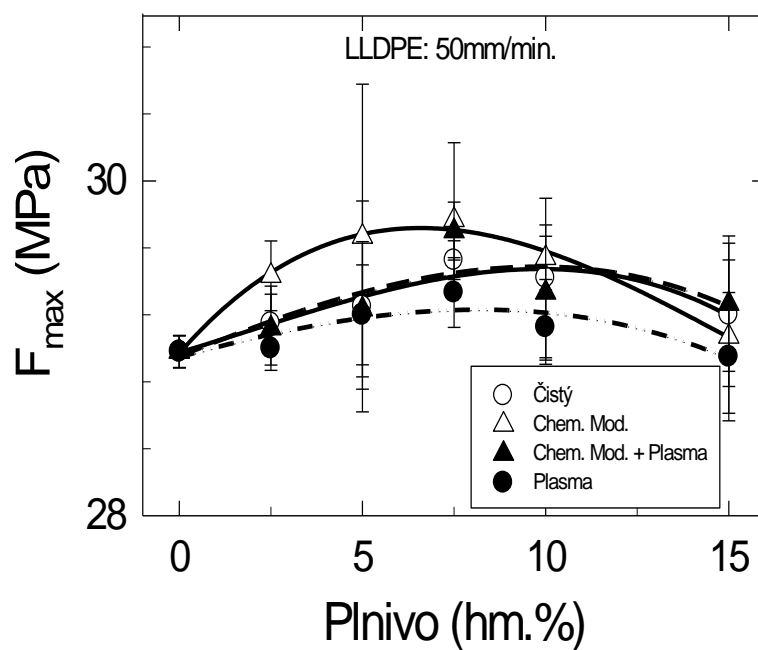
v3811= 0,0 mm/s vstřik.rychlost
p3811= 0 bar tlak
s3811= 14,65 mm zdvih šneku

Dovoleno: [25 - 2200]
Ustup: p385 =

Nastavení dříve Ustřikování Dotlak Parametry kvality Kontrola kvality

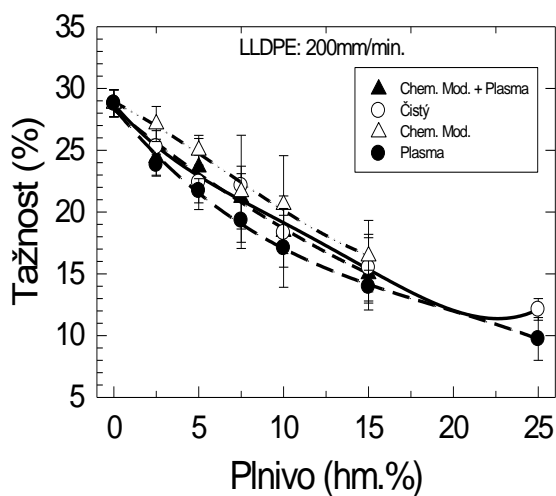
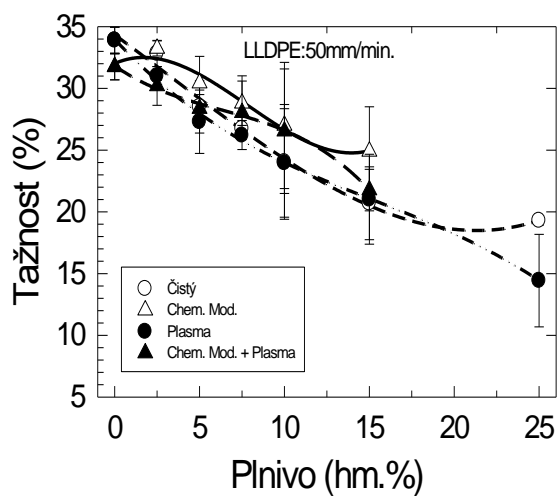
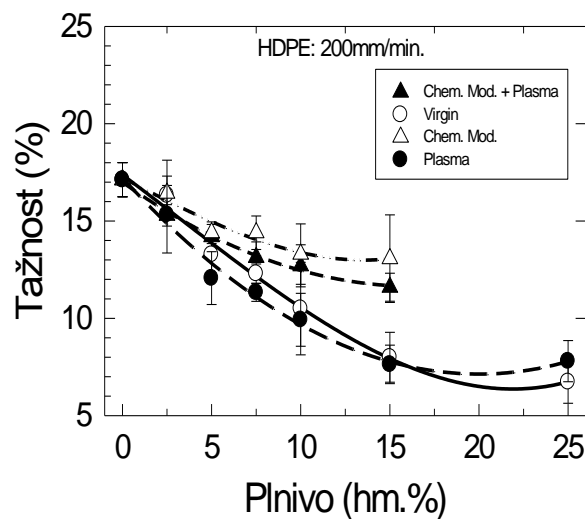
16.4 PŘÍLOHA P IV: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO LLDPE MATRICI

Závislost použitého procenta naplnění a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{\max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 50mm/min a 200mm/min.



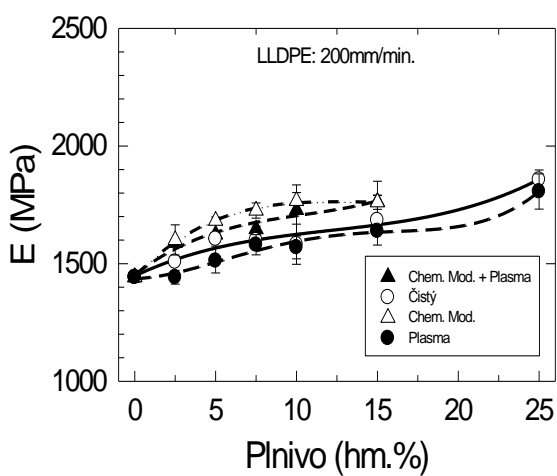
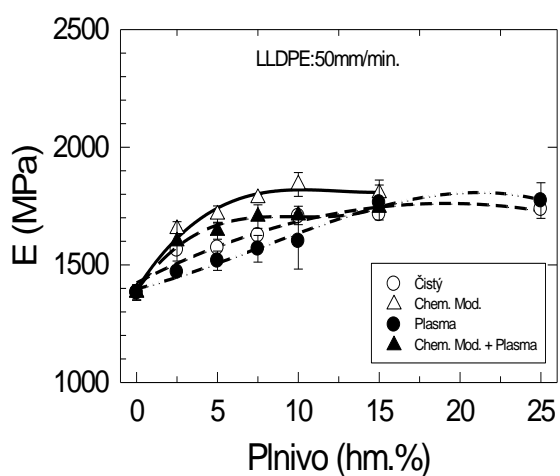
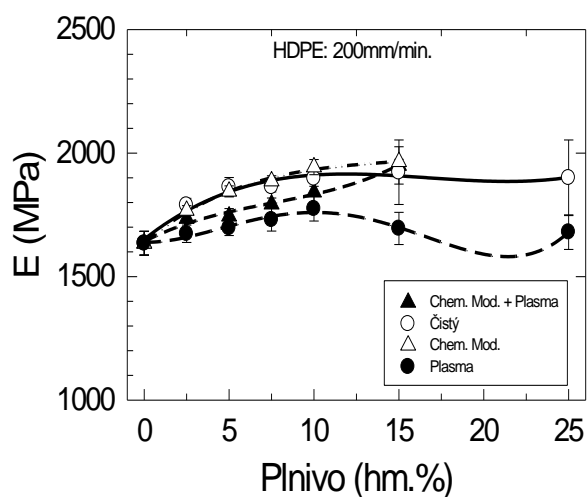
16.5 PŘÍLOHA P V: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO HDPE a LLDPE MATRICI

Grafická závislost tažnosti na míře plnění kompozitu pro deformační rychlosti 50 a 200 mm/min. pro HDPE a LLDPE matrici.



16.6 PŘÍLOHA P VI: VÝSLEDKY TAHOVÉ ZKOUŠKY PRO HDPE a LLDPE MATRICI

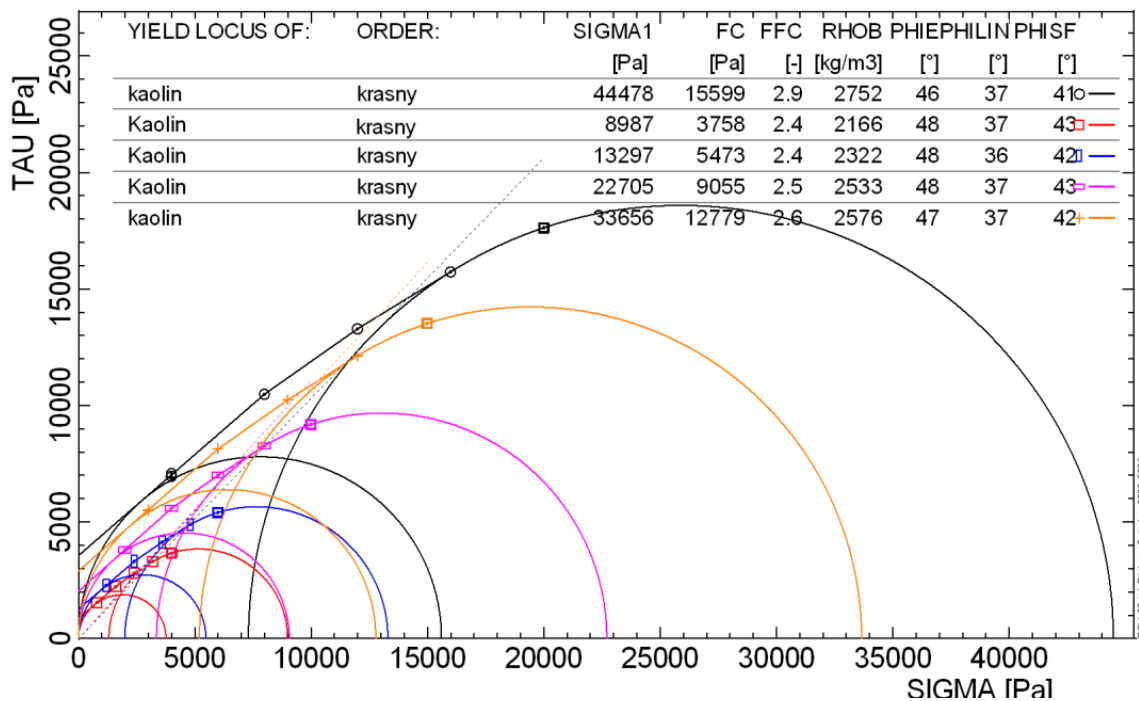
Grafická závislost modulu pružnosti E na míře plnění kompozitu pro deformační rychlosti 50 a 200 mm/min. pro HDPE a LLDPE matrici.



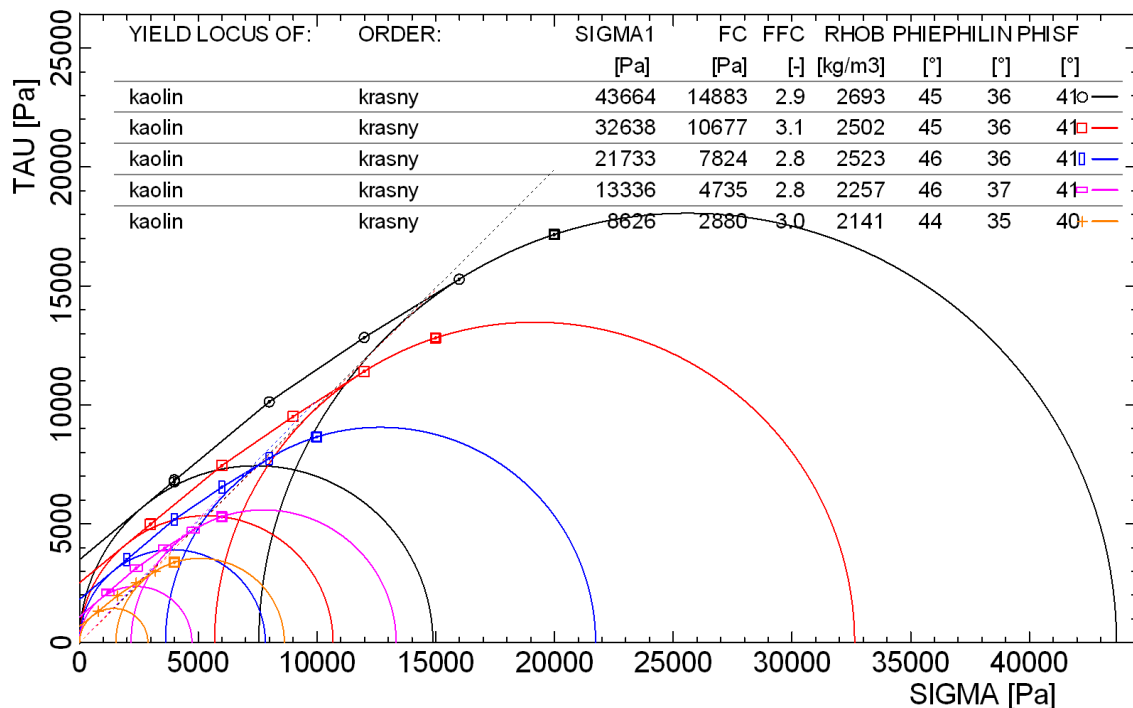
16.7 PŘÍLOHA P VII: SMYKOVÁ ZKOUŠKA NA SCHULZOVĚ ROTAČNÍM SMYKOVÉM STROJI RST-XS.

Naměřené výsledky a grafické vyjádření sypných charakteristik pomocí Mohrových kružnic pro plazmou nemodifikovaný kaolin, i pro plazmou modifikovaný v rozsahu 10-30min.

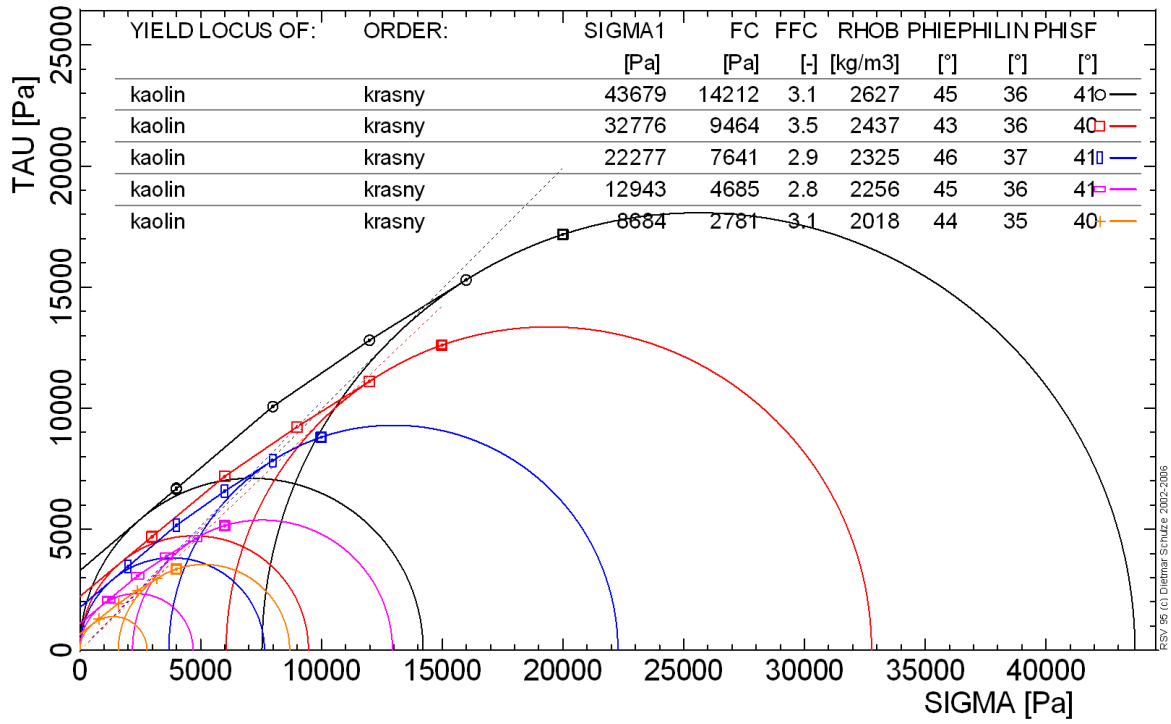
Čistý – 0min.



Plasma – 10 min.



Plasma – 20 min.



Plasma – 30 min.

