PP/mikromletý vápenec – nanokompozity: optimalizace přípravy

Bc. Kateřina Blinková

Diplomová práce
2010

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Kateřina BLINKOVÁ**
Studijní program:	**N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Technologie a management**
Téma práce:	**PP/mikromletý vápenec: Vliv podmínek přípravy na výsledné vlastnosti kompozitu**

Zásady pro vypracování:

Mikromletý vápenec je v porovnání s nanoplnivy cenově dostupnějším typem plniva. Diplomová práce bude rozdělená do dvou částí. Teoretická část bude obsahovat stručnou charakteristiku polymerní matrice a plniva. V praktické části bude popsána příprava kompozitů: zařízení a podmínky přípravy. Současně bude práce obsahovat charakteristiku metod, které budou použity k hodnocení morfologie (transmisní a skanovací elektronová mikroskopie) a ke změně mechanických vlastností (tahové zkoušky a dynamicko mechanická analýza). Vzhledem k použitým podmínkám přípravy bude také provedeno měření FTIR. Pro ucelený celek budou srovnány výsledky s daty pro PP/Dellite 72T a 67G.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WANG, G.; CHEN, X.; ZHANG, L. Nano-CaCO3/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE [online]. 2002, 21, 985-986 , 04-12-09 [cit. 04-12-09].
MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry [online]. 2008, 14, 535-563 , 04-12-09 [cit. 04-12-09].
CHAN, C., et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer [online]. 2002, 43, 2981-2992 [cit. 04-12-09].
DUCHÁČEK, V. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2nd ed. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 280 p. ISBN 80-7080-617-6.
KRATOCHVÍL, B.; ŠVORČÍK, V.; VOJTĚCH, D. Úvod do studia materiálů. 1st ed. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. 191 p. ISBN 80-7080-568-4.
MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. Polymery výroba struktury, vlastnosti a použití. Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Hana Kubišová**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan

L.S.

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Abstrakt česky

Diplomová práce navazuje na předchozí studii, ve které byly připraveny PP/Dellite nanokompozity. Práce byla tedy zaměřena na přípravu kompozitů, které by mohly mít podobné vlastnosti, jako již zmiňované nanokompozity. Polymerní matrice byla opět tvořena polypropylenem, avšak jako plnivo byly použity dva typy mikromletého vápence – Omya EXH 1SP a Omyocarb 5VA. Kompozity byly připraveny při rozdílných rychlostech hnětení, doba hnětení byla stejná. Připravené kompozity byly podrobeny testům, které byly zaměřeny na studium morfologie (SEM, TEM), mechanických vlastností (tahové zkoušky, DMA) a FTIR měření.

Klíčová slova: polypropylen, mikromletý vápenec, kompozit, mechanické vlastnosti, nanoplnivo, morfologie, degradace.

ABSTRACT

Abstract in English

This thesis builds on the previous study concerning preparation of PP/Dellite nanocomposites. It focuses on preparation of such composites that might have similar properties as the already mentioned nanocomposites. Again, the polymer matrix consists of polypropylene, although two kinds of micronised calcium – Omya EXH 1SP and Omyocarb 5VA – are now used as filling agents.

The composites were prepared at different moulding speeds, moulding times were constant. The prepared composites were subjected to morphology (SEM, TEM) and mechanical properties determination (tensile tests, DMA) tests and FTIR measurements.

Keywords: polypropylene, micronized calcium, composite, mechanical properties, nanofiller, morphology, degradation.

Poděkování

Zejména děkuji své vedoucí práce Ing. Hance Kubišové, za množství odborných rad, návrhů, poskytnutí konzultací a velkou obětavost při vypracování této diplomové práce. Děkuji také Ing. Dagmar Měřínské Ph.D. - za pomoc při přípravě vzorků, měření RTG a poskytnutí cenných rad při vypracování diplomové práce.

Mé poděkování dále patří mému příteli, který mě po celou dobu studia při zaměstnání velmi podporoval.

V neposlední řadě mé díky směřují k firmě Glass Service a.s., za podporu při studiu, za možnost studovat v tak kolegiálním prostředí (zejména děkuji kolegům z divize laboratoří za psychickou podporu), za časovou i finanční podporu při studiu.

Příjmení a jméno: ……. Obor: …….

P R O H L Á Š E N Í

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně ....

[1] *zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:*

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

[2] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

[3] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

OBSAH

ÚVOD **9**

I TEORETICKÁ ČÁST **11**

1 POLYOLEFINY **12**

1.1 POLYPROPYLEN (PP) 12

1.1.1 Příprava PP 13

1.1.2 Typy PP 14

1.1.3 Zpracování PP 15

1.1.4 Aplikace PP 16

2 MIKROMLETÝ VÁPENEC **17**

2.1 PŘÍRODNÍ $CaCO_3$ 17

2.2 SYNTETICKÝ $CaCO_3$ 18

KOMPOZITNÍ MATERIÁLY **20**

2.3 MORFOLOGIE 21

2.3.1 Rentgenografie 22

2.3.2 Elektronová mikroskopie 23

2.4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI 25

2.4.1 Tahové zkoušky 26

2.4.2 Dynamická mechanická analýza (DMA) 28

2.5 DEGRADACE 29

2.5.1 FTIR 30

II PRAKTICKÁ ČÁST **32**

3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE **33**

4 POUŽITÉ MATERIÁLY **34**

4.1 POLYMERNÍ MATRICE 34

4.2 PLNIVA 34

4.3 SLOŽENÍ SMĚSI 35

5 PODMÍNKY PŘÍPRAVY A HODNOCENÍ **36**

5.1 ZAŘÍZENÍ 36

5.1.1 Laboratorní hnětič KO-Brabender PL 2000 36

5.1.2 Laboratorní lisy 37

5.2 HODNOCENÍ PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ 37

5.2.1 Morfologie 37

5.2.1.1 RTG 38

5.2.1.2 TEM 38

5.2.1.3 SEM 38

5.2.2 Mechanické zkoušky 39

5.2.2.1 Tahové zkoušky 39

5.2.2.2 DMA 40

5.2.3 FTIR 40
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 41
6.1 RTG 41
6.2 SEM 42
6.3 TEM 45
6.4 TAHOVÉ ZKOUŠKY 47
6.4.1. VLIV PODMÍNEK PŘÍPRAVY NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU PP/OMYOCARB 5VA 47
6.4.2. VLIV PODMÍNEK PŘÍPRAVY NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU PP/OMYA EXH 1 SP 50
6.4.3. SROVNÁNÍ TYPU PLNIVA A JEHO VLIVU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI 53
6.5 DMA 61
6.6 FTIR 62
ZÁVĚR 65
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 67
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 71
SEZNAM OBRÁZKŮ 74
SEZNAM TABULEK 75
SEZNAM ROVNIC 76
SEZNAM GRAFŮ 77
SEZNAM PŘÍLOH 78

ÚVOD

Naše civilizace žije nyní v *době polymerní* (snad můžeme i říci v době *kompozitní*). Polymery jsou látky neobvyklého rozsahu vlastností, které ve svých velkých molekulách obsahují převážně atomy uhlíku, vodíku a kyslíku. Ve formě výrobku jsou polymery, většinou v pevném stavu, avšak zpracováním (v určité fázi kapalnosti) lze polymerům udělit tvar budoucího výrobku (za zvýšeného tlaku a teploty) [1].

Vývoj nových materiálů „na míru“ je řešením, poměrně naléhavých problémů lidstva, jako jsou energetika, zdraví, voda a potraviny [2]. Potřeba nejnovějších technologií, ale také potřeba vývinu budoucích technologií, se odvíjí od stále se vyvíjejících nových chemikálií a materiálů – je zde nutnost potýkat se s otázkami nákladovosti a recyklovatelnosti. Důvodem není jen světová úspora materiálu, ale i jeho vzrůstající cena a výhledově se blížící nedostatek energie (její stále se zvyšující cena).

Kompozitními materiály rozumíme stabilní materiály skládající se alespoň ze dvou složek zkombinovaných tak, aby uživateli nabídly specifické užitné vlastnosti. První složkou je matrice (určuje tvar příslušnému výrobku - např. pryskyřice, ostatní polymery), druhou složku pak tvoří plnivo (dodává pevnost kompozitu – vláknová a částicová plniva). Díky vlastnostem kompozitních materiálů, je oblast jejich využití téměř neomezená. K nezastupitelným výhodám kompozitních materiálů patří jejich nízká hmotnost (až o 80% nižší než ocel a o 30% nižší než hliník – tyto materiály jsou aplikovány jako např. střešní nosné konstrukce), vysoká pevnost, odolnost proti korozi (aplikace v chemickém průmyslu – úpravny vody), nevodivost, elektromagnetická transparentnost, rozměrová stálost a mnoho dalších výhodných vlastností.

Polymerní nanokompozity jsou v současnosti materiály, které zaujímají pozornost řady vědců, vzhledem ke svým unikátním vlastnostem, v celé řadě aplikací [2, 3]. Výzkum nanokompozitů je směřován zejména na oblast automobilového průmyslu, průmyslu leteckého, obalových materiálů apod. V automobilovém průmyslu je výzkum zaměřen zejména na výrobu dílů o nízké hmotnosti a zároveň je cílem získat díly o vysoké pevnosti. Další využití nanokompozitů je skutečně široké – od nátěrových hmot (zlepšení tepelné odolnosti, odolnosti proti poškrabání, proti UV záření, snížení koeficientu tření a zlepšení mnoha dalších vlastností), přes medicínské a elektronické využití (vysokokapacitní záznamová media, palivové články, vysokokapacitní baterie), stavební průmysl (výroba nosníků, izo-

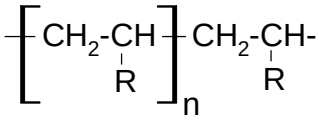
lačních materiálů). Své využití nachází nanomateriály také ve sportu, kde je můžeme vidět ve formě rybářských prutů, tenisových raket, lyžařských holí, lyží apod. [2,3].

Kompozitní materiály nás obklopují a potřebou člověka je získávat nové, lepší a efektivněji využitelné materiály, což nám nové technologie umožňují.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYOLEFINY

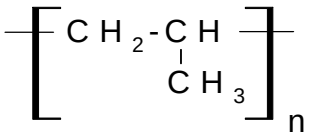
Polyolefiny (Obr. 1) představují synteticky vyráběné polymery s největší absolutní spotřebou (objem výroby PE a PP celosvětově dosáhl, v roce 1999, 38,8 mil. t PE a 28 mil. t PP) [4]. Jde o homopolymery a kopolymery olefinů (tj. alkenů). Mezi nejdůležitější polyolefiny patří homopolymery a kopolymery ethylenu, propylenu a homopolymer 1-butenu [1, 5]. Steroregulární polyolefiny jsou mikrokrystalické .



Obr. 1. Obecný vzorec polyolefinů [5].

Rozšířenost a vysokou spotřebu polyolefinů udává cenová dostupnost surovin, dobrá zpracovatelnost, obsáhlá surovinová základna a relativně výhodné uživatelské vlastnosti, vyznačují se také chemickou odolností a netoxičností. Použití nacházejí polyolefiny jako konstrukční materiály jak v automobilovém průmyslu, tak v elektrotechnice, při výrobě vláken apod.

1.1 Polypropylen (PP)



Obr. 2. Polypropylen

Monomerem pro přípravu polypropylenu (PP) je propylen $CH_2 = CH – CH_3$ (bod varu -47,7 °C). Propylen vzniká při tepelném zpracování ropy, čistí se absorpčními postupy na molekulárních sítech, nebo destilací [5].

Polypropylen (obr.2) se řadí mezi druhý nejznámější polyolefin. PP je lineární, termoplastický, nepolární, avšak vzhledem ke stupni krystalinity (60 – 75%) je neprůhledný. Teplota tání čistého izotaktického PP je 176°C. Jeho vlastnosti jsou určeny polymerací, použitými

katalyzátory a závisí také na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity [4]. PP má menší odolnost za nižších teplot než PE, při teplotách pod 0°C má sklon ke křehnutí. Naopak vůči vyšším teplotám je odolnější než PE a lze ho tedy použít pro náročnější aplikace s teplotní odolností do 100°C (krátkodobě do 135°C) [6]. PP je dloužitelný (vznikají orientované struktury - fibrily), proto je používán pro výrobu vláken - zvlákněný polymer se dlouží o 400 – 800% a následně se stabilizuje (zahříváním na 100°C). PP má také výrazně nižší sklon ke korozi pod napětím (vzhledem k ostatním polyolefinům), vykazuje vyšší pevnost v ohybu i tvrdost, ale nižší rázovou houževnatost než HDPE (Tab. 1)[4].

Hustota [$kg.m^{-3}$]	900 až 910
Pevnost v tahu	22 až 32
Tažnost [%]	120 - 700
Houževnatost [$kJ.m^{-2}$]	10 až 15
Navlhavost [%]	0,1

Tab. 1. Fyzikální vlastnosti polypropylenu [1].

1.1.1 Příprava PP

PP lze připravit radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu – čímž lze získat pouze ataktický polypropylen. Při použití katalyzátorů Zieglerova typu vzniká z monomeru vysokomolekulární izotaktický polypropylen (vysoce krystalický). Dnes se výroba PP (stereospecifického) podobá výrobě polyetylenu nízkotlakým způsobem, polymerace probíhá koordinačním mechanismem na Ziegler - Nattových katalyzátorech [4]. Výtěžek izotaktického PP je více než 90%, ale pro zvlákňování je nutno dosáhnout tzv. indexu takticity vyššího než 95%. Podíl ataktické složky při polymeraci lze snížit, pomocí metalocenových katalyzátorů, až na 1% [1].

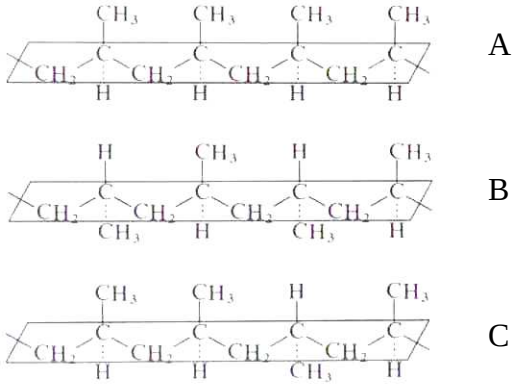
Ataktický podíl, který zhoršuje mechanické vlastnosti PP, je možno „vyprat“ alifatickými uhlovodíky (př. hexanem), ve vypraném polymeru jsou zbytky katalyzátoru dezaktivovány

metalocenem, kyselinou chlorovodíkovou a vše je nakonec neutralizováno pomocí NaOH. Následně je výsledný produkt odstředěn a sušen ve fluidní sušárně.

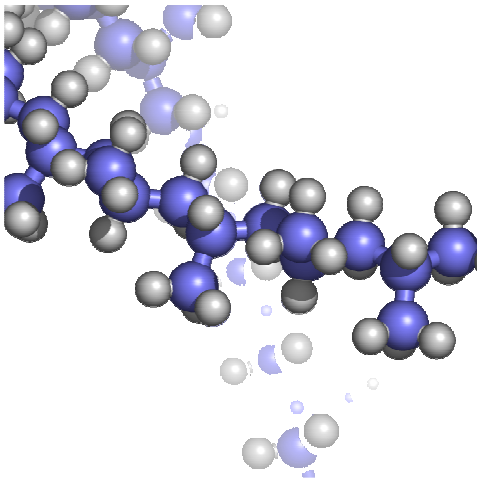
1.1.2 Typy PP

Pro PP je charakteristická methylová skupina (-CH_3). V závislosti na podmínkách a použitém katalyzátoru dochází ke vzniku 3 různých typů polypropylenu, lišících se prostorovým uspořádání –CH_3 skupin na hlavním řetězci (obr. 3):

- ✓ *ataktický PP*: s nepravidelným uspořádáním skupin –CH_3 (má velmi nízkou teplotu tání a je tedy nežádoucím produktem),
- ✓ *izotaktický PP*: –CH_3 skupiny jsou na jedné straně uhlíkového řetězce (teplota tání 176°C),
- ✓ *syndiotaktický PP*: –CH_3 skupiny mají střídavé uspořádání (obr. 4).



Obr. 3. Prostorová uspořádání PP, A – izotaktický PP,
B – syndiotaktický PP, C – ataktický PP [4].



Obr. 4. Prostorový model syndiotaktického PP [7].

Stereoregularita PP se určuje na základě nerozpustnosti izotaktického PP ve vroucím heptanu, ataktický PP a stereoblokový PP (s ataktickými a izotaktickými segmenty řetězce) jsou rozpustné ve vroucím heptanu. Podíl PP, který je nerozpustný ve vroucím heptanu, označujeme jako index izotakticity a uvádí se v hmotn. % [4].

Vzrůstající takticita PP vede ke zvýšení stupně krystalinity, pevnosti v napětí, teploty tavení, tvrdosti [4, 8].

Srovnání mezi typy prostorového uspořádání PP je uvedeno v následující tabulce (Tab.2):

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm3	0,92–0,94	0,8–0,91	0,85–0,90
Bod tání, °C	165	135	–
Rozpustnost v uhlovodíku při 20°C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

Tab. 2. Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [4]

1.1.3 Zpracování PP

PP lze zpracovávat technologií vstřikování (používají se převážně kopolymery s indexy toku taveniny 3 – 10 g/10min, při teplotě 205 - 208°C), vytlačování př. potrubí (při teplotě 200 - 270°C), vyfukování (menší a duté předměty), vytlačování a lisování při teplotách do 280°C [4, 5] (při teplotách nad 280°C nastává nebezpečí termo-oxidačního odbourávání). U modifikovaných typů polypropylenu lze použít také technologii válcování. PP je svařitelný, lepení však je možné jen po speciální úpravě PP [1, 5].

1.1.4 Aplikace PP

PP lze zpracovat téměř všemi technologiemi určenými pro termoplasty. Je používán v extrémně široké škále aplikací (Obr. 5) (průhledný nebo zabarvený pigmenty), např. obaly na potraviny, filmy, tkaniny, v automobilovém a spotřebním průmyslu (vstřikované dílce přístrojových desek, ventilátory, nárazníky, součásti kuchyňských přístrojů a vysavačů), lékařské přístroje (dílce injekčních stříkaček apod.), také trubky a vodní armatury. Nachází využití ve výrobě mechanicky i chemicky odolných vláken [1, 5]. Ataktický PP se využívá k výrobě chlorovaného PP, pro výrobu lepidel a k izolaci elektrických kabelů [4].

Obr. 5. Výrobky z PP (příklady využití PP v praxi)

2 MIKROMLETÝ VÁPENEC

Jedním z nejčastěji použitých minerálních disperzních plniv je přírodní a syntetický uhličitan vápenatý. Důvodů, proč je uhličitan vápenatý ($CaCO_3$) využit jako plnivo polymerních materiálů, je nepřeberně. Zejména je $CaCO_3$ dostatek, jakožto přírodní suroviny a s tím souvisí jeho nízká cena. K dalším přednostem $CaCO_3$ patří: zdravotní nezávadnost, vysoký stupeň bělosti, hodnota indexu lomu, dostupnost v širokém intervalu velikosti částic, možnost jejich povrchové úpravy, dobrá dispergovatelnost, nízký obsah vlhkosti (bez obsahu krystalické vody) atd. V porovnání s jinými plnivy má $CaCO_3$ nižší ztužující efekt [9].

Při mikroskopickém pozorování, u vápence, pozorujeme poměrně velké částice kalcitu, bezbarvá zrna a úlomky s ostrými hranami nepravidelného tvaru, vápenec vykazuje velmi silný dvojlom [10].

Spotřeba $CaCO_3$ odpovídá asi 65% z celkové roční spotřeby plniv v plastech, je tedy nejpoužívanějším plnivem v rámci četnosti použití v plastikářském průmyslu [11]. Nejlevnější stupně vápence jsou primárně využívány ke snížení výrobních nákladů materiálů, naopak zase nejkvalitnější druhy vápence jsou užívány k modifikací rozličných vlastností materiálů, obojí během zpracování finálních směsí. Vápence dělíme zejména na přírodní minerály a synteticky srážené stupně vápence [11, 13].

2.1 Přírodní $CaCO_3$

Přírodní $CaCO_3$ se vyskytuje ve formě usazených hornin (Obr. 6.), jako složka křídy, vápence a mramoru. Vyskytuje se ve dvou krystalických soustavách, aragonit (kosočtverečná) a kalcit (hexagonální soustava), z nichž stabilnější je kalcit [9]. Jednou ze základních vlastností přírodního $CaCO_3$ je stupeň bělosti, který je závislý na lokalitě ložiska vápence (např. obsah železa způsobí zbarvení vápence do bledě žluta) a na následném způsobu úpravy [9, 11]. Souběžně s lokalitou, výskytu vápence v přírodě, se mění i tvar a velikost částic, dispergační vlastnosti, zatímco index lomu a hustota zůstávají stejné [9].

Obr. 6. Přírodní vápenec [12]

Přírodní $CaCO_3$ se po vytěžení upravuje praním, plavením, flotací, elektrickou separací a následným mletím a tříděním. Jsou využity třecí válcové stroje, kulové mlýny, kolíkové mlýny společně s širokým spektrem vzdušných třídičů [11]. Průměry částic vápenců jsou závislé na typu použitého mlýnu, velikosti krystalů a na odporu při rozmělňování.

2.2 Syntetický $CaCO_3$

Srážený (syntetický) $CaCO_3$ se od přírodního typu odlišuje užší distribucí velikosti částic a jejich menším rozměrem, ale zejména větší chemickou čistotou. Podle volby typu srážení je možno vyrobit uhličitan v krystalické soustavě jak kalcitu, tak aragonitu.

Syntetický srážený vápenec: je běžně vyráběn z přírodního vápence následujícím postupem:

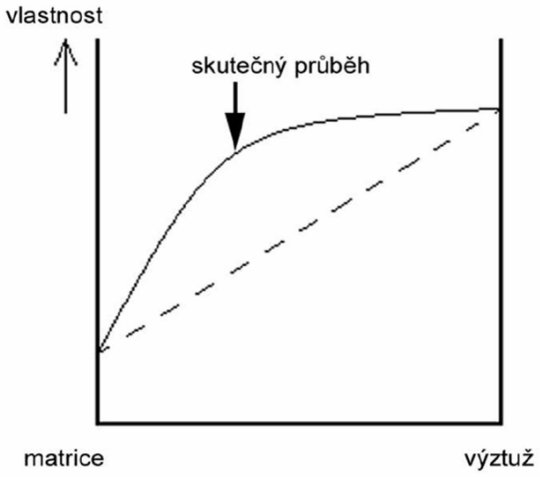
- ✓ kalcinace vápence - s přidáním CaO (+ CO_2)
- ✓ hydratace oxidu vápenatého na hydroxid vápenatý
- ✓ rozpouštění a srážení uhličitanu vápenatého za přítomnosti CO_2
- ✓ filtrace, sušení a deaglomerace vzniklého vápence.

Uvedené typy vápence jsou zpravidla používány jako plniva kaučukových nebo termoplastických eleastomerů, kde jsou dvojné vazby využity pro navázání plniva a k vyztužení. Srážený vápenec je používán v případech, kdy je malá velikost částic klíčovým faktorem.

Ve srovnání s přírodním $CaCO_3$ je srážený vápenec zejména dražší – jeho výroba zvyšuje pořizovací náklady plniva, má menší pigmentační schopnost a v neposlední řadě je energeticky náročnější pro zpracování směsí (příčinou je větší specifický povrch interagující s polymerem více, proto je nutno toto plnivo dávkovat v menším množství) [14].

KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitními materiály (kompozity) rozumíme vícesložkové materiály složené ze dvou či více fází, lišícími se vzájemně svými fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi [15, 16]. Spojitou (kontinuální) fázi kompozitu nazýváme matrice a nespojitou fázi nazýváme výztuž, nebo plnivo. Výztuž je nositelem výrazně lepších vlastností (např. pevnost, modul pružnosti, tvrdost apod.) – vyztužením tedy získáme výrazně lepších vlastností získaného kompozitního materiálu. Úkolem matrice je spojit výztuže dohromady v příčném řezu tak, aby byly zlepšeny mechanické vlastnosti. Výroba syntetických kompozitních materiálů využívá postupů mechanického mísení nebo spojování jednotlivých složek [15]. U kompozitních materiálů můžeme hovořit o tzv. synergismu (obr. 7), což znamená, že vlastnosti celého kompozitu jsou lepší, než kdyby byly sečteny vlastnosti jednotlivých složek. Synergismus vede k novým, lepším vlastnostem kompozitních materiálů.



Obr. 7. Synergická povaha složek kompozitu [15]

Zvláštní skupinu kompozitů tvoří nanokompozity, velikost plniva je zde v řádech nanometrů. Rozhodující je zejména velký povrch mezifáze mezi matricí a plnivem [16]. Důležitá, avšak obtížná je správná distribuce a dispergace částic nanoplniva v daném polymeru.

Nanokompozity jsou složeny ze dvou základních složek: matrice a nanoplniva. Matrice vykazuje ve srovnání s plnivem – nižší pevnost, avšak vyšší pružnost, je nositelem mechanicko-fyzikálních a chemických vlastností. Matrice tak zajišťuje přenos vnějšího zatížení

na zpevňující fázi (plnivo). Plnivo má vyšší pevnost, než matrice a zároveň vyšší modul pružnosti. Výsledné vlastnosti kompozitu jsou dány velkou měrou volbou tvaru a typu plniva. Některá plniva mohou zlepšit další vlastnosti jako např. dimenzionální stabilita (zejména během tvarování), či vodivost [17].

Nanokompozitní materiály mají, ve srovnání s čistou polymerní matricí, lepší následující vlastnosti:

- ✓ mechanické vlastnosti – vyšší tuhost, tvrdost a pevnost,
- ✓ vyšší tepelnou stabilitu,
- ✓ redukci smrštění a zkroucení,
- ✓ vyšší odolnost proti hoření – brání vzplanutí a při hoření neodkapávají,
- ✓ tenkostěnnost,
- ✓ příznivý poměr hmotnosti a ceny apod. [Liberec].

Mezi nevýhody nanokompozitů (a to v dnešní době dosti závažným) patří jejich druhotná, téměř nezpracovatelnost [18]. Dochází ke zvýšení zátěže životního prostředí, po skončení užitného cyklu výrobku.

Význam kompozitních materiálů neustále roste v různých oblastech techniky. Příkladem využití nanokompozitů je zlepšení mechanických vlastností heterogenních materiálů, v porovnání s jejich složkami, které mohou být důsledkem změn v šíření lomových drah. U plastů je možno změny pozorovat již od koncentrací 0,5 – 5hm.%. Avšak v průmyslových produktech se obsah složky blíží úrovni 50hm.% a může být i vyšší [19].

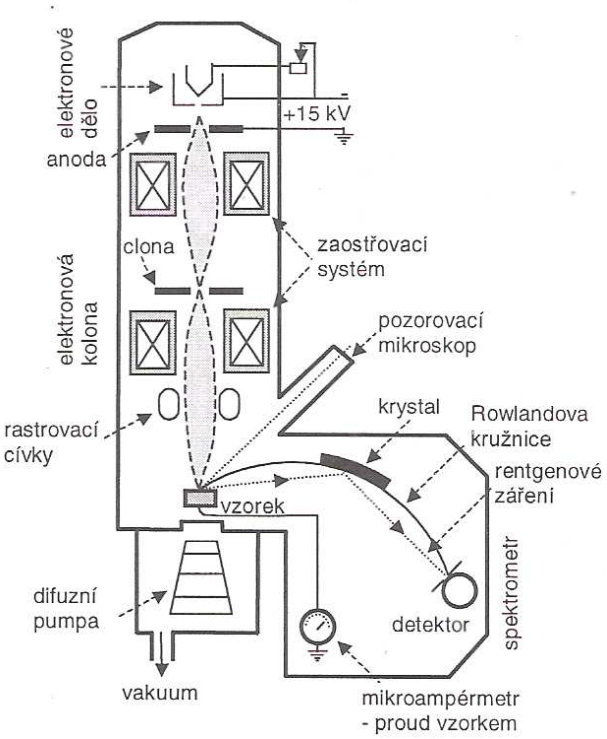
2.3 Morfologie

Morfologií (jinak také známou jako nauka o struktuře) rozumíme uspořádanost polymeru na nadmolekulární úrovni. Morfologie se zabývá nadmolekulární úrovní strukturní hierarchie, tedy organizovanými soubory tvořenými soubory mnoha molekul (většinou jde o různě uspořádané krystalické struktury) [20, 21]. Morfologie polymerů závisí na chemickém

složení, konfiguraci řetězců a na stupni polymerace, zároveň ji ovlivňují další parametry – např. způsob zpracování a termomechanická historie polymeru [22].

2.3.1 Rentgenografie

Rentgenová spektrální analýza (obr. 8) využívá skutečnosti, že každý prvek absorbuje velmi silné záření charakteristické vlnové délky, umožňující (podle absorbovaného nebo vyzářeného záření) určit složení prvků v materiálu, popř. jejich množství. Analýzou lze tedy zjistit o jaký materiál se jedná. Rentgenografii lze dělit na emisní a absorpční rentgenovou analýzu.



Obr. 8. Schéma elektronové mikrosondy [23]

Difrakční rentgenová analýza je užívána ke zjištění krystalových rozměrů a tvarů, zejména k určování typu krystalové mřížky [23]. Při dopadu rentgenového záření na krystal dochází k rozptylu záření a jeho následné difrakci. Difrakční metody lze dělit na monokrystalové a polykrystalové (práškové) metody. Podle typu použitého záření, pak dělíme difrakční metody na monochromatické (většina difrakčních metod) a polychromatické [24].

V polykrystalickém vzorku jsou krystality orientovány zcela náhodně a jejich počet je nekonečný. Vždy některé z krystalitů jsou orientovány tak, že soubor rovin splňuje tzv. difrakční podmínku (pro dopadající záření), pro úhel Θ z Braggovy rovnice (Obr. 9) [23]:

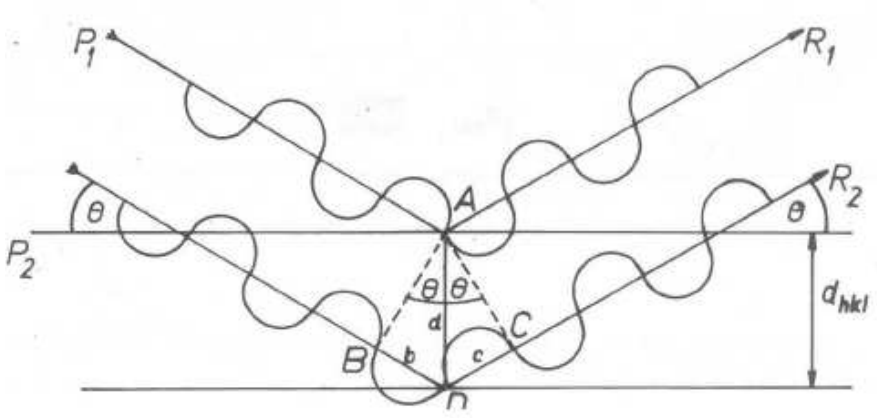
$$n * \lambda = 2 * d * \sin\Theta \qquad n = 1,2,3,... \qquad (1)$$

n = řád difrakčního maxima

λ = vlnová délka rentgenového záření

d = vzdálenost dvou paralelních krystalových rovin

Θ = úhel, který svírá paprsek s rovinou krystalu



Obr. 9. Schéma odvození Braggovy rovnice [25] P1,2 – paprsky primárního svazku, d_{hkl} – mezirovinná vzdálenost, q – úhel dopadu, R1, R2 - reflektovaný paprsek.

Díky Braggově rovnici tak lze určit vzdálenost od krystalových rovin, za předpokladu, že známe vlnovou délku a změříme-li úhel Θ [26].

2.3.2 Elektronová mikroskopie

Mikroskopické metody umožňují zobrazení a analýzu morfologie polymerů, využívá se jich u polymerů s obsahem krystalické fáze vyšším, než 20% [27]. Elektronová mikroskopie využívá k vytvoření obrazu elektronové paprsky získané emisí ze žhaveného wolframového vlákna (katody) a urychlené vysoké urychlovací napětí [27]. Podle fyzikální tvorby

obrazu lze dělit elektronovou mikroskopii na transmisní elektronovou a skenovaní elektronovou mikroskopii (obr. 10).

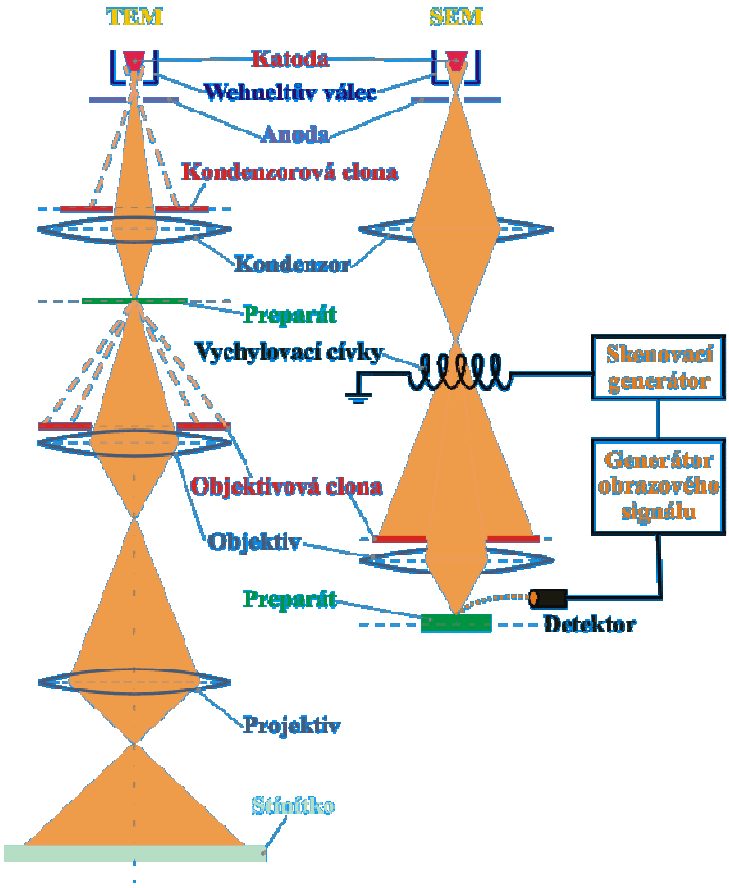
a) Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Vzorek je prozařován svazkem elektronů (podobně jako ve světelném mikroskopu). Interakcí elektronů se vzorkem dochází k odchylování elektronů od původního směru, kterým se pohyboval hlavní svazek paprsků [27, 28]. Značná část odchýlených elektronů je pomocí clony ze svazku vyloučena. Obraz je vytvořen dopadem neodchýlených elektronů na zobrazovací systém (stínítko z luminiscenčního materiálu, na němž se vytvoří kruhový obraz). Výsledným obrazem TEM je průmět vnitřní struktury preparátu do plochy [28].

b) Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)

Na pozorovaný preparát dopadají elektrony a interakcí s hmotou z preparátu vyráží elektrony. Vyzářené elektrony jsou pomocí vhodného potenciálu přitahovány na detektory, vytvářející signál upravovaný pro zpracování v zobrazovacím systému (obrazovka, na níž se vytváří příslušný obraz, vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše). Obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu preparátu [28].

Výhodou SEM je velká hloubka ostrosti, univerzálnost a snadná příprava vzorku. Nevýhodou však je,ve srovnání s TEM, menší rozlišovací schopnost. SEM je využívána ke studiu morfologie polymerů, kopolymerů a blokových kopolymerů, k hodnocení nerovností a narušených povrchů, polymerních kompozitů, pěnových polymerů apod. [27].



Obr. 10. Optická soustava elektronového mikroskopu – srovnání TEM, SEM [29].

2.4 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti polymerů jsou odrazem jejich chemického složení, velikosti tvaru makromolekul, jejich nadmolekulární struktury a závislosti na teplotě a čase. Mechanické vlastnosti lze, dle způsobu stanovení vlastností a podle účelu, dělit na:

- ✓ *krátkodobé* – vliv relaxačních dějů je zde zanedbatelný a stanovení požadovaných parametrů probíhá během několika minut (zkouška tvrdosti, zkouška tahem),
- ✓ *dlouhodobé* – podle charakteru působící síly je dělíme na statické (relaxace napětí, deformační a krípové zkoušky) a dynamické (rázová a vrubová houževnatost, cyklické zkoušky) [30].

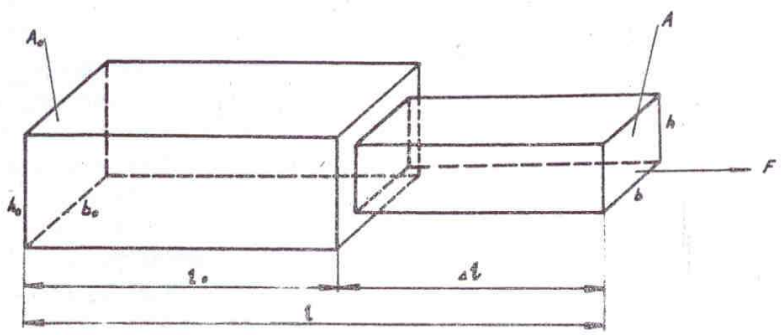
2.4.1 Tahové zkoušky

Tahová zkouška je z prvních metod, podle níž byla hodnocena pevnost materiálu. Na zkušební těleso působila zvětšující se síla, až do okamžiku deformace – přetržení tělesa, nebo do doby, kdy měřené parametry dosáhnou zvolených hodnot [30, 31]. V průběhu celé zkoušky je trvale zaznamenávána síla a prodloužení tělesa. *Pevnost v tahu* je vyjádřena silou vztaženou na jednotkový průřez (napětí, potřebné k přetržení hmoty):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [MPa]} \qquad (2)$$

F – síla nutná k přetržení

A_0 - původní průřez plochy (součin výšky v_0 a šířky b_0).



Obr 11. Jednosměrná deformace tělesa tahem [31]

S prodloužením tělesa dochází ke změně původní délky l_0 na délku l – tento jev nazýváme tzv. *poměrné (relativní) prodloužení* ε_1, které je vyjádřeno vztahem:

$$\varepsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad (3)$$

Obdobně dochází ke zmenšení průřezu tělesa, tzv. *poměrné zkrácení* (ε_b, ε_h) základny nebo výšky hranolu:

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0}, \qquad \varepsilon_h = \frac{\Delta h}{h_0} \qquad (4)$$

Poměr mezi napětím a deformací (pro ideálně elastické materiály, za předpokladu malých sil a malých deformací) je vyjádřen Hookovým zákonem:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \qquad [MPa] \qquad (5)$$

ε – relativní prodloužení,

σ – normálové napětí (*Youngův modul* – konstanta úměrnosti mezi napětím a deformací),

E – modul pružnosti.

Z hlediska deformačního chování je důležitou veličinou mezní hodnota deformace - *protažení při přetržení* ε_t, tedy krátce značenou jako *tažnost*:

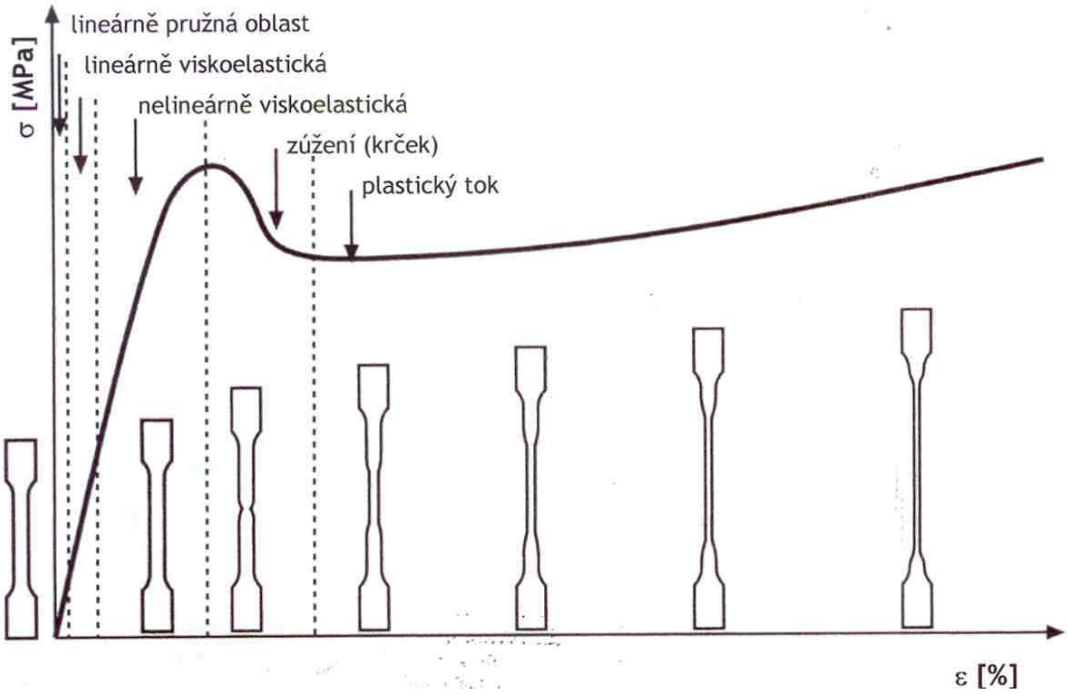
$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} * 100 \qquad [\%] \qquad (6)$$

l_t - délka tělíska při přetržení,

l_0 – původní délka tělíska.

K dalším z významných charakteristik patří *mez kluzu*, při níž dochází k nespojitosti v závislosti smluvního napětí na deformaci.

Grafickým vyjádřením tahové zkoušky je závislost síly a protažení, které je znázorněno pracovním diagramem napětí-deformace (Obr.12). Celá tahová křivka poskytuje přesnější informaci o deformačním chování materiálů za různých podmínek zkoušení [31].



Obr. 12. Deformační křivka semikrystalického termoplastu [32]

2.4.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamicko mechanická analýza je jednou z nejcitlivějších technik, pomoci níž je možno charakterizovat a současně vyjádřit mechanické chování materiálu [33]. DMA je založena na pozorování viskoelastické odezvy materiálu, který je podroben malému oscilačnímu napětí. Metodou DMA je možno stanovit závislost mechanického tlumení a elastického modulu na teplotě nebo na čase. Ze získaných mechanických spekter, je možno zjistit teplotu skleného přechodu a další fázové přechody (např. síťování, krystalinitu) [33, 34]. DMA umožňuje identifikovat mnoho přechodů v polymerech, kdy nestačí citlivost jiných metod.

DMA dělí odezvu materiálu na dvě složky modulu (E*) - na reálnou část E´ (prezentuje elastický modul) a části imaginární E´´ (představuje viskozitní složku). Celkový, tzv. komplexní modul, je dán vztahem:

$$E^* = E' + iE'' \qquad (7)$$

Uvedené rozdělení modulu na dvě komponenty popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná část) a viskozitu (ztrátová energie) [33].

Analýzu se sinusovým průběhem nazýváme klasickou mechanickou analýzou. Namáhání vzorku s nesinusovým průběhem (široké spektrum harmonických frekvencí) umožňují dynamické termomechanické spektrometry. Analýzou dat lze získat najednou výsledky celého spektra frekvencí [34].

Přístroj pro měření DMA:

- ✓ Základ přístroje tvoří dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech (vysoce torzní pružiny), umístěných blízko středu ramen [33]. Mezi ramena je upínán vzorek, který tvoří rezonanční systém (tzn. rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku). Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, které umožňuje jak izotermní měření, tak také měření při změně teploty (v rozsahu od -150ºC do 500ºC). Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty (stejně velkými), které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek [33].

DMA lze využít k určení teploty skelného přechodu, teploty tání, k určení mechanických ztrát v materiálu, tečení metodou krípu, určení stupně krystalinity, míry orientace, ale také dlouhodobé teplotní stability (stárnutí polymeru) [33, 34].

2.5 Degradace

Degradací polymerů rozumíme nežádoucí změny vlastností polymerního materiálu v průběhu jeho skladování, zpracování a používání. Degradace je spojená většinou se změnou struktury nebo molekulové hmotnosti polymeru. K nežádoucím změnám vlastností polymeru nedochází pouze při používání výrobků, ale také při závěrečných fázích výroby nebo při zpracování polymeru (nejčastěji vlivem tepelného či mechanického namáhání) [1]. Mezi faktory způsobující poškození polymerů (ztrátu jejich užitných vlastností) patří světelné záření, teplota, kyslík, voda, chemikálie, biologičtí činitelé, mechanické namáhání.

V průběhu přípravy kompozitů mohlo dojít k tepelné degradaci, jenž mohla být způsobena teplotou zpracování. FTIR metoda byla proto použita pro vyloučení případné tepelné degradace polymerní matrice.

2.5.1 FTIR

Infračervená (IČ) spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda (zkoumaný vzorek není analýzou poškozen, ale i přesto dává informaci o svém složení) [35]. Hodnoty vibračních energií, které jsou touto metodou získány, souvisí s pevností chemických vazeb, s molekulovou geometrií a hmotností jader, tedy též s molekulovou strukturou. Podstatou metody infračervené spektrometrie je absorpce IČ záření molekulami látek. IČ záření má větší vlnovou délku a nižší energii, než záření viditelné a ultrafialové. IČ záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000μm [23]. Nejdůležitější oblastí pro IČ spektroskopii je 4000 – 200cm^{-1} [35]. IČ absorpční spektra jsou spektra vibračně-rotační (energie infračerveného záření již nestačí na změny elektronových stavů a tedy způsobuje změny vibračních a rotačních stavů) [23].

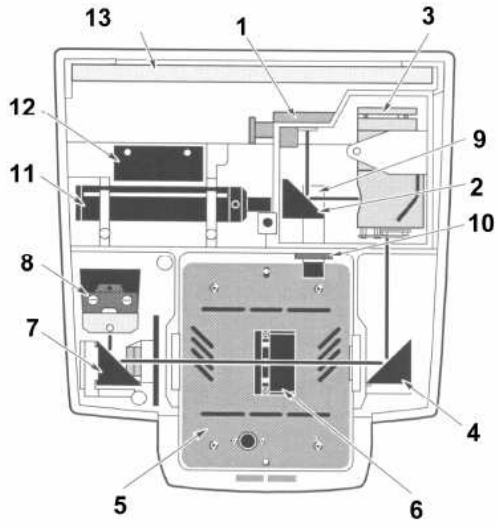
Spektrometry FTIR (Obr.13) (Infračervené spektrometry s Fourierovou transformací) umožňují analýzu silně absorbujících matric, díky schopnosti dopadu vždy celého svazku záření na detektor. Přístroje FTIR pracují na principu interference záření, kde se na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření, po průchodu vzorkem [36]. FTIR přístroje vyžadují aplikaci matematické metody Fourierovy transformace (rov. 8), aby bylo ve výsledku dosaženo klasického spektrálního záznamu [36].

$$I(d) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi d\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \qquad (8)$$

I – intenzita záření

D – dráhový rozdíl skládaných paprsků

$\tilde{\nu}$ - vlnočet



Obr. 13. Schéma infračerveného spektrometru typu AVATAR 320 FTIR. 1- zdroj infračerveného záření, 2 – pevné zrcadlo fokusující záření do interferometru, 3 – interferometr s pevným KBr děličem paprsků, 4 – zrcadlo fokusující záření do kyvetového prostoru, 5 – kyvetový prostor, 6 – držák vzorku, 7 – zrcadlo fokusující záření na detektor, 8 – detektor, 9 – sušidlo, 10 – indikátor vlhkosti, 11 – laser, 12 – napájení laseru, 13 – elektronické moduly. Infračervený paprsek je označen plnou čarou [35].

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie - absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se využívá vlnočet (převrácená hodnota vlnové délky), čímž se stane uvedená závislost energie na vlnočtu funkcí lineární [35]. Spektrum je pásové – pásy ve spektru odpovídají různým typům vibračních přechodů.

Infračervená spektroskopie je využívána v kvalitativní i kvantitativní analýze – zejména je využívána ve strukturní analýze a při identifikaci organických i anorganických sloučenin [23]. U techniky FTIR s využitím počítačového zpracování je možno kvantitativně analyzovat i vícesložkovou směs při změření jednoho spektra [23].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem práce bylo:

1. připravit kompozity plněné dvěma typy plniva na bázi mikromletého vápence,

2. využití RTG, SEM a TEM ke studiu morfologie,

3. studium změny mechanických vlastností,

4. srovnání mechanických vlastností v závislosti na podmínkách přípravy a druhu plniva,

5. srovnání kompozitů s nanokompozity.

4 POUŽITÉ MATERIÁLY

V následující části diplomové práce jsou popsány výchozí složky (pro matrici a plnivo), nutné pro přípravu zadaného kompozitu. V následujících podkapitolách jsou uvedeny použité koncentrace pro přípravu kompozitu (PP/mikromletý vápenec) a jeho podmínky přípravy.

4.1 Polymerní matrice

Polymerní matrice byla tvořena polypropylenem, jenž byl vyroben v Chemopetrolu a.s., Litvínov, Česká republika. Pro zvýšení kompatibility mezi polymerní matricí a plnivem byl použit maleinizovaný polypropylen PP-Ma. Maleinizovaný polypropylen byl vyroben firmou Exxon Mobil, Belgie. Tabulka č. 3 znázorňuje stručnou charakteristiku použitých polymerních materiálů.

	Hustota [g/cm^3]	Index toku taveniny [g/10min]	Obchodní název
PP	0,907	3,2	Mosten 52.412
PP – Ma	22,000	0,9	Exxcelor PO 1015

Tab. 3. Charakteristika použitých polymerů

4.2 Plniva

Použitá plniva v diplomové práci byla ze série, kde byl jako výchozí materiál použit mikromletý vápenec. Byly použity dva rozdílné typy – Omya EXH 1SP a Omyocarb 5VA. V tabulce (Tab. 4) jsou uvedeny vlastnosti nejen plniva na bázi mikromletého vápence, ale i srovnávacího nanoplniva Dellite.

	Průměr zrn [μm]
Omya EXH 1SP	1,4
Omyocarb 5VA	5
Dellite 72T	7 - 9
Dellite 67G	7 - 9

Tab. 4. Vlastnosti jednotlivých plniv

4.3 Složení směsi

Složení směsí bylo dle následující tabulky (Tab. 5):

	2%	4%	6%	10%
PP [g]	43,71	42,77	41,83	39,95
PP-Ma [g]	2,35	2,35	2,35	2,35
Omya EXH 1SP [g]	0,94	1,88	2,82	4,7
Omyocarb 5VA [g]				
Dellite 72T [g]	0,94	1,88	2,82	4,7
Dellite 67G [g]	0,94	1,88	2,82	4,7

Tab. 5. Složení směsí

5 PODMÍNKY PŘÍPRAVY A HODNOCENÍ

Následující kapitola se zabývá samotnou přípravou, podmínkami přípravy a použitými zařízení nejen k přípravě, ale i následnému testování.

5.1 Zařízení

Laboratorní hnětič a lisy, vysekávací stroj byly použity pro přípravu kompozitů a následně lisovaných desek, z nichž byly připraveny vzorky pro následné hodnocení.

5.1.1 Laboratorní hnětič KO-Brabender PL 2000

Všechny testované kompozity i nanokompozity byly připraveny na laboratorním hnětiči KO-Brabender PL 2000. Celkový objem hnětací komůrky činí 50 cm^3. K homogenizaci směsi dochází pomocí dvou hnětáků, které mají opačnou rotaci. Nejintenzivnější míchání nastává mezi stěnou komůrky a hnětáky. Teplota uvnitř komůrky je sledována pomocí termočlánku. Na následujícím Obr. 14. je zobrazen laboratorní hnětič ve třech podobách: složený hnětič, pohled na hnětací komůrku a hnětáky.

Obr. 14. Fotografické znázornění laboratorního hnětače

Kompozity byly připraveny za následujících podmínek, které jsou zobrazeny v Tab.6 :

Rychlost otáčení hnětáků [ot./min.]	Doba hnětení [min]	1. Teplotní pásmo [°C]	2. Teplotní pásmo [°C]	3. Teplotní pásmo [°C]
40, 60, 80	10	210	210	210

Tab. 6. Podmínky přípravy kompozitů

5.1.2 Laboratorní lisy

Desky pro přípravu vzorků pro hodnocení morfologie, mechanických vlastností a degradace byly připraveny na laboratorním lisu. Následné chlazení bylo provedeno pomocí hydraulického lisu. Rozměry lisovacích rámečků byly 125x125x1 mm. Tab.7. Zobrazuje podmínky přípravy vzorků.

Teplota lisování [°C]	Doba předehřevu [min]	Doba lisování [min]	Doba chlazení [min]
210	4	3	7

Tab. 7. Podmínky lisování vzorků

5.2 Hodnocení připravených vzorků

5.2.1 Morfologie

Vzorky byly analyzovány následujícími metodami, které měly za úkol objasnit distribuci plniva v polymerní matrici a případné změny mechanických vlastností.

5.2.1.1 RTG

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na FT UTB Zlín, na difraktometru URD 6 (Obr.15). RTG hodnocení připravených polymerních kompozitů bylo naměřeno v reflexním módu v rozsahu od 3 do 30° 2Θ s krokem 0,05 s a výdrží 5 s. RTG analýza nám podává nepřímé informace o morfologii připravených nanokompozitů, se nimiž byly námi připravené kompozity následně srovnány.

Obr. 15. Fotografické znázornění RTG zařízení

5.2.1.2 TEM

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na ÚMCH v Praze. Jako vzorky byly použity ultratenké řezy připravené na speciálním zařízení Ultracryomikrotomu LEICA ULTRACUT UCT při teplotě -110°C. TEM byla provedena na zařízení JEM 200CX (JEOL) při 100 kV. Snímky byly digitalizovány pomocí počítačem kontrolované digitální kamery DXM1200 (NIKON).

5.2.1.3 SEM

Skanovací elektronová mikroskopie byla druhou použitou metodou pro hodnocení stupně dispergace a distribuce použitých plniv.

Vzorky pro SEM metodu byly připraveny dle následujícího pracovního postupu. Výchozím materiálem byly vylisované desky, ze kterých se připravily tělíska o rozměrech 10 x 1 cm. Na připravených vzorcích se pomocí břitu vytvořily čtyři pomocné linie, jenž umožnily

lom vzorku. Všechny vzorky byly nalámány v kapalném dusíku. K lomu došlo při následujícím postupu: vzorek se ponořil do kapalného dusíku, pomocí kombinovaných kleští (v němž byl ponořen do doby ukončení varu dusíku), následně byly vzorky vyjmuty a prudce zlomeny, pomocí druhých kleští.

Z nalámaných desek byly pomocí břitu připraveny preparáty o tloušťce cca 1 mm. Část vzorků byla analyzována ve firmě Glass Service a.s., proto byly napařeny uhlíkovou vrstvou (tato firma nepoužívá napaření kovem), což umožnilo vyzáření sekundárních elektronů (neostrost snímků byla způsobena právě uhlíkovou vrstvou – nedochází k tak dobrému vyzáření sekundárních elektronů). Snímání preparátů bylo provedeno na elektronovém rastrovacím mikroskopu VEGA Tescan (firma Glass Service, a.s., Vsetín, Česká republika), napětí bylo 5,00 kV a povrch preparátů byl zvětšen 5 000 krát.

Druhá část vzorků byla analyzována na UTB Zlín, rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA Tescan, s přednastaveným urychlovacím napětím 10kV a se zvětšením 1 000x a 500x. Konečnou úpravou, před vlastním skenováním, bylo souvislé naprašování vodivou vrstvou kovu, aby byl umožněn co největší zisk vyzářených sekundárních elektronů.

5.2.2 Mechanické zkoušky

Mechanické zkoušky byly testovány dvěma metodami, které sloužily ke sledování změn mechanických vlastností připravených kompozitních materiálů:

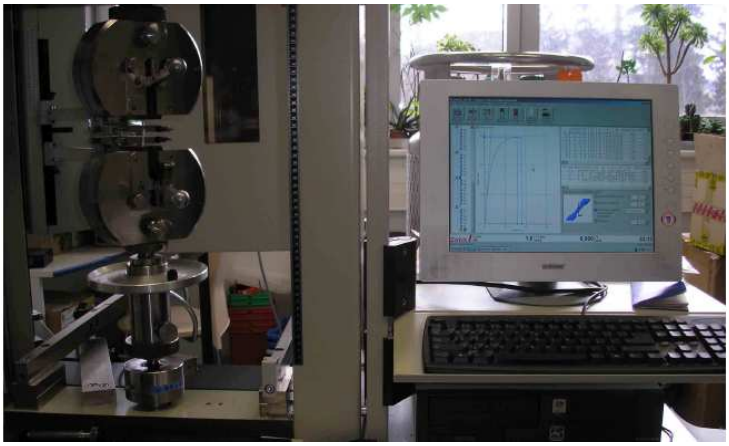
- ✓ tahové zkoušky,
- ✓ dynamicko mechanická analýza (DMA).

Připravené kompozity byly srovnány nejen na základě koncentrací a podmínek přípravy, ale i porovnány s čistým polypropylenem a nanokompozity na bázi PP/Dellite (Dellite 72T a Dellite 67G).

5.2.2.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly měřeny na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Testování probíhalo na trhacím stroji Zwick Roell (Obr. 16), výsledné data byla vyhodnocena v programu testEx-

pert. Podmínky trhání byly následující: rychlost trhání 40 mm.min^{-1}, počáteční vzdálenost čelistí byla 40 mm. Z každé série bylo měřeno 12 vzorků, kdy největší odchylky ve výsledcích byly před zpracováním vyřazeny.



Obr. 16. Trhací stroj Zwick Roell

Při tahových zkouškách byly měřeny následující mechanické vlastnosti kompozitu: napětí při přetržení, tahového modulu, napětí na mezi kluzu a prodloužení při mezi kluzu. Uvedené veličiny jsou prezentovány v tabulkách, které jsou součástí přílohy Příloha P I – P IV. Pro názornou ukázku jsou výsledky prezentovány v grafech, kde je možnost sledovat nejen změnu mechanických vlastností v závislosti na obsahu plniva, ale i podmínkách přípravy.

5.2.2.2 DMA

Měření dynamické mechanické analýzy bylo provedeno na přístroji DMA DX04T (R.M.I.; ČR– T UTB Zlín). DMA bylo měřeno při teplotě 27ºC (na předem vylisovaných deskách).

5.2.3 FTIR

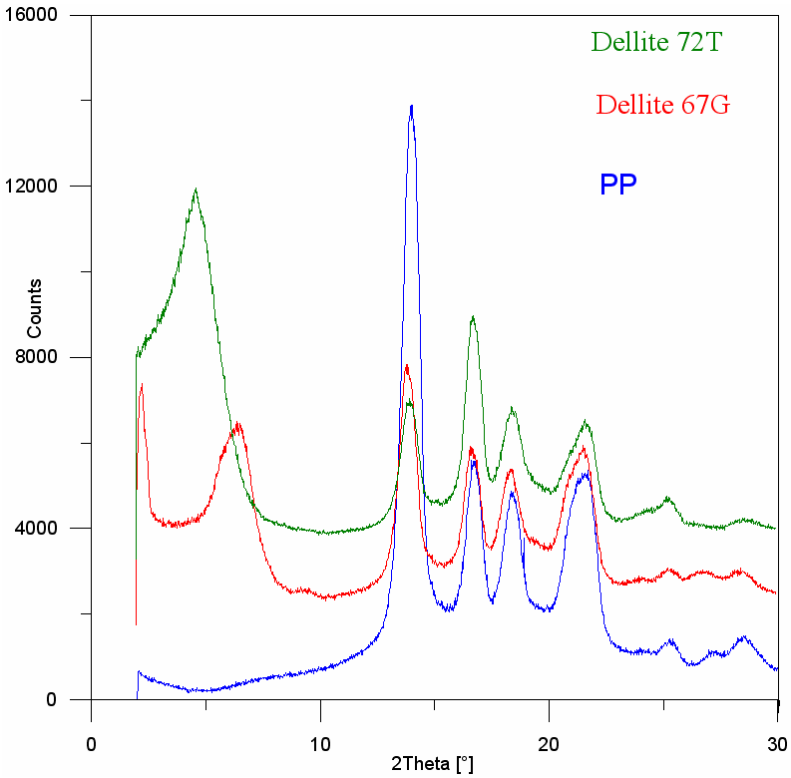
FTIR spektrometry AVATAR 320 (Nicolet) jsou standardní jednopaprskové FTIR spektrometry pracující v rozsahu vlnočtů 4000 až 500 cm^{-1}. Přístroj FTIR je ovládán přes počítač pomocí softwaru OMNIC. Měření bylo provedeno metodou ATR (metoda zeslabené reflexe). Vyhodnocení degradačních charakteristik bylo provedeno v oblastech maxima 2851; 2811 a minima 1535-1804.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou vyhodnocovány výsledky jednotlivých zkoušek, které měly vést k objasnění změn vlastností připravených kompozitů. Připravené kompozity byly současně porovnány s nanokompozity.

6.1 RTG

V Grafu 1. je znázorněn RTG snímek PP a nanokompozitů. Ze snímků lze pozorovat pík u nanokompozitů, který nám naznačuje možnost přítomnosti aglomerátů nanoplniva či jejich nedostatečnou distribuci. Pro kompozity nebyla měření provedena, neboť mikromletý vápenec má zcela odlišnou strukturu.



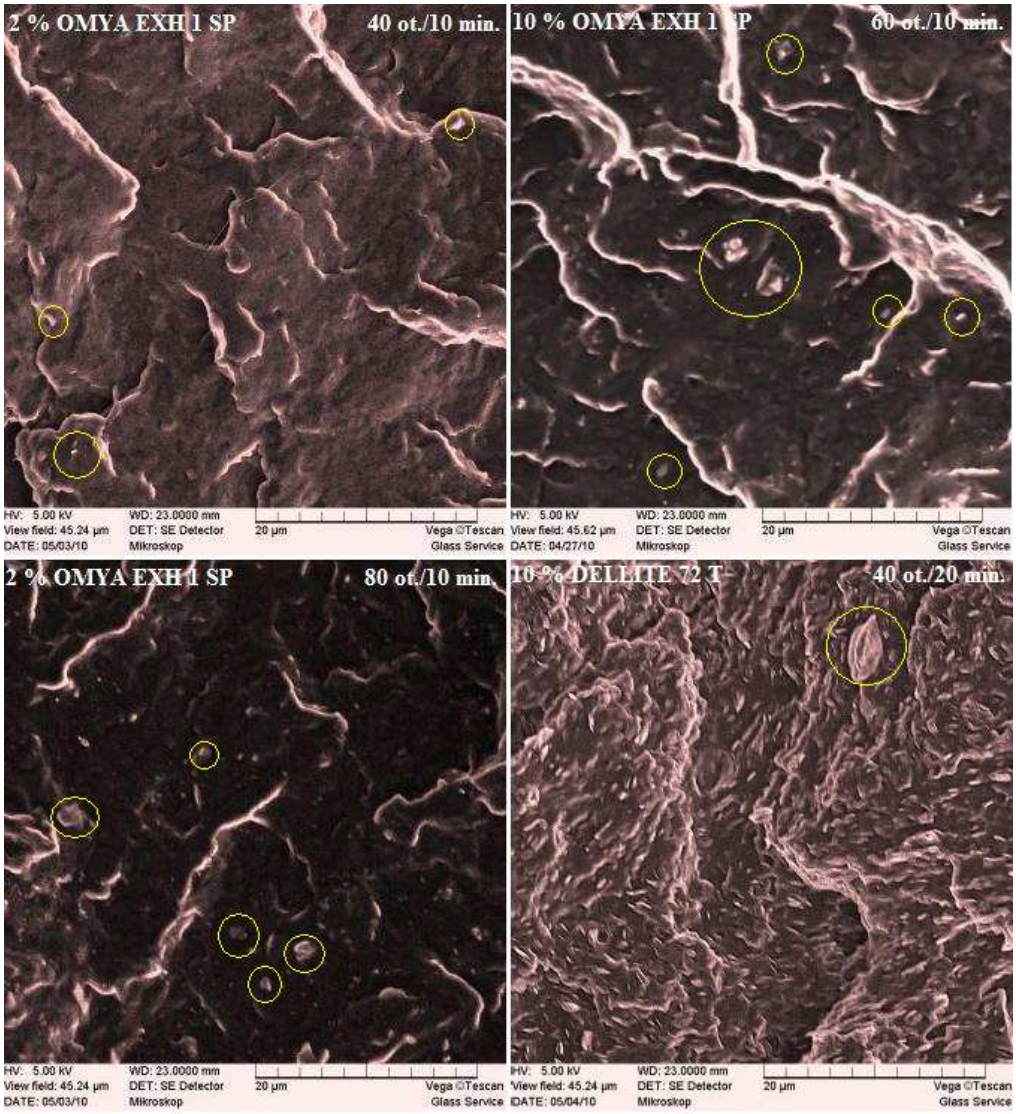
Graf. 1. RTG spektrum čistých plniv a PP

6.2 SEM

Na snímcích znázorněných na obrázku (Obr. 17.), jsou srovnány podmínky přípravy kompozitů. Jak lze pozorovat, nejlepší distribuce byla zaznamenána pro PP plněný 2% OMYA EXH 1 SP, jenž byl míchán po dobu 10 min. při 40 otáčkách.

Celkově lze však říci, že plnivo je spojeno s polymerní matricí, tzn. že nejsou kolem něj vytvořeny volné prostory.

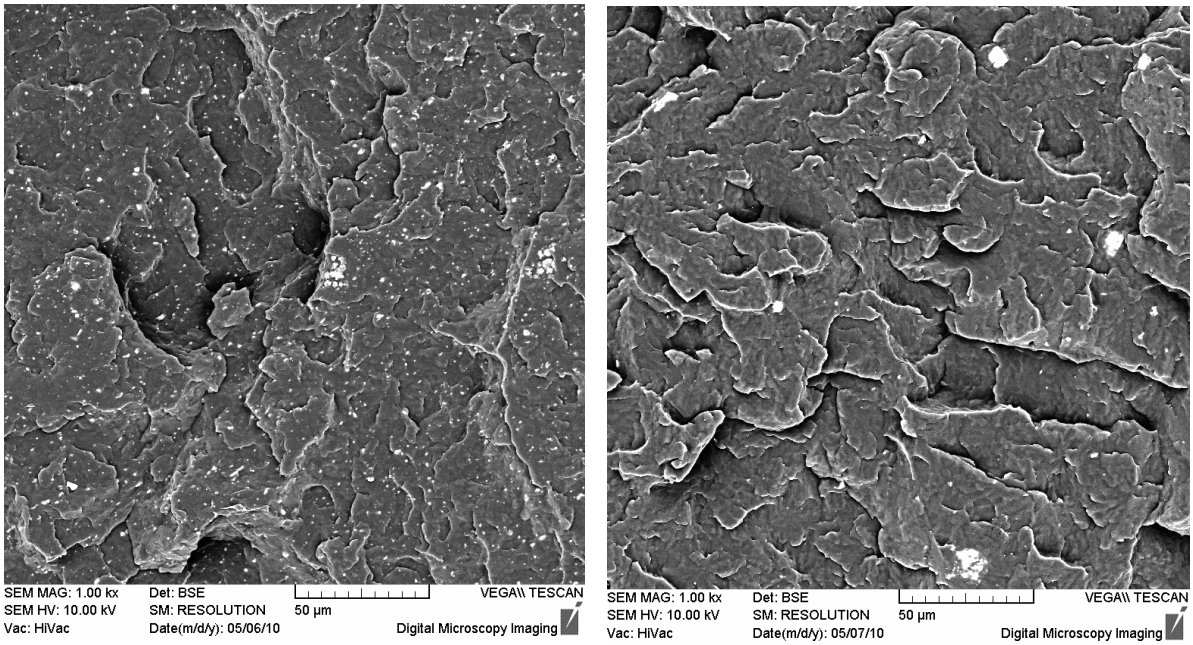
Pro srovnání je na obrázku (Obr. 17.) prezentován nanokompozit PP/Dellite 72 T. Koncentrace nanoplniva byla 10%. Nanokompozit byl připraven při 40 otáčkách po dobu 10 minut. I přes vyšší dobu míchání můžeme pozorovat přítomnost aglomerátu, avšak distribuce nanoplniva je rovnoměrná.



Obr. 17. Snímky vzorků z analýzy SEM, provedené firmou Glass Service s.s.

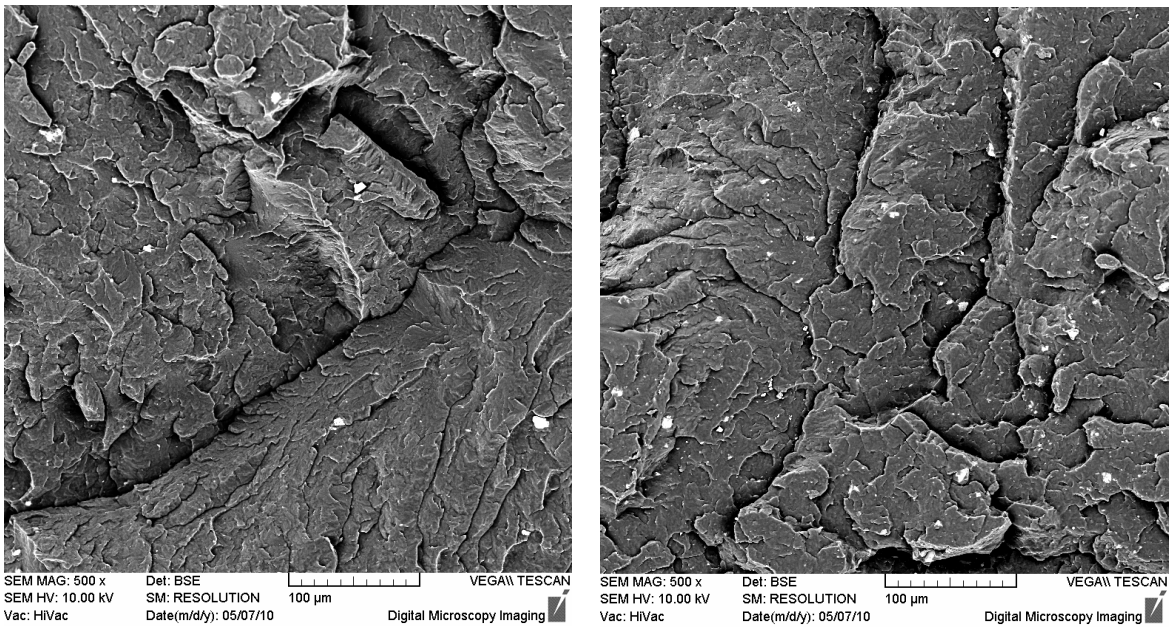
Následující obrázky byly pořízeny na UTB Zlín. Z obrázku Obr. 18 je patrno (stejně jako v předchozím případě) , že plnivo je spojeno s polymerní matricí, bez okolních volných prostor v matrici.

Jak již vyplynulo z předchozích snímků, i na Obr. 18. lze pozorovat, že v polypropylenové matrici došlo k pravidelné distribuci plniva. Částice plniva jsou spojeny s polymerní matricí a jejich distribuce odpovídá opět koncentraci plniva.



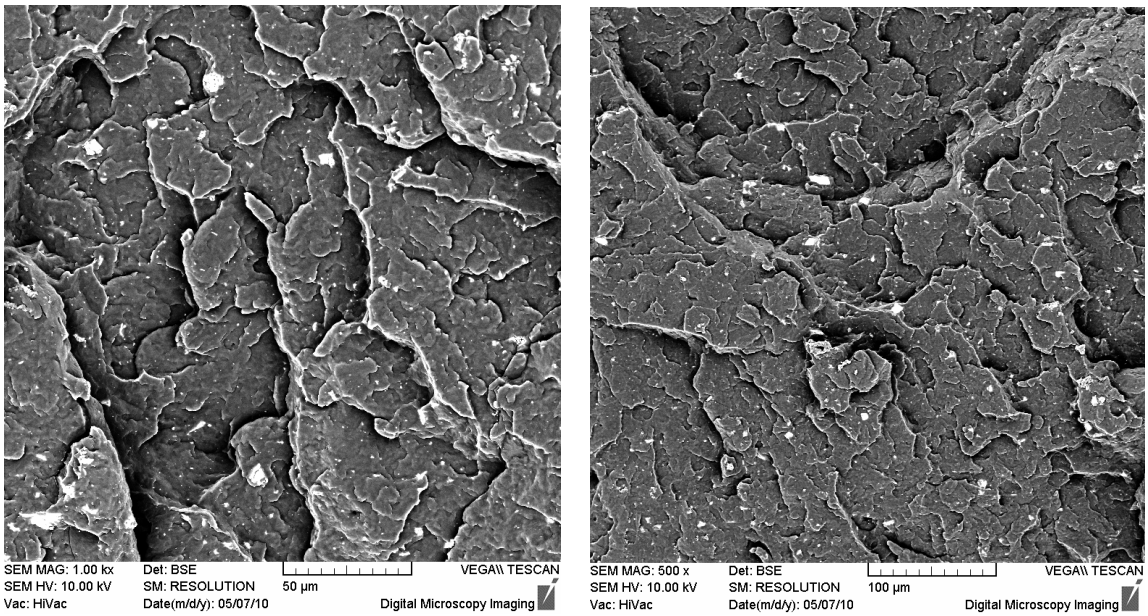
Obr. 18. Snímek SEM: vlevo- 10% Omya 40ot./min. (zvětšeno 500x), vpravo - vzorek 2% Omyocarb 60ot./min. (zvětšeno1000x).

Přesto však můžeme současně pozorovat, že v polymerní matrici lze pozorovat místa, kde je plnivo ve shluku. Shluk plniva mohl být zapříčiněn krátkou dobou míchání.



Obr. 19. Snímek SEM: vlevo vzorek 2% Omyocarb 80ot./min. (zvětšení 500x), vpravo - vzorek 6% Omyocarb 80ot./min. (zvětšení 500x).

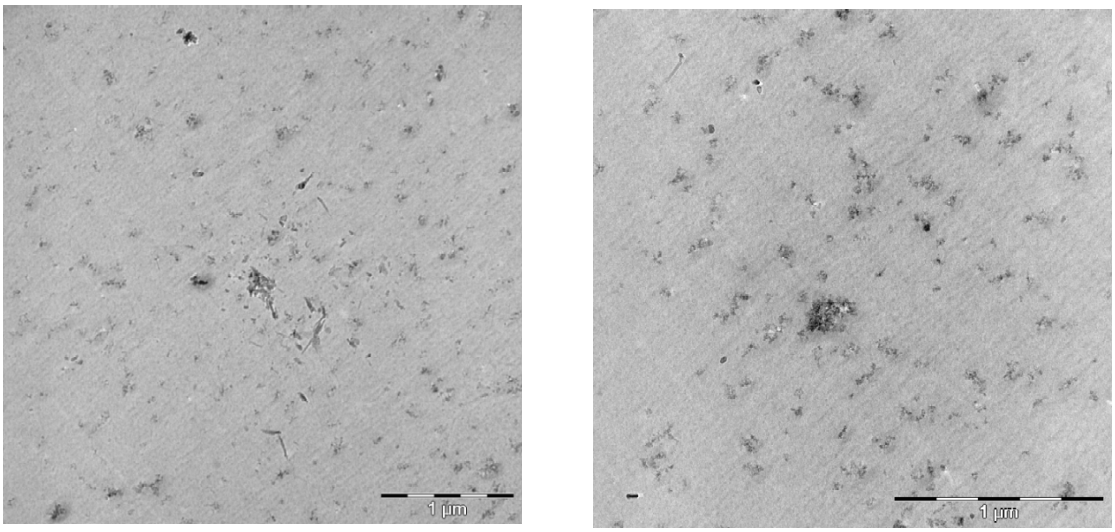
V porovnání s nanoplnivy lze pozorovat zcela rozlišný tvar částic a jejich uspořádání. Skutečnost je dána vlastnostmi jednotlivých typů plniva. Na základě snímků se můžeme domnívat, že vliv distribuce a současně jejich velikost by mohla mít negativní vliv na mechanické vlastnosti nejen ve srovnání s čistým polypropylenem, ale i nanokompozity.



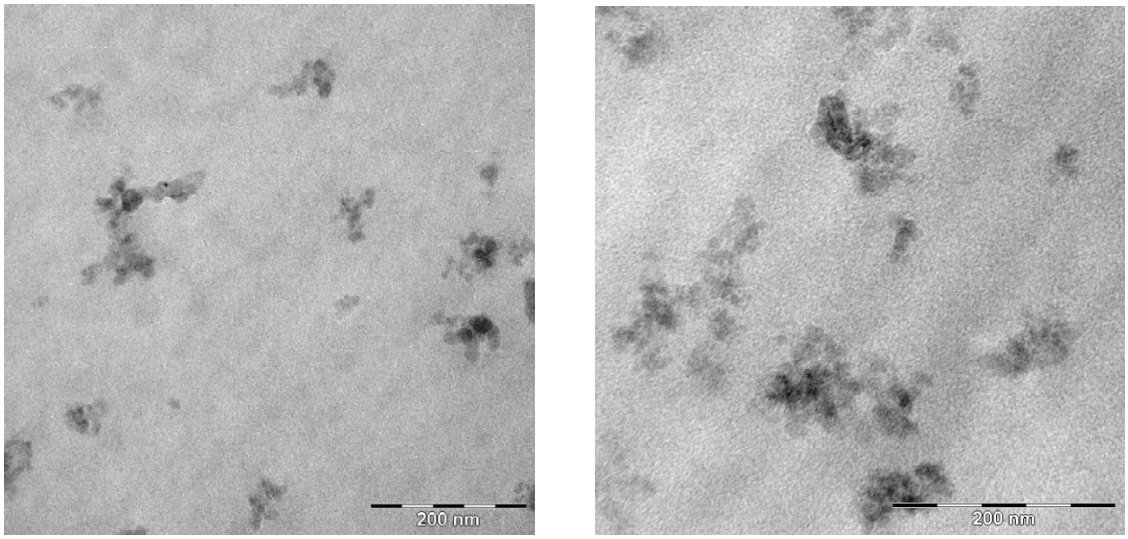
Obr. 20 Snímek SEM: vzorek 10% Omyocarb 80 ot./min. – vlevo zvětšení 1000x, vpravo zvětšení 500x

6.3 TEM

Transmisní elektronová mikroskopie potvrzuje předchozí domněnky, které vznikly na základě SEM snímků. Na TEM snímcích (Obr. 21, 22) lze zcela jasně pozorovat částice plniva, jejich distribuci. Při větším zvětšení lze pozorovat v polymerní matrici částice, shluky plniva, které jsou větší než 100 μm – to může být dáno krátkou dobou míchání nebo nízkými otáčkami míchání. Uvedené skutečnosti mohou být možnou příčinou špatných mechanických vlastností, neboť při následné přípravě vzorků by mohly způsobit mikrotrhlinky, které by mohly následně zkreslit mechanické vlastnosti



Obr. 21. Srovnání snímků TEM - 1µm. Vlevo obrázek 10% 0mya 40 ot./min., vpravo obrázek 10% 0mya 40 ot./min

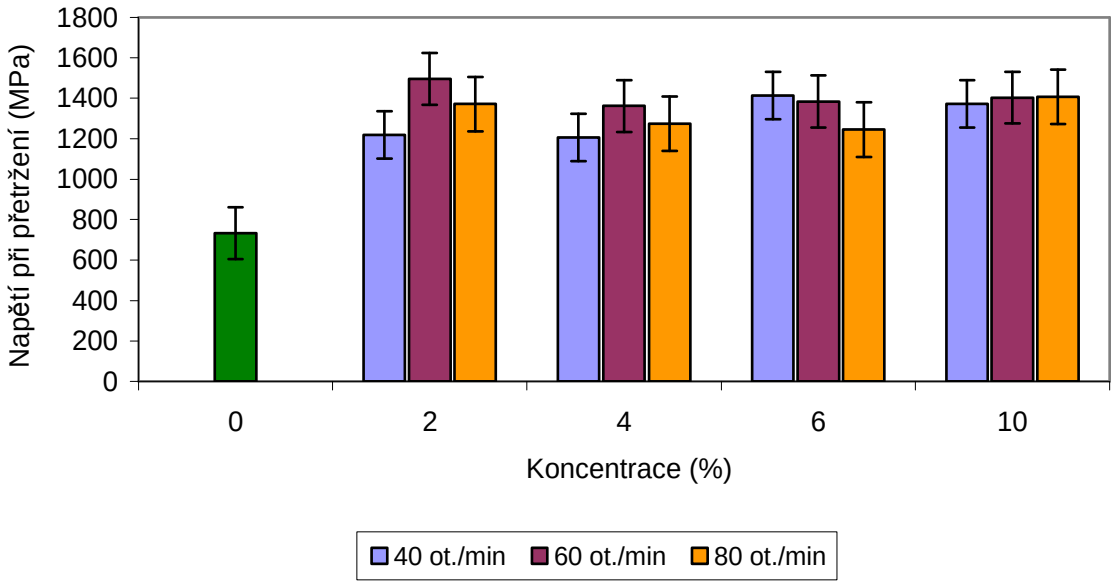


Obr. 22. Srovnání snímků TEM - 200µm. Vlevo obrázek 10% 0mya 40 ot./min, vpravo obrázek 10% 0mya 60 ot./min

6.4 Tahové zkoušky

6.4.1. Vliv podmínek přípravy na mechanické vlastnosti kompozitu PP/Omyocarb 5VA

Graf 2. znázorňuje závislost ***napětí při přetržení*** na koncentraci plniva a současně vliv podmínek přípravy na zkoumanou vlastnost. Jak můžeme pozorovat, všechny naměřené hodnoty byly vyšší ve srovnání s čistým polypropylenem. Maximální hodnota (32,84 MPa) pro kompozit na bázi PP/Omyocarb bylo dosaženo pro 2% plniva. Kompozit byl připraven při 60 ot./min.

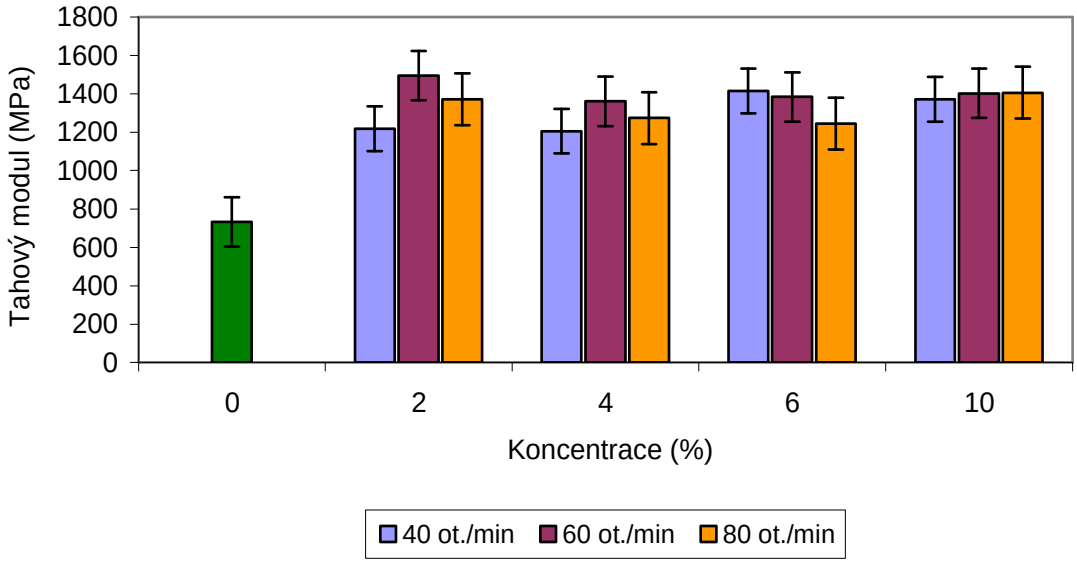


Graf 2. Napětí při přetržení PP/Omyocarb

Současně lze pozorovat, že nejnižších hodnot (16,26 MPa) bylo naměřeno pro kompozity, které byly připraveny při 40 ot./min. Lze se tedy domnívat, že při uvedených podmínkách docházelo k horší distribuci plniva v polymerní matrici.

Druhou mechanickou vlastností, která byla sledována, byl ***tahový modul***. Z grafu 3. lze pozorovat, že i zde došlo k naplnění předpokladu o vyšších hodnotách ve srovnání s čistým PP. Nejvyšší hodnota (1495,71 MPa) byla dosažena pro 2% Omyocarbu v PP

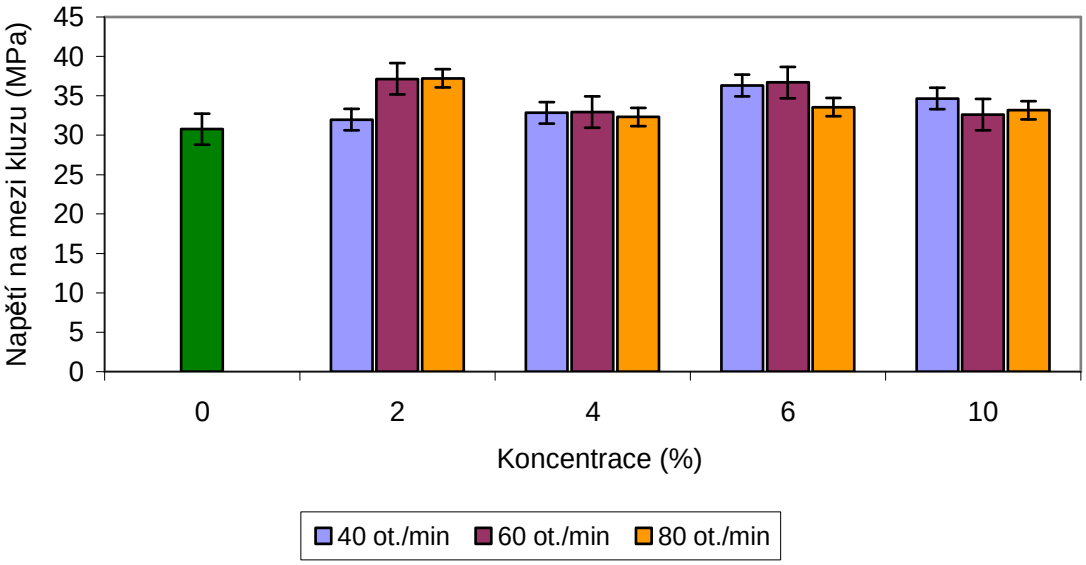
matrici, který byl připraven při 60 ot./min. Naopak nejnižší hodnota (1206,53 MPa) byla naměřena pro 4% plniva, kompozit byl připraven při 40 ot./min.



Graf 3. Tahový modul PP/Omyocarb

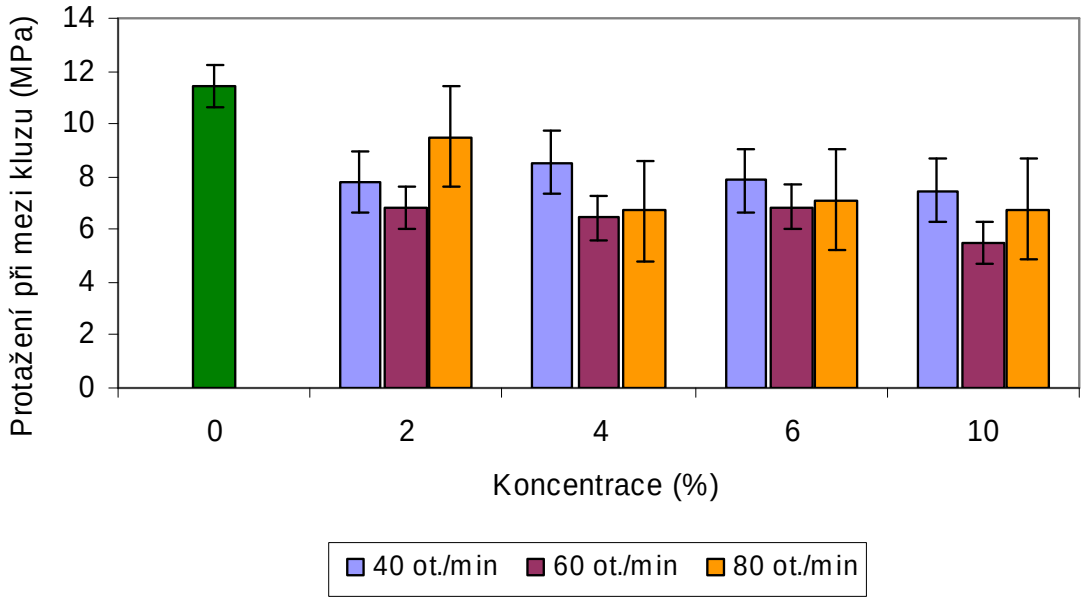
Při sledování vlivu přípravy můžeme konstatovat, že optimální podmínky přípravy byly 60 ot./min. Výjimku zde tvoří pouze 4% plniva, kde mohlo dojít ke zkreslení výsledku buď při přípravě zkušebních tělísek, kdy mohlo dojít k poškození, či velmi špatnou distribucí plniva.

Napětí na mezi kluzu patřilo mezi předposlední sledovanou veličinu. I zde došlo k opětovnému potvrzení trendu, že připravené kompozity měly vyšší hodnoty ve srovnání s neplněnou polymerní matricí, avšak zvýšení nebylo tak výrazné jako v předešlých případech. Maximální hodnota (37,12 MPa a 37,21 MPa) byla dosažena pro obsah plniva 2%, avšak pro dvoje podmínky přípravy: 60 ot./min a 80 ot./min. výsledky měření lze vidět v grafu 4.



Graf 4. Napětí na mezi kluzu PP/Omyocarb

Naopak nejnižší napětí na mezi kluzu (31,98 MPa) bylo dosaženo pro PP, který byl plněn opět 2% plniva, avšak podmínky míchání byly 40 ot./min.



Graf 5. Protažení při mezi kluzu PP/Omyocarb

Poslední zkoumanou veličinou bylo ***protažení při mezi kluzu***. Zde dochází naopak k výraznému poklesu pro připravené kompozity v porovnání s čistým PP. K uvedenému

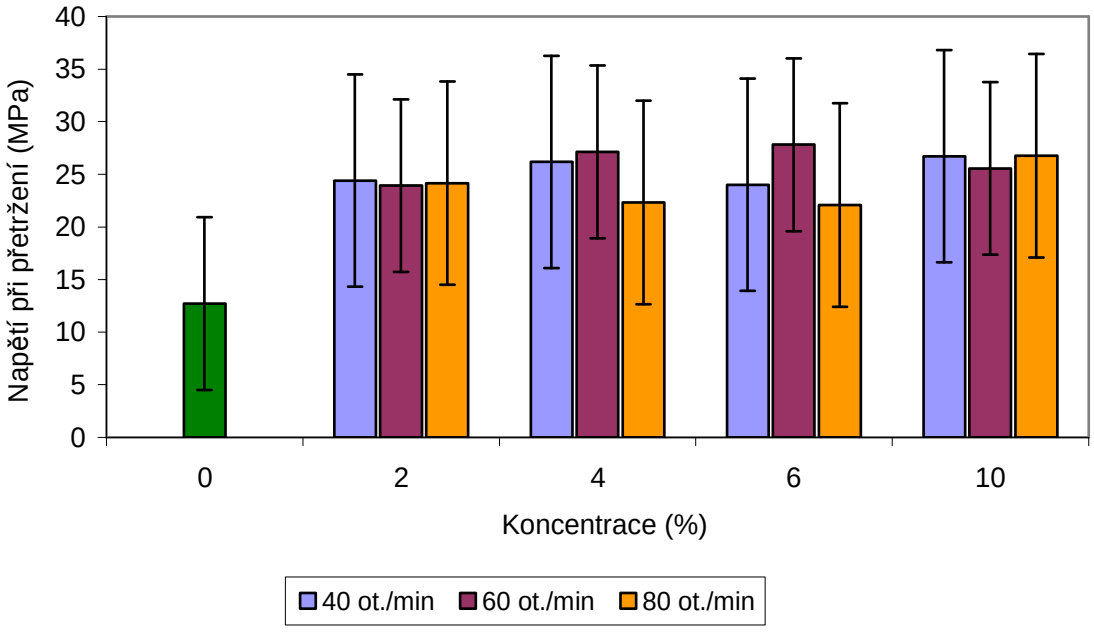
jevu mohlo dojít díky skutečnosti, že tvar plniva je kulový, což vede ke zhoršení měřené veličiny.

Nejlepší hodnoty (9,49 MPa) zde dosáhl PP plněný 2%, který byl připraven při 80 ot/min. Naopak k nejvýraznějšímu poklesu (5,50 %) protažení při mezi kluzu došlo pro 10% koncentraci plniva. Kompozit byl připraven při 60 ot./min.

Celkově můžeme říci, že všechny připravené kompozity měly až dvojnásobně nižší hodnotu protažení při mezi kluzu.

6.4.2. Vliv podmínek přípravy na mechanické vlastnosti kompozitu PP/Omya EXH 1 SP

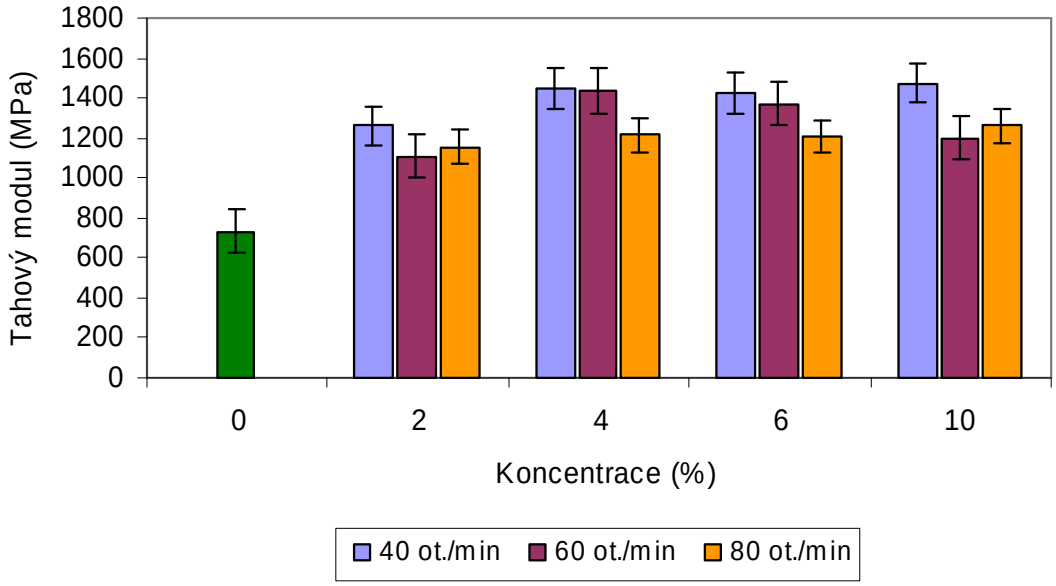
V následující podkapitole budou hodnoceny vzorky z druhé série. Jako první bude opět hodnoceno ***napětí při přetržení*** připravených a studovaných kompozitů. Výsledky jsou prezentovány v grafu 6. Z grafu 6. můžeme pozorovat opět jako u předchozí série, že všechny kompozity dosáhly vyšší hodnoty ve srovnání s čistým PP. Maximum (27,81 MPa) bylo naměřeno pro PP plněný 6% plniva. Kompozit byl připraven při 60 ot./min. Minimum (24,40 MPa) bylo naměřeno opět pro 6%, avšak podmínky přípravy byly 80 ot./min.



Graf 6. Napětí při přetržení PP/Omya

Při srovnání podmínek přípravy můžeme pozorovat, že kompozity, které byly připraveny při 60 ot./min. vykazují nárůst napětí při přetržení, až do obsahu 6% a poté dochází k poklesu. Zcela opačný trend vykazuje kompozit připravený při 80 ot./min. Současně můžeme z grafu 6. pozorovat ojedinělou situaci a to, že napětí při přetržení pro 2% vykazuje téměř identickou hodnotu pro všechny troje podmínky přípravy.

V následujícím grafu 7. je zobrazena závislost ***tahového modulu*** na koncentraci. Výsledky ukázaly, že zde došlo ke strmému nárůstu pro 4% obsah plniva v polypropylenové matrici při 60 ot./min. Hodnota tahového modulu (1437,28 MPa) zde dosahovala téměř stejné hodnoty (1446,19) jako pro 4% plniva v matrici, avšak kompozit byl připraven při 40 ot./min. Při 60 ot./min bylo dosaženo nejnižšího tahového modu (1109,42 MPa) pro kompozity při plnění 2% plniva.

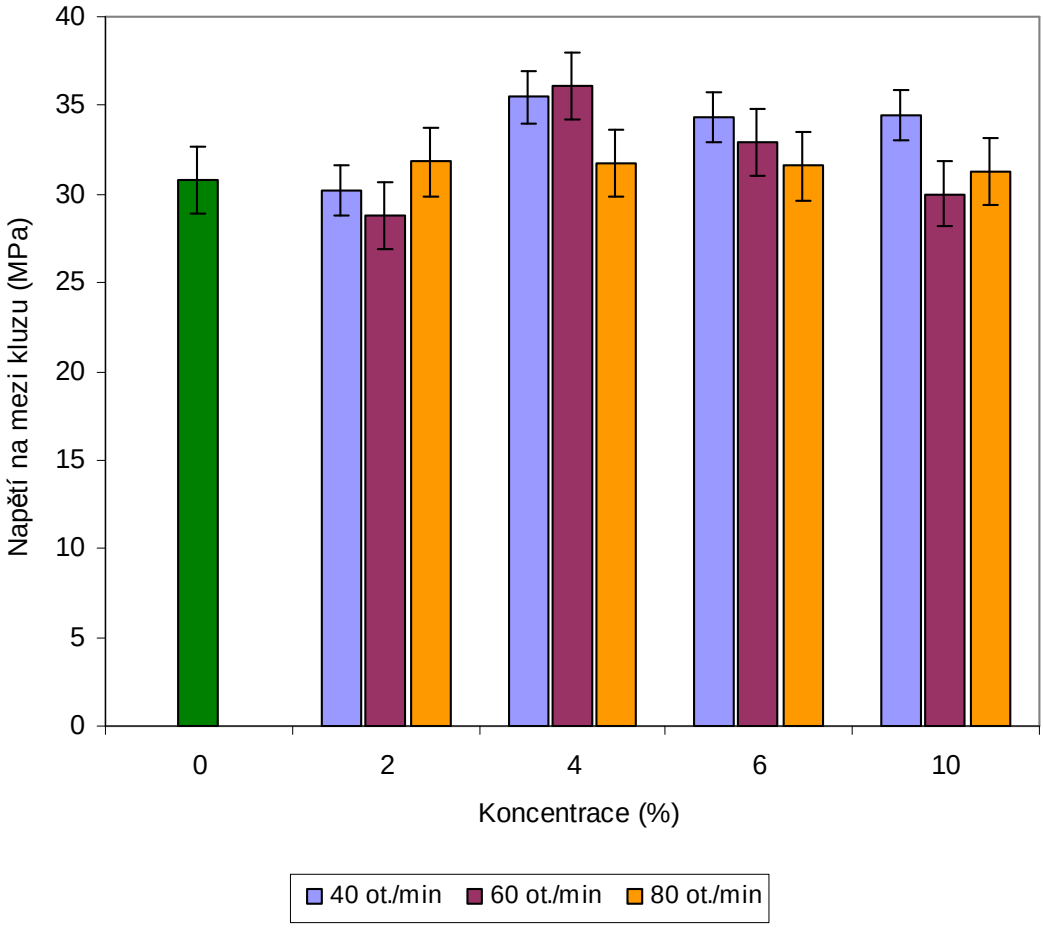


Graf 7. Tahový modul PP/Omya

Srovnáním vlivu přípravy na tahový modul můžeme sledovat, že kompozity připraveny při 40 ot./min. a 80 ot./min. mají podobný průběh křivky. Rozdíl je pouze ve skutečnosti, že pro 40 ot./min. bylo dosaženo vyšších hodnot.

Na následujícím grafu 8. jsou prezentovány výsledky pro ***napětí na mezi kluzu***. Z grafu je již vidět rozdíl - ve srovnání s předchozí sérií, která byla plněna plnivem typu Omyo-

carb 5 VA, došlo k poklesu napětí na mezi kluzu pro 2% plniva Omya (vzorky byly připraveny při 40 ot./min. a 60 ot./min.) a 10% při 60 ot./min.

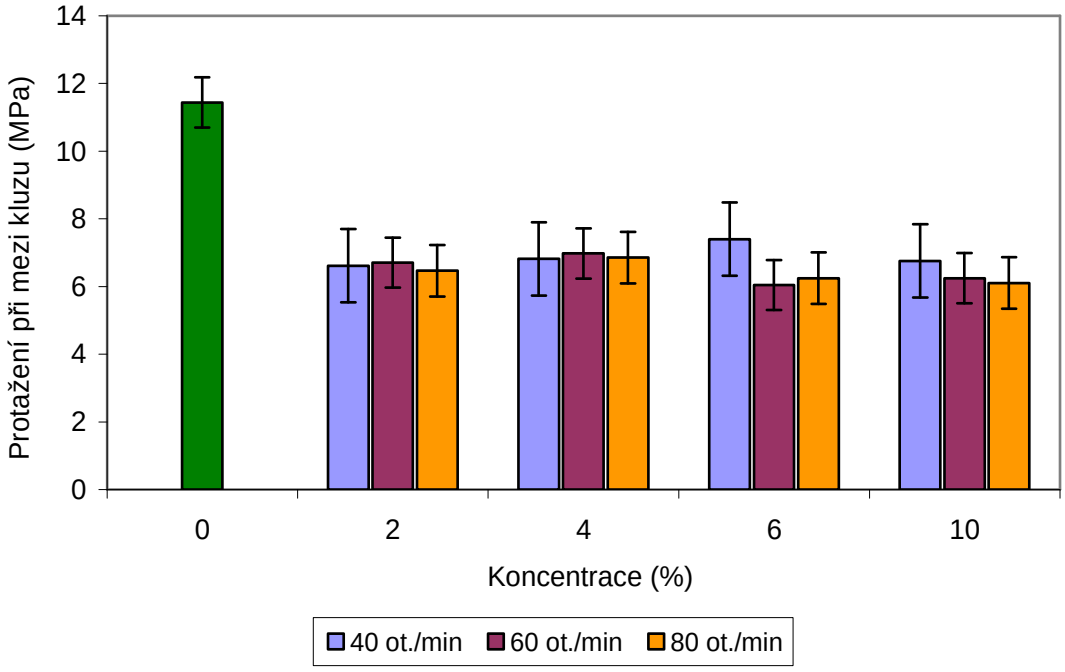


Graf 8. Napětí na mezi kluzu PP/Omya

Pro 2% Omya v polypropylenu při zmiňovaných 60 ot./min. bylo naměřeno nejnižší hodnoty napětí na mezi kluzu (28,79 MPa) pro celou sérii. Při stejných podmínkách bylo naměřeno současně i maximum (36,09 MPa), které bylo dosaženo při plnění 4% plniva. Nicméně, nejvyrovnanější hodnoty byly naměřeny pro vzorky, které se připravovaly při 80 ot./min., kdy maxima bylo dosaženo pro dvouprocentní plnění (34,44 MPa) a poté docházelo k velmi mírnému poklesu hodnot.

Závěrečná data jsou pro ***protažení při mezi kluzu***. Výsledná data z měření jsou graficky znázorněny v grafu 9. I zde došlo, jako u předchozí série, k výraznému zhoršení vlastností pro všechny koncentrace a podmínky přípravy. Jak maxima (6,25 MPa), tak mi-

nima (6,05 MPa) byla naměřena při 6% koncentraci plniva, pouze podmínky byly rozdílné (40 ot./min. a 60 ot./min.).



Graf 9. Protažení při mezi kluzu PP/Omya

Z grafu 9. taktéž vyplývá, že vzorky připraveny při 40 ot./min. a 60 ot./min. měly shodný průběh ve vývoji změn protažení při mezi kluzu. Naopak u 80 ot./min. lze konstatovat, že od koncentrace 2% docházelo k nárůstu, avšak při 6% opět dochází k mírnému poklesu.

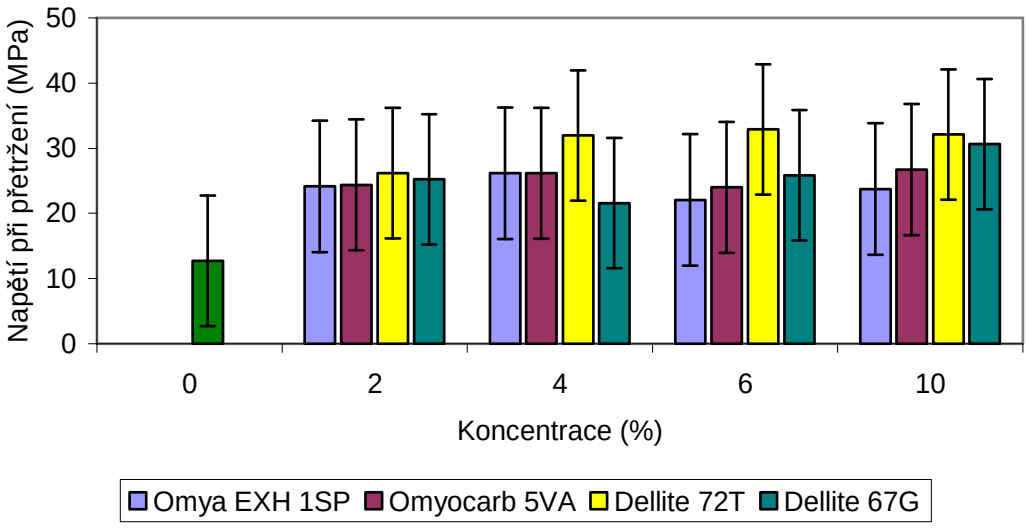
6.4.3. Srovnání typu plniva a jeho vlivu na mechanické vlastnosti

Mezi další zkoumané předpoklady bylo srovnání vlivu jednotlivých typů plniva pro dané podmínky přípravy. Na následujících stránkách se čtenář seznámí s výsledky porovnání obou typů plniv pro jednotlivé podmínky přípravy.

- **Srovnání napětí při přetržení**

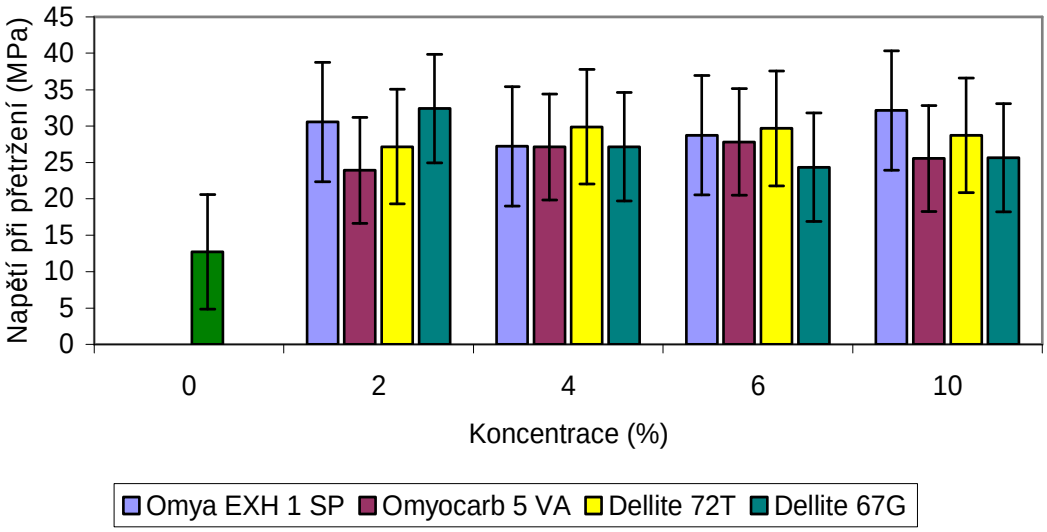
Na následujícím grafu závislosti napětí při přetržení na koncentraci (za podmínek přípravy ***40 ot./min***) (Graf 10.) sledujeme oproti matrici výrazné zvýšení napětí při přetržení. Minimum (21,6 MPa) v grafu můžeme pozorovat u 4% vzorku s plnivem Dellite 67G, maxi-

mum (32,88 MPa) pak pozorujeme u 6% vzorku s plnivem Dellite 72T. Dále lze z grafu vyčíst téměř konstantní hodnotu napětí při přetržení, u vzorků plněných plnivem typu Omyocarb. K plynulému nárůstu dochází u plniva typu Dellite 72T. Lze říci, že napětí při přetržení bylo nejefektivněji zvýšeno pomocí plniva typu Dellite 72T, kdy došlo téměř ke stejnému zamíchání, i když při různé koncentraci plniva. Nejhůře rozmíchaný je vzorek s plnivem typu Omya, napětí při přetržení dosahuje maximální hodnoty při koncentraci 6% - zde je téměř shodné napětí při přetržení s plnivem typu Omyocarb (to má zde své minimum).



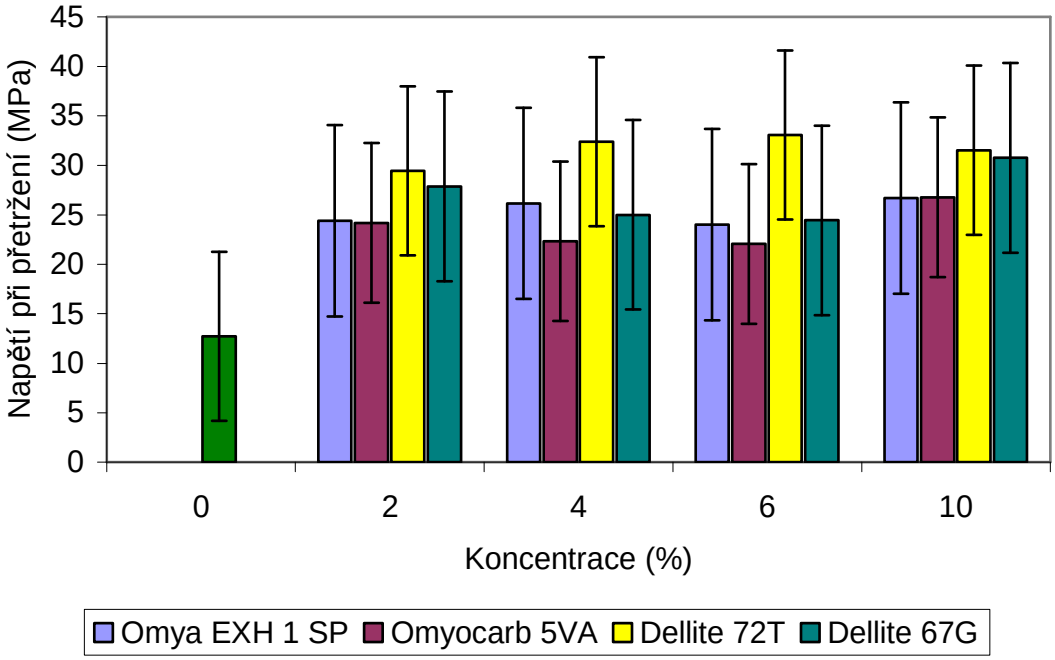
Graf. 10. Napětí při přetržení – podmínky přípravy 40 ot./min.

Z podmínek přípravy ***60 ot./min*** (Graf 11.) lze pozorovat – oproti předcházejícím nižším otáčkám – výrazný nárůst hodnot napětí při přetržení u všech typů plniv. Maximum (32,41 MPa) se nachází při koncentraci 2% a typu plniva Dellite 67G, ovšem velmi blízkou hodnotu zde při koncentraci 2%, má také plnivo Omya. U plniva typu Dellite 67G lze sledovat mírný pokles (počínaje 2% konc.). Minimum (24,34 MPa) lze pozorovat taktéž u plniva typu Dellite 67G v koncentraci plniva 6%. Nejvíce vyrovnané je napětí při přetržení, u všech typů plniv, při 4% koncentraci, kdy (vyjma vyšší hodnoty Dellite 72T), lze konstatovat stejně kvalitní promíchání směsi.



Graf 11. Napětí při přetržení - podmínky přípravy 60 ot. /min.

V posledním srovnání napětí při přetržení (Graf 12.), za podmínek přípravy ***80 ot./min***. pozorujeme nevyrovnanost jednotlivých typů plniv za stejných koncentrací. Maximum (33,08 MPa) lze pozorovat u 2% vzorku, plniva typu Dellite 72T. Minimum (22,06 MPa) naopak u plniva typu Omyocarb, vzorku s koncentrací 6% plniva.



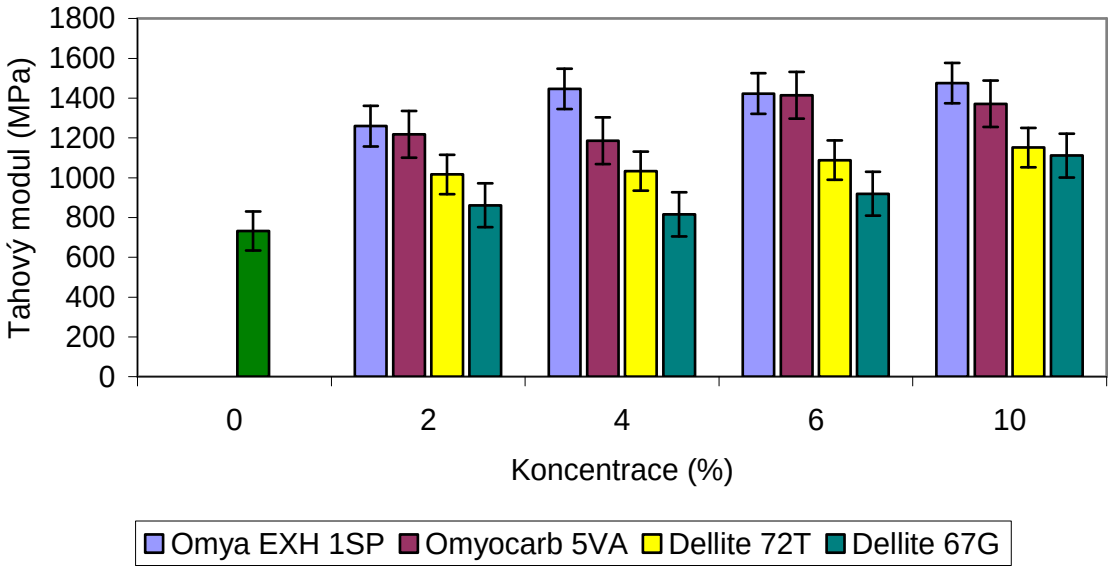
Graf. 12. Napětí při přetržení – podmínky přípravy 80 ot./min.

Závěrem lze konstatovat, že nejvyrovnanějších výsledků jsme dosáhli při 60 ot./min, téměř u všech plniv koncentrace 4%. Nejnižší napětí při přetržení jsme pak zaznamenali za podmínek přípravy 40 ot./min. Nejvyššího napětí při přetržení jsme naopak dosáhli, za podmínek přípravy 80 ot./min.

- **Srovnání tahového modulu**

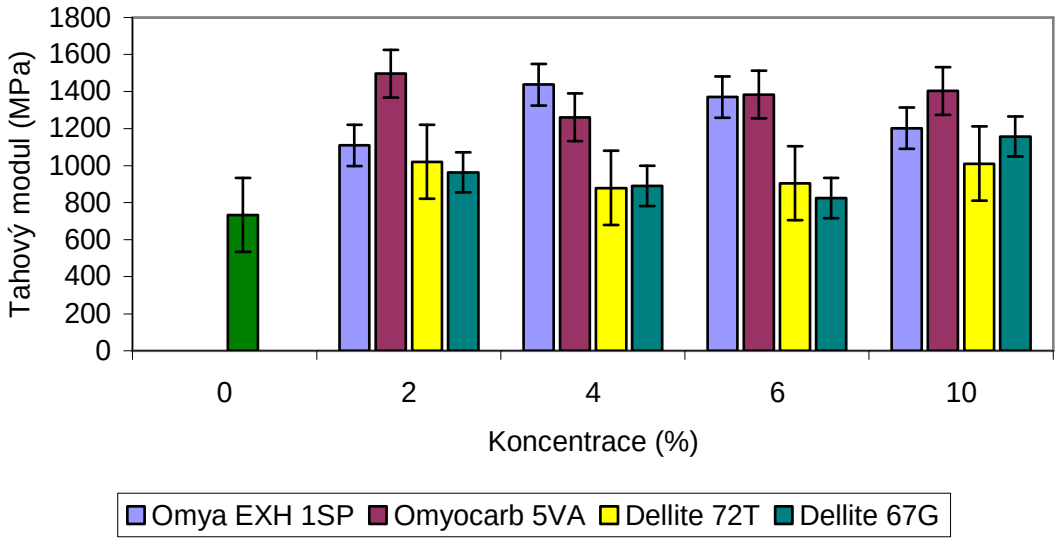
Při srovnání tahového modulu za podmínek přípravy ***40 ot./min***. (Graf 13.) lze sledovat zajímavý jev, kdy nejvyšších hodnot u každé koncentrace dosahujeme s plnivem typu Omya, dále nižší hodnoty má typ Omyocarb, Dellite 72T a Dellite 67G. Hodnoty tahového modulu jsou však v prvních třech případech typu plniva vždy vyšší než tahový modul čistého PP, avšak typ plniva Dellite 67G má pouze o málo vyšší hodnotu tahového modulu, než-li čisté plnivo (lze konstatovat, že tahový modul v tomto případě zlepšuje pouze minimálně). U tohoto typu plniva také sledujeme minimum (815,95 MPa). Lze říci, že maxima (hodnota pohybující se cca 1 420 MPa) bylo dosaženo s plnivem typu Omya při 4%, 6% a 10%- ní koncentraci plniva. Plnivo typu Omyocarb dosahovalo svého maxima pouze v jedné hodnotě shodnou s 6% konc. Omya.

Můžeme konstatovat, že v případě veličiny jako je tahový modul, je možno v každém případě použít levnější plniva typu vápence (Omya, Omyocarb) za dosažení lepších vlastností, než v případě plnění typem plniva Dellite.



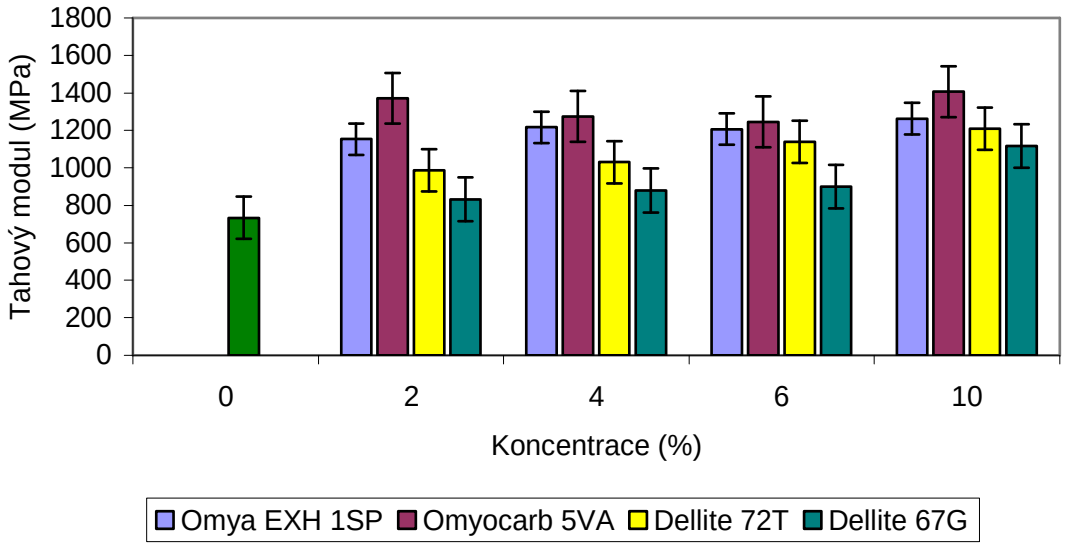
Graf. 13. Tahový modul – podmínky přípravy 40 ot./min.

V následujícím grafu (Graf 14.), podmínky přípravy ***60 ot./min***., lze pozorovat maximum hodnoty tahového modulu u plniva typu Omyocarb, kdy svého maxima (1 495,71 MPa) dosahuje při koncentraci 2%, dále v nižších hodnotách vykazuje téměř konstantní průběh. Výrazně nižší tahový modul zaujímají opět plniva typu Dellite, kdy minimum (824,76 MPa) pozorujeme při koncentraci 6% u plniva Dellite 67G. Zároveň lze také pozorovat výrazný nárůst tahového modulu (stejně jako v předchozím případě za podmínek přípravy 40 ot./min) vzhledem k čisté matrici PP.



Graf 14. Tahový modul – podmínky přípravy 60 ot./min.

V grafu (Graf 15.) pozorujeme maximum (1 406,44 MPa) u plniva Omyocarb při koncentraci 10%, naopak minimum (832,37 MPa) sledujeme u plniva Dellite 67G. Lepších vlastností tahového modulu při podmínkách přípravy ***80 ot./min***., dosahujeme s plnivy Omya a Omyocarb, přičemž nejvyšších hodnot dosahují vzorky s plnivem Omyocarb, při každé koncentraci. Jako v předchozích případech, i zde je viditelně nižší hodnota tahového modulu čistého PP. PP/Dellite 72T, ale také PP/Omya mají mírně vzrůstající tendenci.

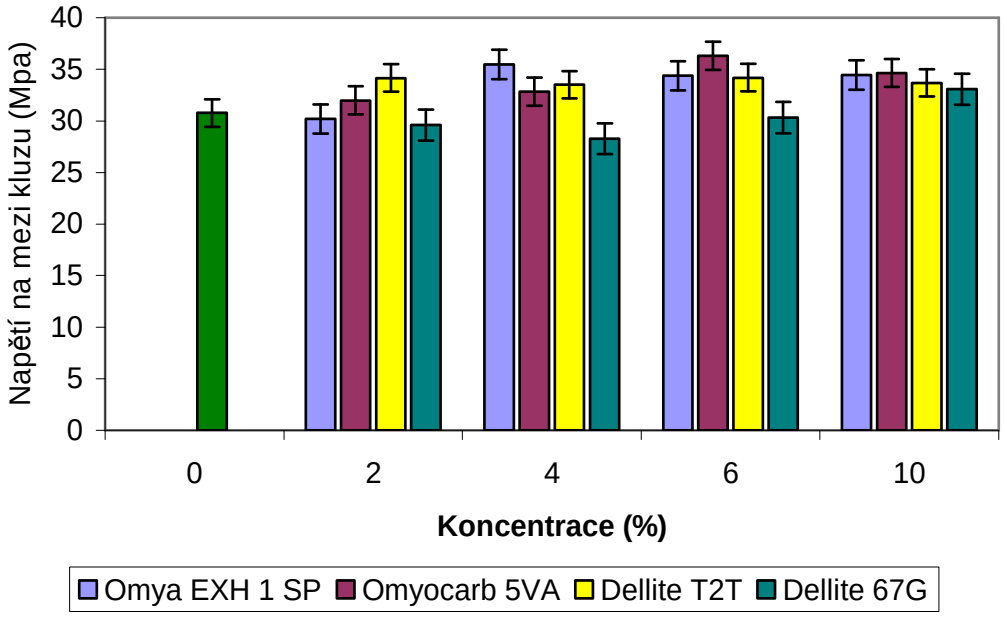


Graf 15. Tahový modul – podmínky přípravy 80 ot./min

Nejvyšší hodnoty tahového modulu byly naměřeny při podmínkách přípravy 60 ot./min. a to s 2%-ním plněním typem plniva Omyocarb. V porovnání s čistým PP lze konstatovat, že při všech podmínkách měření došlo ke zlepšení tahového modulu vzorků.

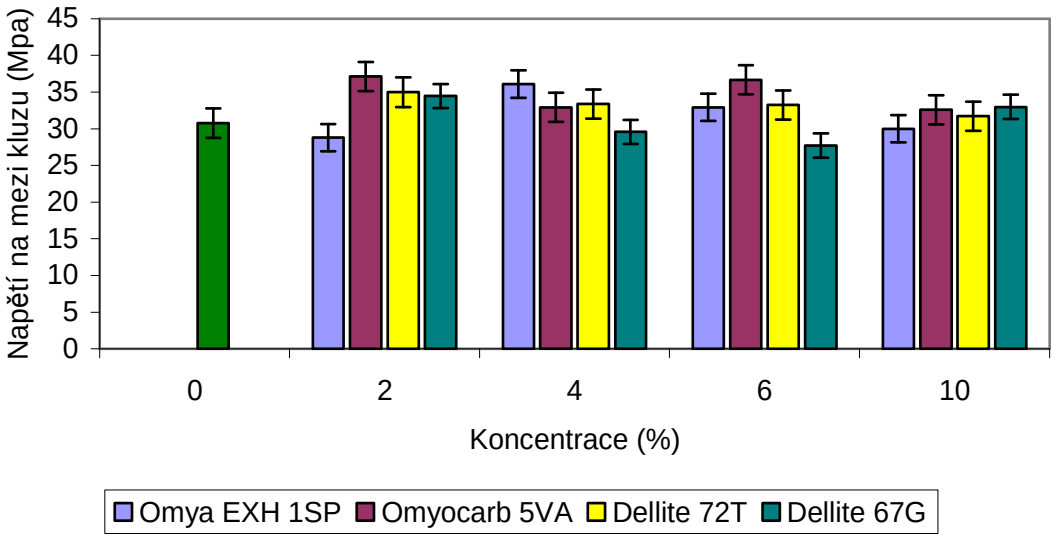
- **Srovnání napětí na mezi kluzu**

V následujícím grafu (Graf 16.) lze pozorovat zvýšení napětí na mezi kluzu (za podmínek přípravy ***40 ot./min.***), ale jen mírné. V případě plniva Dellite 67G lze pozorovat snížení hodnoty napětí na mezi kluzu, vzhledem k čistému PP. Maximální hodnotu (36,3 MPa) napětí na mezi kluzu lze pozorovat u plniva Omyocarb, koncentrace 6%. Nejvyrovnanější stav zaznamenáváme při koncentraci 10%.



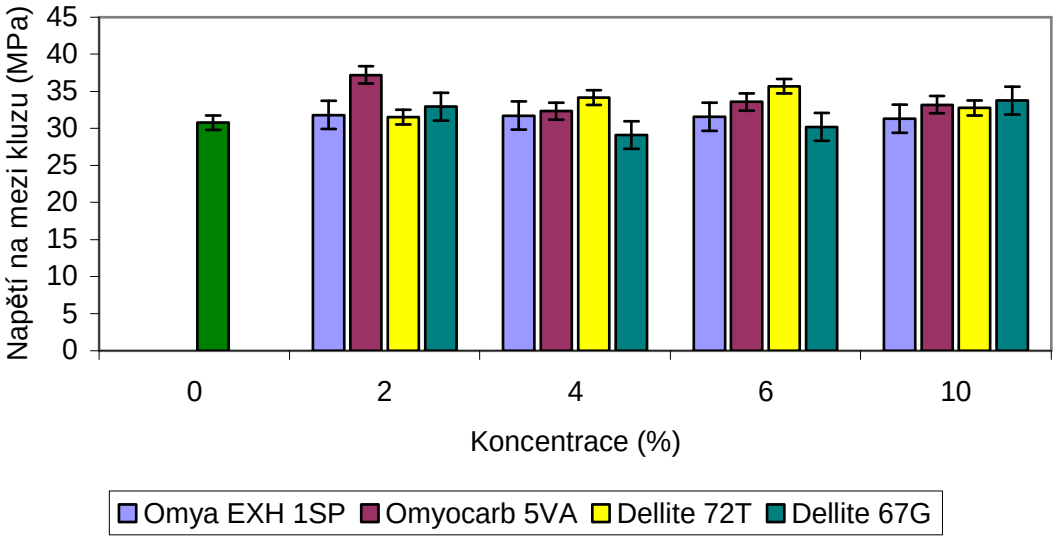
Graf 16. Napětí na mezi kluzu – podmínky přípravy 40 ot./min.

V následujícím grafu (Graf 17.) lze pozorovat již významnější rozdíly v hodnotách napětí na mezi kluzu. Za téměř vyrovnaný stav bychom mohli označit taktéž koncentraci 10%, hodnoty napětí na mezi kluzu jsou však dosti blízké hodnotě napětí na mezi kluzu čistého PP. Ke zjevnému zvýšení napětí na mezi kluzu dochází u plniva Omyocarb v koncentraci 2% a 4% a také v případě plniva Omya v koncentraci 4%.



Graf 17. Napětí na mezi kluzu – podmínky přípravy 60 ot./min.

Poslední z grafů (Graf 18.) znázorňujících napětí na mezi kluzu v závislosti na koncentraci, za podmínek přípravy 80 ot./min., vykazuje maximum (37,21 MPa) při koncentraci 2% plniva Omyocarb, následně však dochází (s rostoucí koncentrací) k poklesu této hodnoty. Rostoucí tendenci má plnivo Dellite 72T od 2% do 6%, při 10%-ní koncentraci však opět dochází k jeho poklesu. Minimum (29,1 MPa) nalézáme v případě plniva Dellite 67G při koncentraci 4%. Nedochází ale k výraznému zlepšení napětí na mezi kluzu.



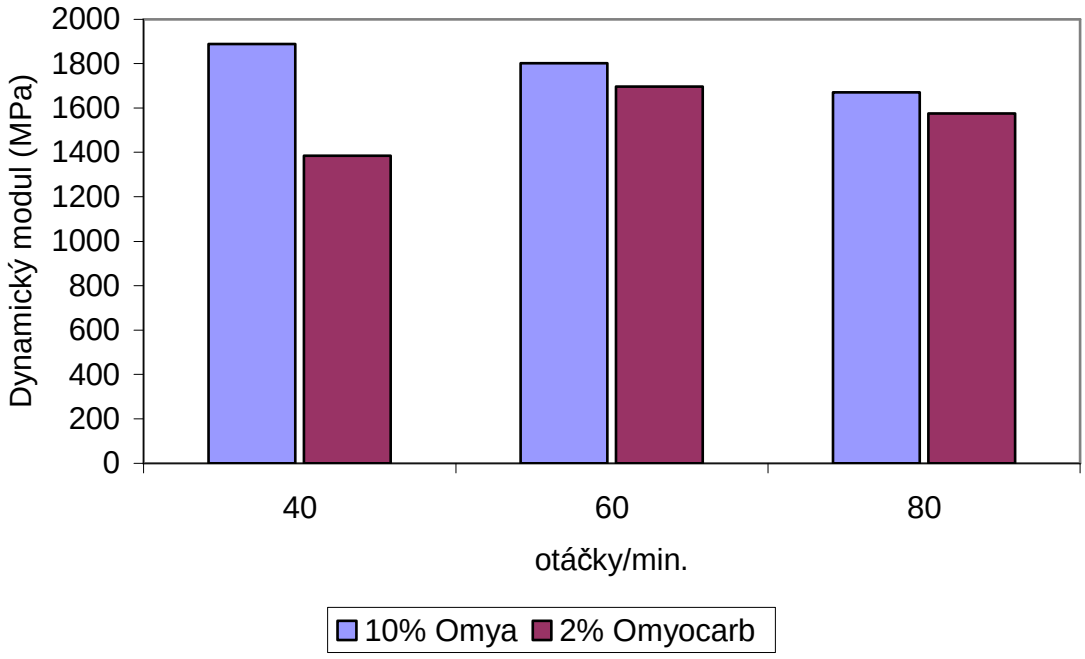
Graf 18. Napětí na mezi kluzu – podmínky přípravy 80 ot./min.

Pokud srovnáme vliv typu plniva a podmínek přípravy, pak nejvyššího napětí na mezi kluzu je dosaženo při 80 ot./min v koncentraci 2% plniva Omyocarb. Minimální hodnotu (27,72 MPa) pak vidíme v případě 6% plnění Dellitem 67G.

Celkově však v napětí na mezi kluzu nedošlo k výraznému zlepšení vlastností, tedy podmínky míchání zde neměly významnější podíl na distribuci částic.

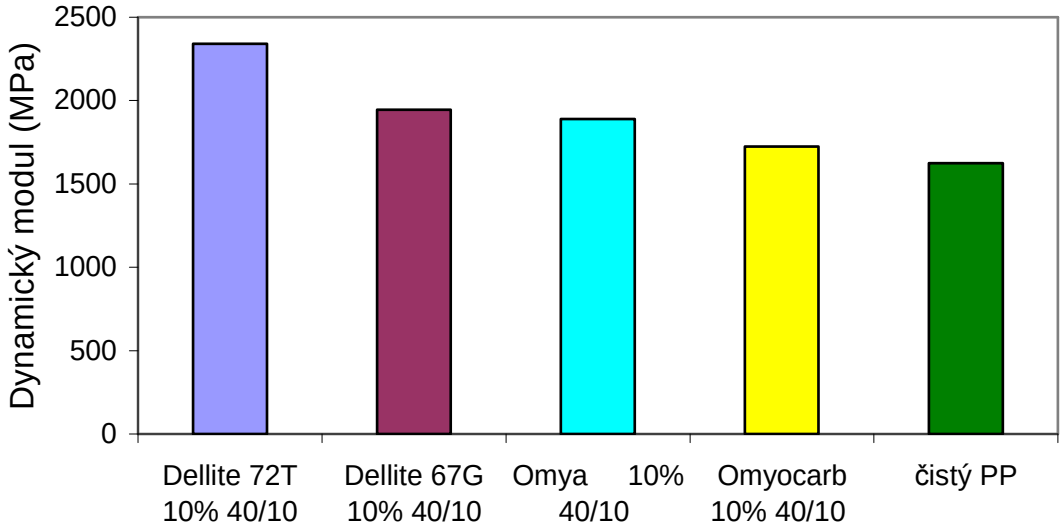
6.5 DMA

Z dat získaných analýzou DMA (Graf 19.) vyplývá (při srovnání koncentrace 10% Omya a 2% Omyocarb), že celkově vyššího dynamického modulu bylo dosaženo s plnivem typu Omya, kdy maximálního dynamického modulu bylo dosaženo při koncentraci 10% (1 888,70 MPa) podmínkách přípravy 40 ot./min. Maximum pro plnivo Omyocarb koncentrace 2%, lze vidět při 6O ot./min (1 696,54). Nejnižšího dynamického modulu (1 385,25 MPa) bylo dosaženo u vzorku o koncentraci 2% s plnivem typu Omyocarb, při 40 ot./min.



Graf. 19. Srovnání dynamických modulů vzorků plněných: 10% Omya, 2% Omyocarb.

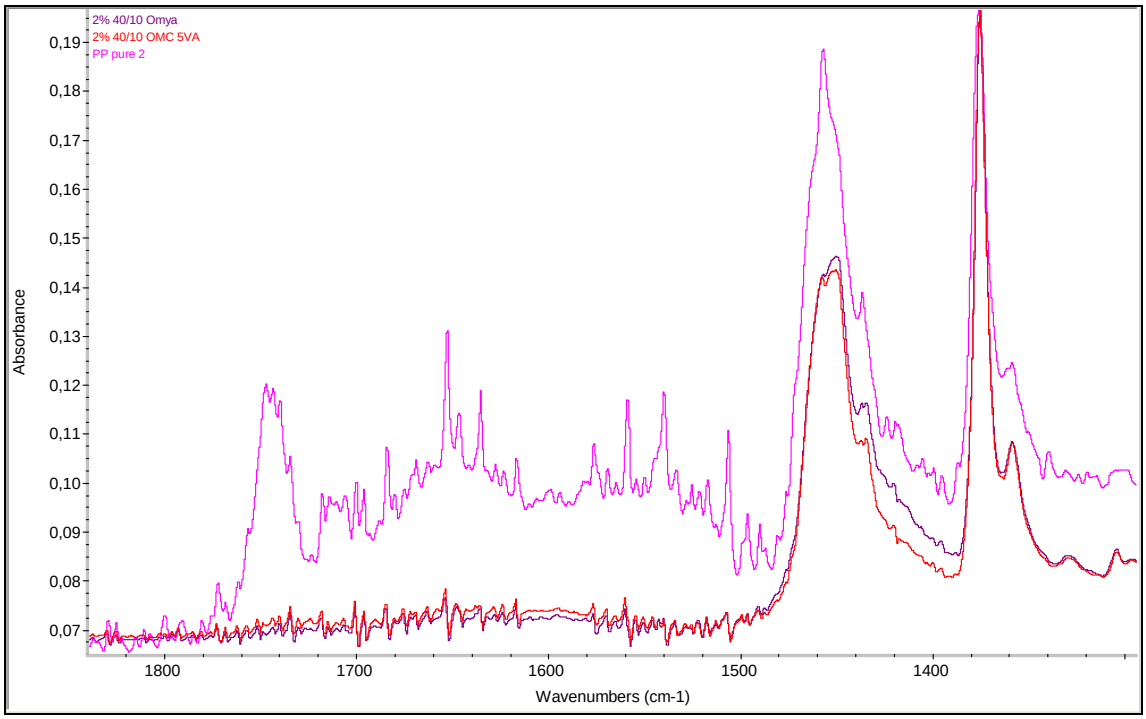
Z následujícího grafu (Graf. 20) je patrno, že k nejmarkantnějšímu zlepšení dynamického modulu došlo s plnivem typu Dellite 72T (2 340,98 MPa), následně nižší podíl na zlepšení dynamického modulu měl Dellite 67G (1 945,54 MPa), jež se téměř dostává na úroveň plniva typu Omya (1 888,70 MPa). U těchto dvou typů plniv (Dellite 67G a Omya) lze říci, že dynamický modul ovlivňují téměř stejně. Nejméně ovlivňuje dynamický modul plnivo Omyocarb (1 726 MPa), které je svou hodnotou velmi blízké hodnotě čistého PP (1 625,70 MPa) a tedy zde nedošlo k výraznému zvýšení dynamického modulu.



Graf. 20. Srovnání vlivu jednotlivých typů plniv.

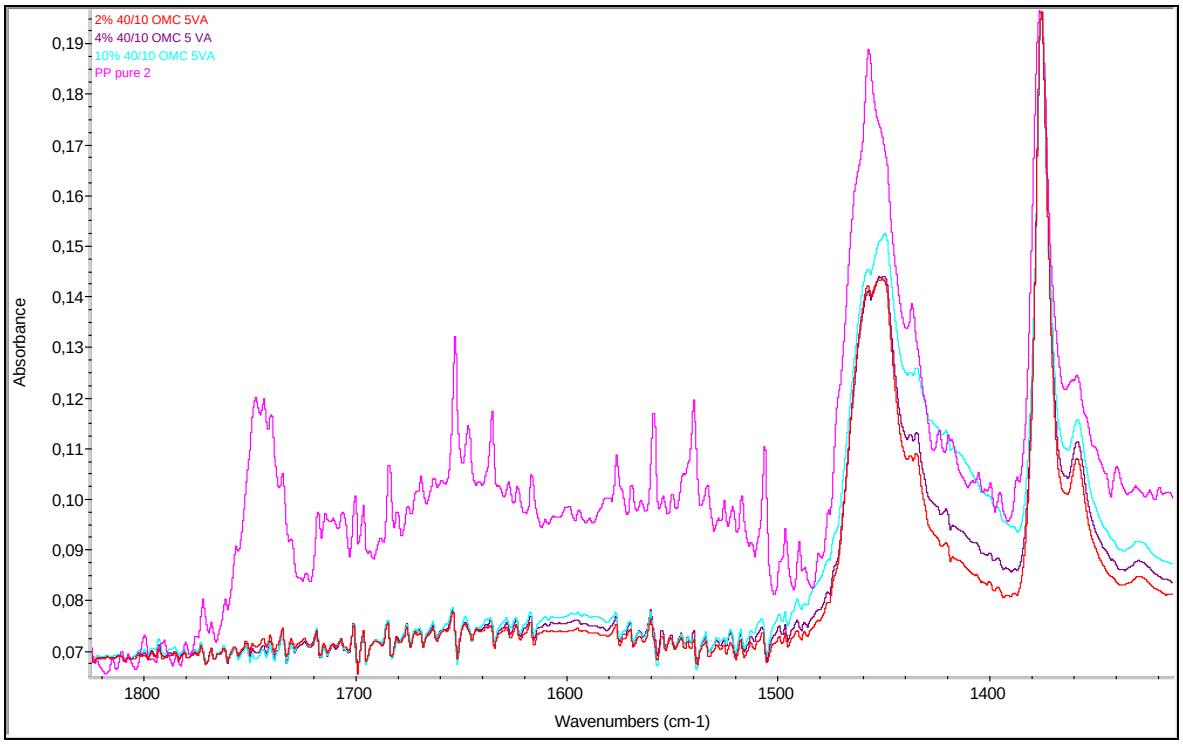
6.6 FTIR

V následujícím grafu (Graf. 21), v oblasti 1 550 – 1 700 cm^{-1}, lze pozorovat zvýšení píku čistého PP. Konkrétně v oblasti 1 640 cm^{-1} je možno pozorovat pík náležící vinylové skupině [37], jejíž výskyt by mohl být vysvětlen trháním řetězce a následným odštěpením vodíku. Ovšem pro přesnější určení výskytu dalších skupin (a ověření přítomnosti skupiny vinylové) by bylo nutné provést další měření.



Graf 21. Srovnání 2% 40 ot/min Omya, 2% 40 ot./min. Omyocarb a čistý PP (jasně fialová barva

Na dalším snímku (Graf 22.). Je opět patrné, stejně jako v předešlém případě, že je zde taktéž obsažena předpokládaná vinylová skupina.



Graf. 22. Srovnání čistého PP se vzorky plněnými plnivem Omyocarb v koncentracích 2, 4 a 10%, za podmínek přípravy 40 ot./min.

S ohledem na výsledek analýzy FTIR můžeme konstatovat, že přidáním plniva typu Omya a Omyocarb, jsme dosáhli snížení degradace daných kompozitů, ve srovnání s čistým PP.

ZÁVĚR

Byl posouzen ***vliv typu plniva*** na mechanické vlastnosti, které byly ovlivněny pozitivně jak plnivem typu mikromletého vápence, tak plnivem typu Dellite.

Změna mechanických vlastností byla zkoumána pomocí sledování změny *tahového modulu*, kdy bylo zjištěno, že při ovlivnění této vlastnosti typem plniva, nastal ojedinělý případ, kdy tato veličina byla výrazně pozitivně ovlivněna plnivem Omya, v menší míře pak plnivem Omyocarb. Plniva typu Dellite zde dosahovaly pouze mírně vyšších hodnot, než byla hodnota tahového modulu čistého PP.

Další ze sledovaných mechanických vlastností bylo *napětí při přetržení*, které bylo výrazně ovlivněno pouze nanoplnivem. Mikromletý vápenec tuto veličinu při žádných podmínkách přípravy nemůže nahradit. Tato skutečnost je patrně dána strukturou použitých plniv, kde mikromletý vápenec ve srovnání s nanoplnivem, má jinou vnitřní strukturu, jež nedovoluje zvýšení napětí při přetržení v PP matrici.

Poslední ze sledovaných mechanických vlastností bylo *napětí na mezi kluzu* – zde nedošlo celkově k žádnému výraznému zlepšení vlastností, tedy lze konstatovat, že podmínky míchání neměly významnější vliv na distribuci částic plniva v matrici. Vliv na distribuci plniva a tvorbu aglomerátů dokládá analýza TEM, kde je patrno, že polymerní matrice obsahuje shluky plniva, což může být dáno podmínkami přípravy. Tato teorie je také podpořena analýzou SEM, kdy plnivo je sice zabudováno v matrici a nejsou kolem něj vytvořeny volné prostory, ale i tak je možno sledovat přítomnost aglomerátů, i přes rovnoměrnou distribuci plniva.

Dále byl posuzován ***vliv podmínek přípravy*** na mechanické vlastnosti, kdy plniva Omya a Omyocarb téměř vždy zlepšily vlastnosti čisté matrice PP. Výjimku tvořila pouze vlastnost - protažení při mezi kluzu, při níž se hodnoty výrazně propadaly, pod hodnotu meze kluzu čisté matrice. Druhou veličinou, která mikromletým vápencem nebyla významně ovlivněna, bylo napětí na mezi kluzu, při němž došlo sice ke zlepšení vlastnosti, avšak pouze mírnému. Naopak napětí při přetržení a tahový modul jsou veličiny, u nichž lze pozorovat vliv na tyto vlastnosti, způsobený plnivem typu mikromletého vápence. Důvodem zhoršení vlastností mohla být příprava vzorků - neostrost vysekávacího tělíska a způsob vyjmutí vyseknutého vzorku z tohoto tělíska byl značně problematický a mohlo dojít k jeho poškození a vzniku mikrotrhlinek.

Celkově však, s přihlédnutím ke zkoušce DMA, lze říci, že nejmarkantnější vliv na mechanické vlastnosti mají stále nanoplniva. Ovšem plniva typu mikromletého vápence nelze zcela vylučovat z potenciálního využití – zkouškou FTIR bylo prokázáno, že jsme tímto plnivem rozhodně snížili stupeň degradace polypropylenu.

Závěrem lze konstatovat, že zlepšení vlastností bylo dosaženo, ovšem ne v takové míře, jako při použití nanoplniv typu Dellite, tedy tato kvalitnější a dražší plniva nelze plně a ve všech případech plnohodnotně nahradit komerčními plnivy typu mikromletého vápence.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití.*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 280 s. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html>. ISBN 80-7080-617-6.

[2] Materiálové Technologie. *Chemické listy*. 2010, č.104, s. 261-262. Dostupný také z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_04_261-262.pdf>.

[3] *Fakulta chemická - ústav chemie materiálů* [online]. 2010, poslední změna 17.5.2010 [cit. 2010-05-25]. Oblasti výzkumu. Dostupné z WWW: <http://www.fch.vutbr.cz/cs/fakulta/ustav-chemie-materialu/vyzkum.html>

[4] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vyd. 2. Brno : Sobotáles, 2006. 544 s. ISBN 80-85920-72-7

[5] KAREL, Stoklasa. *Makromolekulární chemie II : Polymerní materiály*. Zlín, 2005. 106 s. Skripta. UTB Zlín.

[6] *Fatra.cz* [online]. 2010 [cit. 2010-05-25]. Polyolefiny. Dostupné z WWW: <http://www.fatra.cz/index.php?typ=FAA&showid=476>.

[7] *Cs.wikipedia.org* [online]. 25.11.2009, 25.11.2009 [cit. 2010-05-25]. Polypropylen. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>.

[8] *Petroleum.cz* [online]. 2010 [cit. 2010-05-25]. Polypropylen. Dostupné z WWW: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/polypropylen.aspx>.

[9] ČAUČÍK, Pavol, et al. *Prísady do plastov*. Vyd. 1. Bratislava : Alfa Bratislava, 1985. 488 s.

[10] *Moravec.net* [online]. 9.4.2008 [cit. 2010-05-26]. Studijní materiály. Dostupné z WWW: <http://vyuka.z-moravec.net/download/3-03prehled-pigmentu-bile.pdf>.

[11] PRITCHARD, Geoffrey; BRIGGS, C.C. *Plastics additives: an A-Z reference* [online]. Geoffrey Pritchard.: Springer, 1998 [cit. 2010-05-26]. 633 s. Dostupné z WWW: <http://books.google.cz/books?id=Oa7d1BhGAJMC&lpg=PP1&pg=PP1#v=onepage&q&f=fals>. ISBN 041272720X , 9780412727207.

[12] *Florida Department of Environmental Protection* [online]. 11.5. 2006 [cit. 2010-05-26]. Ocala Limestone. Dostupné z WWW: <www.dep.state.fl.us/.../ocala_limestone.jpg>.

[13] WANG, G.; CHEN, X.; ZHANG, L. Nano-$CaCO_3$/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE [online]. 2002, 21, 985-986 , 04-12-09 [cit. 04-12-09].

[14] CHAN, C., et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer [online]. 2002, 43, 2981-2992 [cit. 04-12-09].

[15] KRATOCHVÍL, B.; ŠVORČÍK, V.; VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů* [online]. Praha : VŠCHT v Praze, 2005 [cit. 2010-05-25]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-pdf/001.html>.

[16] Workshop "Polyolefin composites for special Purposes" na FCH. ŽÍDEK, J. . Brno : VUT Brno, 2007. s. 1

[17] BAREŠ, R.A. *Kompozitní materiály*. Praha : SNTL, 1988. 328 s.

[18] RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk*. Praha : Encyklopedický dům Praha, 1999. ISBN 80-86044-13-0

[19] JESENÁK, Karol. Polymérne ílové nanokompozity. *Chemické listy*. 2007, 101, s. 657-664.

[20] LAPČÍK, L.; RAAB, M. *Nauka o materiálech II*. Vyd. 2. Zlín : UTB ve Zlíně, 2004. 115 s.

[21] PROKOPOVÁ, IRENA: *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2. Praha : VŠCHT Praha, 2007. 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3

[22] SELKE, S. E. M., CULTER, J., D.-HERNANDEZ, R. J.: Plastics Packaging, HANSER, Munich 2004, Vyd. 2., ISBN 3-446-22908-6

[23] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Vyd. 2. přepracované. Ostrava : Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.

[24] ŠTEFÁNIKOVÁ, Markéta. *Metody hodnocení interkalace/exfoliace u nanokompozitů na bázi polymer/jíl*. Zlín, 2008. 45 s. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Hana Kubišová.

[25] BAŽANT, Pavel. *MW syntéza plniv pro nanokompozitní materiály*. Zlín, 2006. 52 s. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Kuřitka Ivo, doc. Ing. Ph.D.

[26] HONOVÁ, Petra. *Nanokompozity typu polyethylen/jíl*. Zlín, 2005. 115 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Měřínská Dagmar, Ing. Ph.D.

[27] VONDRÁČEK, Petr, et al. *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. Praha : VŠCHT v Praze, 1991. ISBN 80-7080-087-9

[28] BÍLÝ, Tomáš. *Fyzikální principy transmisní a skenovací elektronové mikroskopie*. České Budějovice, 2007. 79 s. Bakalářská práce. Jihočeská Univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce RNDr. Stanislav Hucek, Ph.D.

[29] BÍLÝ, Tomáš. *Elektronová mikroskopie* [online]. 2007 [cit. 2010-05-26]. Elektronový mikroskop. Dostupné z WWW: <http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/3_1.htm>.

[30] *Technická univerzita v Liberci* [online]. 2009 [cit. 2010-05-26]. Základní mechanické vlastnosti polymerů a jejich hodnocení. Dostupné z WWW: <http://www.kmt.tul.cz/sekce/doplnky/polymery-mech_vl.pdf>.

[31] SCHÄTZ, M.; VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. Praha 1979 : VŠCHT v Praze, 1988.

[32] *Technická univerzita v Liberci : Katedra strojírenské technologie* [online]. Liberec : 2005 [cit. 2010-05-26]. Studijní materiály - Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p3/morfologie3.pdf>.

[33] VANÍČEK, Jiří. *Technická univerzita v Liberci : Katedra textilních materiálů* [online]. 2010 [cit. 2010-05-26]. Metody termické analýzy. Dostupné z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska1.pdf>.

[34] MAZAL, Josef. *Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice*. Zlín, 2007. 76 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí práce Peprníček Tomáš, Ing. Ph.D

[35] KANIA, Patrik. *Vysoká škola chemicko technologická v Praze* [online]. 2010 [cit. 2010-05-26]. Infračervená spektrometrie. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf>.

[36] MACHALÍKOVÁ, Jaroslava. *Univerzita Pardubice* [online]. Pardubice : 2004 [cit. 2010-05-26]. FTIR Spektrometrie. Dostupné z WWW: <webak.upce.cz/~machjar/FTIR_pro_PH.doc>

[37] SUDESH, S. Feranando, et al. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, 92, s. 2163-2172.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
mil.	Milion
t	Tuna
°C	stupeň Celsia
%	Procenta
HDPE	vysoce hustotní polyetylen
$kg.m^{-3}$	kilogram na krychlový metr
Mpa	Megapascal
$kJ.m^{-2}$	kilojoul na čtverečný metr
$-CH_3$	methyl-
g/cm^3	gram na krychlový centimetr
$CaCO_3$	uhličitan vápenatý
CaO	oxid vápenatý
CO_2	oxid uhličitý
hm.%	hmotnostní procento
s	sekunda
n	řád difrakčního maxima
λ	vlnová délka
d	vzdálenost
θ	théta
P1, 2	paprsky primárního svazku
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost
Q	úhel dopadu

R1, 2	reflektovaný paprsek
SEM	skanovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
σ	pevnost v tahu, normálové napětí
F	síla
A_0	původní průřez plochy
v_0	původní výška
b_0	původní šířka
ε_1	relativní prodloužení
l_0	původní délka
l	stávající délka
ε_b	poměrné zkrácení
E	modul pružnosti
ε_t	protažení při přetržení
l_t	délka tělíska připřetržení
E*	dynamický modul
E´´	imaginární část modulu
E´	elastický modul
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
cm^{-1}	reciproký centimetr
I	intenzita záření
D	dráhový rozdíl skládaných paprsků
$\tilde{\nu}$	vlnočet
KBr	Bromid draselný
A	absorbance

PP-Ma	maleinizovaný polypropylen
g	gram
cm^3	centimetr krychlový
min	minuta
RTG	rentgenografie
DMA	dynamicko mechanická analýza
ÚMCH AV ČR	Ústav makromolekulární chemie akademie věd České republiky
ATR	metoda zeslabené reflexe
μm	mikrometr

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Obecný vzorec polyolefinů

Obr. 2. Polypropylen

Obr. 3. Prostorová uspořádání PP

Obr. 4. Prostorový model syndiotaktického PP

Obr. 5. Výrobky z PP

Obr. 6. Přírodní vápenec

Obr. 7. Synergická povaha složek kompozitu

Obr. 8. Schéma elektronové mikrosondy

Obr. 9. Schéma odvození Braggovy rovnice

Obr. 10. Optická soustava elektronového mikroskopu – srovnání TEM, SEM

Obr. 11. Jednosměrná deformace tělesa tahem

Obr. 12. Deformační křivka semikrystalického termoplastu

Obr. 13. Schéma infračerveného spektrometru typu Avatar 320

Obr. 14. Fotografické znázornění laboratorního hnětače

Obr. 15. Fotografické znázornění RTG zařízení

Obr. 16. Trhací stroj Zwick Roell

Obr. 17. Snímky vzorků z analýzy SEM, provedené firmou Glass Service a.s.

Obr. 18. Snímek SEM (UTB Zlín)

Obr. 19. Snímek SEM (UTB Zlín)

Obr. 20. Snímek SEM (UTB Zlín)

Obr. 21. Srovnání snímků TEM – 1 μm.

Obr. 22. Srovnání snímků TEM – 200 μm.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Fyzikální vlastnosti polypropylenu

Tab. 2. Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP

Tab. 3. Charakteristika použitých polymerů

Tab. 4. Vlastnosti jednotlivých plniv

Tab. 5. Složení směsí

Tab. 6. Podmínky přípravy kompozitů

Tab. 7. Podmínky lisování vzorků

SEZNAM ROVNIC

(1) Braggova rovnice

(2) Rovnice pevnosti v tahu

(3) Rovnice poměrného prodloužení

(4) Rovnice poměrného zkrácení

(5) Hookův zákon

(6) Rovnice protažení při přetržení

(7) Komplexní modul (DMA)

(8) Rovnice Fourierovy transformace

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. RTG spektrum čistých plniv a PP

Graf 2. Napětí při přetržení PP/Omyocarb

Graf 3. Tahový modul PP/Omyocarb

Graf 4. Napětí na mezi kluzu PP/Omyocarb

Graf 5. Protažení při mezi kluzu PP/Omyocarb

Graf 6. Napětí při přetržení PP/Omya

Graf 7. Tahový modul PP/Omya

Graf 8. Napětí na mezi kluzu PP/Omya

Graf 9. Protažení při mezi kluzu PP/Omya

Graf 10. Napětí při přetržení – podmínky přípravy 40 ot./min.

Graf 11. Napětí při přetržení – podmínky přípravy 60 ot./min.

Graf 12. Napětí při přetržení – podmínky přípravy 80 ot./min.

Graf 13. Tahový modul - podmínky přípravy 40 ot./min.

Graf 14. Tahový modul - podmínky přípravy 60 ot./min.

Graf 15. Tahový modul - podmínky přípravy 80 ot./min.

Graf 16. Napětí na mezi kluzu - podmínky přípravy 40 ot./min.

Graf 17. Napětí na mezi kluzu - podmínky přípravy 60 ot./min.

Graf 18. Napětí na mezi kluzu - podmínky přípravy 80 ot./min.

Graf 19. Srovnání dynamických modulů vzorků plněných 10% Omya, 2% Omyocarb

Graf 20. Srovnání vlivu jednotlivých typů plniv

Graf 21. Srovnání 2% 40 ot./min. Omya, 2% 40 ot./min Omyocarb a čistý PP

Graf 22. Srovnání čistého PP se vzorky plněnými plnivem Omyocarb v koncentracích 2, 4, a 10%, za podmínek přípravy 40 ot./min.

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Tahové zkoušky – PP/Omya EXH 1SP

P II: Tahové zkoušky – PP/Omya EXH 1SP [3]

P III: Tahové zkoušky – PP/Dellite 72T

P IV: Tahové zkoušky – PP/Dellite 67G

P V: Měření FTIR – odečtená minima a maxima

PŘÍLOHA P I: TAHOVÉ ZKOUŠKY – PP/OMYA EXH 1SP

- 40 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	24,16	1259,10	30,19	6,62
4	26,17	1446,19	35,47	6,86
6	22,06	1423,36	34,37	7,4
10	23,72	1475,16	34,44	6,76

- 60 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	23,92	1109,42	28,79	6,71
4	27,12	1437,28	36,09	6,98
6	27,81	1370,88	32,93	6,05
10	25,55	1201,75	30,01	6,25

- 80 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	24,40	1153,33	31,81	6,47
4	26,17	1216,56	31,71	6,86
6	24,00	1206,39	31,57	6,25
10	26,71	1262,74	31,31	6,11

PŘÍLOHA P II: TAHOVÉ ZKOUŠKY - PP/OMYOCARB 5VA

- 40 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	16,26	1218,52	31,98	7,78
4	17,43	1206,53	32,83	8,55
6	24,90	1413,97	36,30	7,85
10	21,01	1372,01	34,64	7,47

- 60 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	30,59	1495,75	37,12	6,82
4	27,23	1361,53	32,92	6,43
6	28,74	1384,11	36,67	6,86
10	32,16	1402,76	32,60	5,50

- 80 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	32,84	1371,48	37,21	9,49
4	25,45	1274,35	32,33	6,69
6	27,93	1245,25	33,56	7,10
10	26,76	1406,44	33,18	6,74

PŘÍLOHA P III: TAHOVÉ ZKOUŠKY - PP/DELLITE 72T

- 40 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	26,2	1016,77	34,15	8,24
4	31,94	1033,06	33,51	7,9
6	32,88	1088,57	34,18	7,55
10	32,09	1151,63	33,68	6,79

- 60 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	27,16	1020,03	34,98	8,24
4	28,89	879,61	33,39	10,04
6	29,68	905,24	33,24	9,54
10	28,73	1011,10	31,71	7,01

- 80 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	29,43	986,95	31,53	8,26
4	32,38	1030,28	34,16	8,39
6	33,08	1138,45	35,69	7,56
10	31,53	1208,97	32,75	6,48

PŘÍLOHA P IV: TAHOVÉ ZKOUŠKY – PP/DELLITE 67G

- 40 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	25,24	861,59	29,59	8,88
4	21,60	815,95	28,27	9,00
6	25,85	919,11	30,32	8,26
10	30,64	1111,42	33,08	7,17

- 60 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	32,41	963,84	34,48	8,50
4	27,16	890,12	29,57	8,28
6	24,34	824,76	27,72	8,63
10	25,65	1157,07	32,97	6,81

- 80 otáček / 10 min

Vzorek – obsah plniva [%]	Napětí při přetržení R_B [MPa]	Tahový modul [MPa]	Napětí na mezi kluzu R_M [MPa]	Prodloužení při přetržení[%]
0	12,72	733,17	30,77	11,44
2	27,88	832,37	32,93	9,18
4	25,01	879,32	29,10	8,13
6	24,44	899,90	30,19	8,26
10	30,76	1116,73	33,77	7,24

Příloha P V: Měření FTIR – odečtená minima a maxima

- Čistý PP

	Min	max	Karbonylový index
ČISTÁ MATRICE	0,4938	0,0221	22,34

- OMYA 40/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,605	0,424	1,427
4%	-	-	-
6%	0,464	0,458	1,013
10%	0,436	0,404	1,079

- OMYA 60/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,618	0,481	1,284
4%	0,701	0,320	2,191
6%	-	-	-
10%	0,684	0,374	1,829

- OMYA 80/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,386	0,469	0,823
4%	0,485	0,364	1,332
6%	0,591	0,343	1,723
10%	0,695	0,398	1,746

- OMYOCARB 5VA 40/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,579	0,465	1,245
4%	0,505	0,398	1,269
6%	0,323	0,223	1,448
10%	0,498	0,353	1,411

- OMYOCARB 5VA 60/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,464	0,491	0,945
4%	0,303	0.451	0,672
6%	0,260	0,350	0,743
10%	0,366	0,531	0,689

- OMYOCARB 5VA 80/10

	Min	max	Karbonylový index
2%	0,317	0,381	0,832
4%	0,249	0,395	0,630
6%	0,094	0,364	0,258
10%	0,052	0,407	0,128