

Příprava, modifikace a aplikace kaolinitu v kompozitních materiálech

Ing. Ivo Krásný, Ph.D.

Teze disertační práce



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Teze disertační práce

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

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

Autor: Ing. Ivo Krásný

Studijní program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: 2808V009 Chemie a technologie materiálů

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

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

Zlín, říjen 2017

© Ivo Krásný

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.
Publikace byla vydána v roce 2017

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

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

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-692-1

ABSTRAKT

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

ABSTRACT

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

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	8
3	STANOVENÉ CÍLE PRÁCE	9
4	TEORETICKÁ ČÁST	10
4.1	Jílová minerální nano-plniva	10
4.1.1	Fylosilikáty	10
4.1.2	Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	11
4.2	Kaolin	11
4.3	Modifikace vrstevnatých minerálních plniv	12
4.3.1	Interkalace, exfoliace	12
4.3.2	Plazmatická modifikace	13
4.4	Práškové materiály z hlediska partikulárních látek	13
4.4.1	Tokové vlastnosti partikulárních látek	14
4.5	Polymerní kompozity s částicovým plnivem	15
5	ZVOLÉNÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	16
5.1	Stanovení velikosti částic plniva	16
5.2	Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou	16
5.3	Měření kontaktního úhlu smáčení a stanovení povrchové energie	16
5.4	FT-IR spektroskopie	16
5.5	Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj)	16
5.6	Interkalace	17
5.7	Příprava kompozitu na vstříkovacím stroji	17
5.8	Měření pevnostního chování tahovými zkouškami	17
5.9	Zkouška houževnatosti	17
5.10	Termogravimetrie (TG)	17
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
6.1	Použitý materiál a chemikálie	18
6.2	Použitá přístrojové vybavení	18
6.3	Charakterizace použitého plniva	19
7	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	20
7.1	Stanovení povrchové energie, měření kontaktního úhlu smáčení	20
7.2	FT-IR spektroskopie	21

7.3	Měření tokových vlastností partikulárního kaolinu	22
7.4	Interkalace.....	24
7.5	Měření pevnostního chování tahovými zkouškami	25
7.6	Zkouška houževnatosti	27
7.7	Termogravimetrie (TG)	28
8	PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	30
9	ZÁVĚR.....	31
10	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	33
11	SEZNAM OBRÁZKŮ	35
12	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	36
13	PUBLIKAČNÍ AKTIVITY	37
14	CURRICULUM VITAE	38

1 ÚVOD

Kompozitní materiály a technologie jejich přípravy i zpracování zaznamenává v posledních desetiletích obrovský rozvoj. S kompozitními materiály se můžeme setkat napříč všemi vědeckými disciplínami i v atraktivních průmyslových odvětvích. Z důvodu vyšších náročností uživatele na finální vlastnosti a kvalitu výrobku je oblast vývoje plniva, z hlediska možné modifikace stále velmi aktuální. Více jsou zohledňovány otázky týkající se rozvoje ke vztahu k životnímu prostředí, recyklaci, méně energetické náročnosti výroby, samotné redukci nákladů spojené s výrobou a v neposlední řadě i ekonomická stránka výsledného materiálu. Progres v kompozitních materiálech nastal při snaze zlepšit limitující parametry polymerů, především tuhost, pevnost i tepelnou vodivost u konstrukčních aplikací přidáním výztuže, nebo plniva. Vývoj a inovace v oblasti kompozitů se v posledních desetiletí zaměřuje především na oblast plniv o velikosti v řádu 10^{-9} m. Kompozity s takovým plnivem nesou označení nano-kompozity. Jako nano-plniva se velmi často používají jílové minerální horniny, kvůli specifickým strukturním vlastnostem. Tyto strukturní vlastnosti vykazují vysoký technologický potenciál. Hostitelská vrstevnatá struktura je složena ze stavebních jednotek – tetraedrů a oktaedrů, které vytváří navzájem propojené sítě. Kaolin, jeden ze zástupců skupiny fylosilikátů je tvořen vrstvou oktaedrů a tetraedrů v poměru 1:1, navzájem propojenou vodíkovými vazbami. Interkalací, neboli postupem, který vede k oddálení vrstev od sebe, dochází k zabudování polymerního materiálu mezi vrstvy. Při vysokém stupni interkalace, mluvíme o tzv. exfoliaci, neboli rozvrstvení struktury plniva mezi řetězce polymeru. Chemickou modifikací minerálního plniva interkalačními organickými činidly lze docílit vyššího stupně interakce mezi nepolárním polymerem a hydrofilním plnivem. Reakcí dochází k hydrofobizaci plniva. Povrchové vlastnosti lze také upravit působením plazmatu, kdy dochází k modifikaci povrchu materiálu za vzniku nových funkčních skupin, projevující se změnou povrchové energie.

Na práškové materiály může být pohlíženo jako na partikulární látky. Partikulární látka je definovaná jako soubor pevných částic, které se navzájem dotýkají a jsou obklopeny fází plynnou či kapalnou, vyplňující póry mezi částicemi. Pevnost a tuhost partikulární látky je dána vzájemným silovým působením omezující volný pohyb těchto částic. Tyto vazebné mechanismy tvoří stav napjatosti v partikulární látce, který může být popsán pomocí normálových a smykových napětí při různém typu zatížení, kdy dochází ke smykovému a valivému tření. Proto se problematikou sypných vlastností, tokového chování partikulárních látek zabývá řada pracovníků v praxi zejména při konstrukci např. skladovacích zásobníků.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

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

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

3 STANOVENÉ CÍLE PRÁCE

Strategickým cílem této práce je studium možností modifikace povrchových vlastností nano kaolinu s cílem jeho aplikace v nano-kompozitech na bázi polyethylenu (HDPE, LLDPE).

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

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

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

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

4 TEORETICKÁ ČÁST

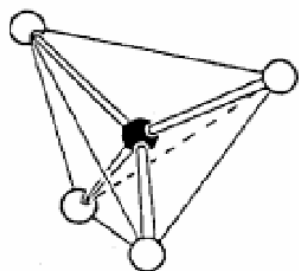
4.1 Jílová minerální nano-plniva

Jílovými minerálními plnivy označujeme přírodní nano-minerály, nacházející se v zemské kůře. Díky výhodným specifickým strukturním vlastnostem velmi dobře modifikovatelné a technologicky využitelné. Obecně je jíl definován jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který vykazuje plastické chování. Jíly se skládají z tzv. fylosilikátů, které disponují vrstevnatou strukturou [11].

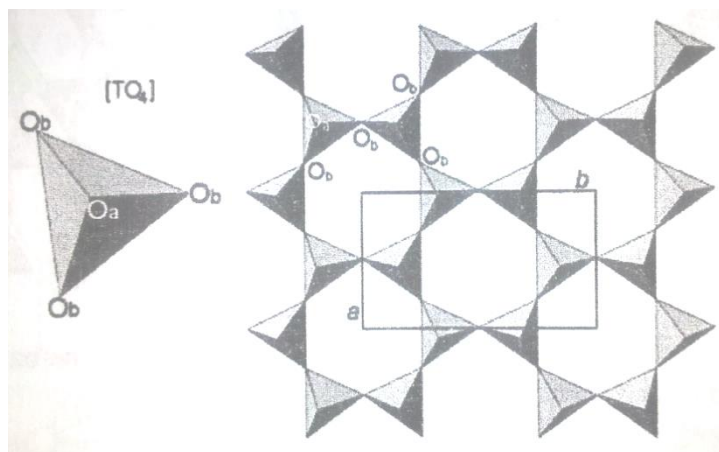
4.1.1 Fylosilikáty

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

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



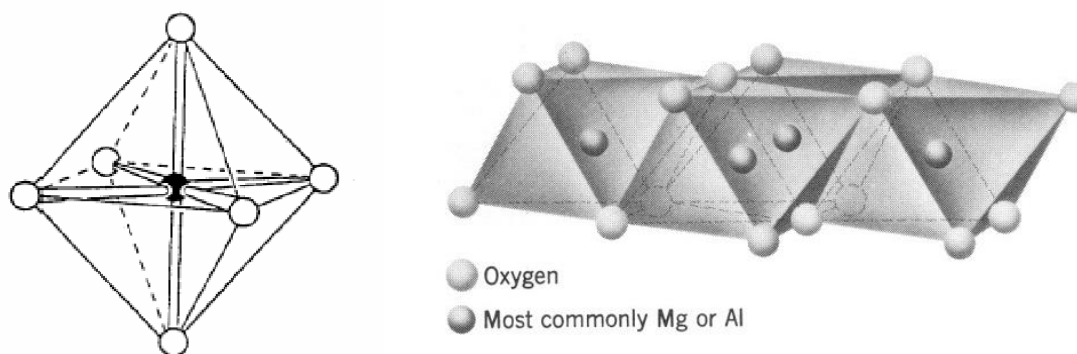
Obr. 1: Tetraedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek) a alternujících čtyř aniontů (bílé kroužek) [11].



Obr. 2: Tetraedr (obr. vlevo). Tetraedrická síť, která v ideálním případě vykazuje hexagonální symetrii (obr. vpravo) [12].

Tetraedry jsou ve fylosilikátech navzájem propojeny pomocí tří vrcholů kyslíkových aniontů O_b (index b označuje *bazální*) a vytváří tak dvojrozměrnou nekonečnou síť (Obr. 2)[11-13].

- **Oktaedry** $[\text{MA}_6]^{n-}$, neboli osmistěny, kde M značí centrální kationt oktaedru (viz. Obr. 3). Anionty alternují v rovině, nad i pod centrem kationtu. Nejčastějšími kationty jsou Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . A označuje anionty oktaedrů, nejčastěji O^{2-} , OH^- , nebo F^- .



Obr. 3: Oktaedr (obr. vlevo) [11]. Oktaedrická síť (obr. vpravo) [14].

I oktaedry jsou spojovány do prostorových sítí a tvoří tzv. oktaedrickou síť (Obr. 3). Zde probíhá spojení nejen pomocí aniontů - vrcholů, ale také pomocí hran [11, 15].

4.1.2 Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Výsledkem propojení tetraedrických a oktaedrických sítí vznikají vrstvy. Ve strukturách fylosilikátů jsou vrstvy mezi sebou kombinovány. Mezi jednotlivými vrstvami se nachází mezivrstvy, které spolu s jednou vrstvou vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátů [14]. U fylosilikátů může dojít ke spojení dvou tetraedrických, nebo tetraedrické a oktaedrické sítě. Jsou tedy možné následující kombinace:

- **Spojení dvou tetraedrických sítí**

Spojení je realizováno pomocí roviny bazálních kyslíků obou sítí a to pomocí van der Waalových sil či pomocí kationtů, které s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedr.

- **Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě**

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

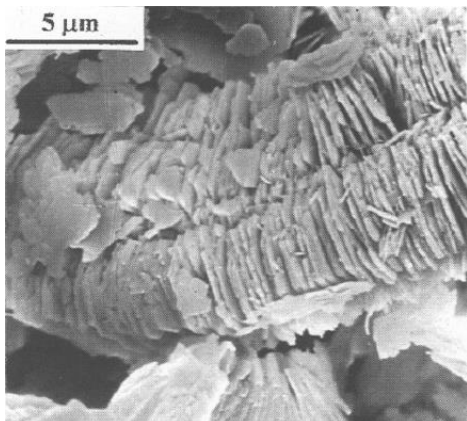
Vrstvy 1:1, což vyjadřuje spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě pomocí jedné společné roviny kyslíkových atomů.

Vrstvy 2:1, které udávají, že oktaedrická síť sdílí s přilehlou tetraedrickou sítí dvě roviny kyslíkových atomů, je tedy tvořena jednou oktaedrickou a dvěma tetraedrickými sítěmi opačné polarity [11].

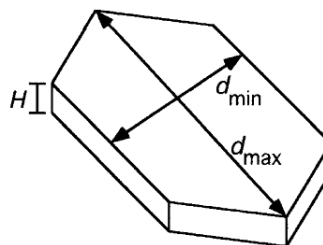
4.2 Kaolin

Vzniká zvětráváním hornin bohatých na živec, či hydrotermálním rozkladem hornin. Kaolin je jíl, který obsahuje majoritně 85-95% minerálního kaolinitu. Strukturu tvoří silikátová skupina Si_2O_5 , vázaná na gibbsitovou vrstvu $Al_2(OH)_4$. Destičkové, nebo šupinkové částice tvoří pakety (viz. Obr. 4 a Obr. 5), které jsou charakteristickým pevnostním rysem kaolinitu.

Idealizované chemické složení je tedy $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Zanedbatelné množství tvoří pak příměs jiných minerálů. Struktura kaolinu je tvořena vrstvami 1:1. Vzájemné propojení tetraedrické a oktaedrické sítě je realizováno pomocí vodíkových vazeb *O-H*. [11, 16].



Obr. 4: Mikroskopický snímek struktury kaolinitu [17].



Aspect ratio = L/H

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

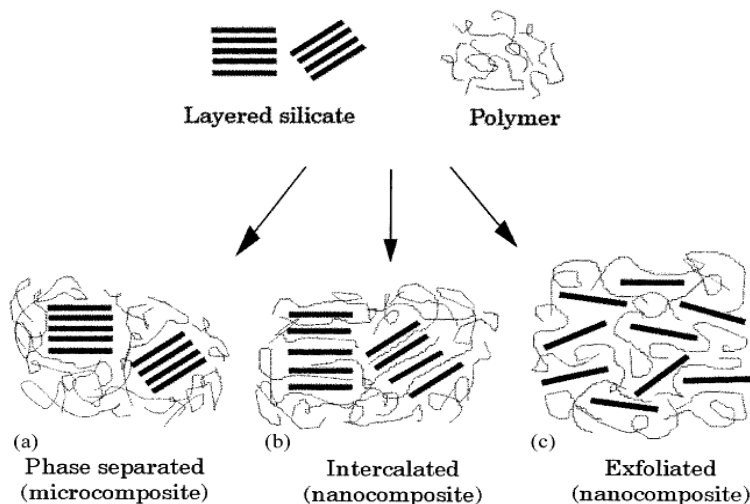
Obr. 5: Destičkové částice kaolinu pseudohexagonálního tvaru [17].

4.3 Modifikace vrstevnatých minerálních plniv

Jílová minerální plniva je výhodné modifikovat díky jejich výhodné hostitelské vrstevnaté struktuře. Ztužující účinek plniva v polymerní matrici je přímo ovlivněn tvarem částic, dispergací částic v polymerní matrici i samotnou polaritou jednotlivých složek kompozitu. Tedy vzájemná interakce mezi polymerní matricí a plnivem hraje zásadní roli.

4.3.1 Interkalace, exfoliace

Interkalace (lat. intercalare – vsouvat) je termín používaný pro postup vedoucí k zabudování (vsunutí) polymeru do mezivrstvy minerálního plniva. V důsledku toho dochází k oddálení jednotlivých vrstev vrstevnatého plniva. Při vysokém stupni interkalace dochází k rozvrstvení struktury plniva tzv. *exfoliaci*. [18-19]. Obr. 6 názorně demonstuje princip disperze vrstevnatého plniva v polymerní matrici, kde v prvním případě *a* jsou fáze separovány a tedy částice plní roli mikročásticového plniva. V druhé variantě *b* dochází díky interkalaci k zakomponování polymerní matrice mezi jednotlivé vrstvy plniva, kompozit je tedy *interkalovaný*. Mezním případem je poté *rozvrstvený* nanokompozit (varianta *c*), kdy dochází k exfoliaci, tedy rozvrstvení struktury plniva mezi polymerní řetězce. [20].



Obr. 6: Rozptýlení částic vrstevnatého plniva v polymerní matrici za vzniku konvenčního kompozitu (a), interkalovaného (b), rozvrstveného (c) nanokompozitu [20].

4.3.2 Plazmatická modifikace

V současné době je velmi dobře využíváno plazmatu k modifikaci povrchu materiálů, za vzniku nových funkčních skupin na povrchu, za účelem zlepšení povrchových vlastností – změna povrchové energie, hydrofobnosti atd. V laboratorních podmínkách vzniká plazmatický výboj, který je podmíněn zahříváním plynného média. Výsledkem je rychlejší pohyb částic se zvýšenou hladinou vnitřní energie a zvýšená četnost srážek mezi těmito částicemi. Vlivem srážek částic dochází ke vzniku volných elektronů a iontů - nejčastěji disociací molekul a ionizaci atomů. Tyto volné částice pak reagují s povrchem materiálu za vzniku radikálů. [21-22].

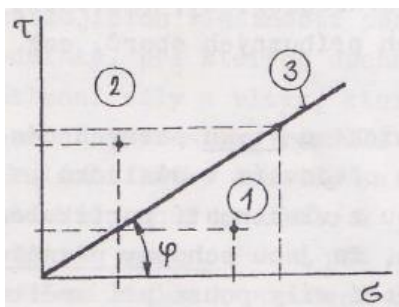
4.4 Práškové materiály z hlediska partikulárních látek

Na minerální plniva může být také pohlíženo jako na práškový materiál definovaný jako partikulární látka o velikosti částic do 100 mikrometrů. Samotná partikulární látka je pak složena ze vzájemně dotýkajících se pevných částic, obklopené fází plynnou či kapalnou, která vyplňuje póry mezi částicemi pevnými. Vzájemný dotyk pevných částic a jejich vzájemné silové působení omezuje volný pohyb těchto částic, což se v důsledku odráží v pevnosti a tuhosti partikulární látky. Působením těchto vazebních mechanismů se v partikulární látce vytvoří určitý *stav napjatosti*. Aby došlo k jeho porušení je nezbytné působení sil vnějšího okolí, nebo změnou vnitřních podmínek v partikulární látce. Při porušení dochází k toku, kde se projevuje existence tření mezi částicemi. Částice se po sobě smýkají – v důsledku toho se projevují smyková tření, či se uplatňují valivá tření v důsledku odvalování částic. Pro stykovou plochu platí:

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

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

$$\varphi = \arctan f \quad (2)$$



Obr. 7 popisuje oblast 1 pod křivkou, vyjadřující statický klidový stav, i přes působení smykového napětí. Naopak oblast 2 popisuje takový stav tělesa, kdy vlivem působení vnější síly dochází k překonání tření a tedy k pohybu tělesa. Přímkový stav (oblast 3) je označován jako mezní a rozhoduje o klidu, či pohybu soustavy [23].

Obr. 7: Závislost mezi smykovým a normálovým napětím [23].

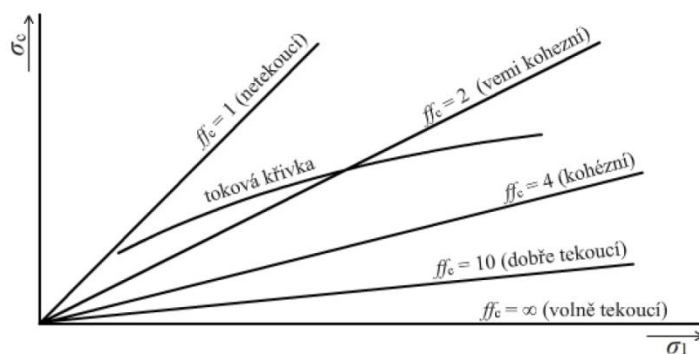
Faktory, které ovlivňují tokové vlastnosti, jsou bez pochyby velikost částic [24] (menší částice znamenají větší kohezní síly mezi nimi), tvar částic [24], porozita [25], vlhkost [26], teplota [27], vibrace, konsolidace.

4.4.1 Tokové vlastnosti partikulárních látek

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

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (3)$$

σ_1 značí konsolidační napětí, σ_c mezní stav napjatosti vzorku konsolidovaného napětím σ_1 . Hodnota tokovosti charakterizuje jeden bod na tokové křivce. Vyšší hodnota tokovosti znamená snazší uvedení materiálu k toku a tedy nižší hodnotu tlakové pevnosti [28].



Obr. 8: Tokové křivky pro jednotlivé hodnoty tokovosti [28].

4.5 Polymerní kompozity s částicovým plnivem

Vývoj v kompozitních materiálech nastal při snaze zlepšit limitující parametry polymerů, především tuhost, pevnost i tepelnou vodivost u konstrukčních aplikací přidáním výztuže, nebo plniva [1, 29]. Morfologie, povrch částic i distribuce plniva v systému plně ovlivňuje tuhost, pevnost, tažnost kompozitu. Dalším významným parametrem ovlivňující vlastnosti kompozitu je samotná velikost částic [30-31]. Matrice částicových kompozitů zastává roli hlavního nositele mechanicko-fyzikálních i chemických vlastností. Matrice se také spolupodílí s výztuží na tuhosti celého kompozitního systému. Mezi částicemi v částicovém kompozitním systému může dojít k interakci částice-částice, což je nežádoucí jev vedoucí k agregaci či aglomeraci částic. Žádoucím jevem je naopak interakce matrice-částice, která ovlivňuje mikro-mechanický proces deformace a vede ke zlepšeným vlastnostem [32]. Kompozity s částicovým plnivem vykazují izotropní chování – vlastnosti kompozitu jsou nezávislé na směru. [1, 33].

5 ZVOLÉNE METODY ZPRACOVÁNÍ

5.1 Stanovení velikosti částic plniva

Mezi základní charakteristiky polydisperzních systémů patří stanovení jejich diferenciální a integrální rozdělovací funkce počtu částic, které udávají četnost výskytu částic určité velikosti. Těchto rozdělovacích funkcí bylo dosaženo metodou dynamického rozptylu světla použitím ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, USA) v roztoku 0,001M KCl při teplotě 24°C.

5.2 Povrchová úprava nízkoteplotní plazmou

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

5.3 Měření kontaktního úhlu smáčení a stanovení povrchové energie

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

5.4 FT-IR spektroskopie

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

5.5 Smyková zkouška (Schulzův rotační smykový stroj)

Stanovení sypných vlastností kaolinu bylo realizováno smykovou zkouškou na Schulzově rotačním smykovém stroji RST-XS pro nemodifikovaný i plazmou modifikovaný kaolin. Při experimentu bylo aplikováno normálové napětí σ_I : 8,6; 13; 22; 33 a 43,5 kPa.

5.6 Interkalace

Silanové interkalační médium bylo použito 3 hmotnostních procent v roztoku vody a etanolu v poměru 1:1. Směs kaolinu a roztoku byla poté 180 min. míchána při pokojové teplotě 24°C a následně sušena.

5.7 Příprava kompozitu na vstřikovacím stroji

Jako polymerní matrice byl zvolen vysoko-hustotní HDPE TIPELIN 6300B (Tiszai Vegyi Kombinat, Hungary) a nízko-hustotní LLDPE LITEN (Unipetrol PND 33-300, Czech Republic). Byly použity 4 modifikace plniva: nativní, modifikovaný plazmou (10min.), interkalovaný pomocí organického činidla a plazmou ošetřený interkalát. Kaolin byl přidáván v poměru 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 25 hmotnostních procent. Homogenizovaná směs polymeru a plniva byla vstřikována při optimalizovaných procesních parametrech na zkušební tělesa pro další zkoušky.

5.8 Měření pevnostního chování tahovými zkouškami

Pevnostní chování kompozitních těles bylo měřeno pomocí tahové zkoušky na univerzálním testovacím stroji značky Zwick 1456 (Germany) při pokojové teplotě vždy pro série vzorků s nativním a modifikovaným plnivem. Aplikovány byly deformační rychlosti 50 a 200 mm/min. Principem je krátkodobé namáhání zkušební tělesa definovaným zatížením, až do lomu. Výsledkem takové zkoušky je tzv. pracovní diagram, tedy přímka závislosti deformace na napětí [34].

5.9 Zkouška houževnatosti

Houževnatost je to schopnost materiálu odolávat iniciaci a šíření trhliny. Houževnatost představuje energii, kterou je materiál schopen lokálně absorbovat, než se poruší. Hodnota houževnatosti částicových kompozitů je značně ovlivněna velikostí, tvarem, distribucí, objemovým podílem a vzájemnou soudržností částic [35]. Zkouška houževnatosti metodou Charpy byla prováděna použitím Ceast Resil Impactor Junior (Germany) se zkušebními tělesy o rozměrech 5×3×58 mm opatřené vrubem tvaru V o velikosti 2 mm.

5.10 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda, která studuje změny hmotnosti probíhající ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem takového měření je pak termogravimetrická křivka. Termogravimetrická měření byla prováděna na zařízení TG-DTA značky Shimadzu DTG60, Japan. Měření probíhalo v atmosféře dusíku N₂, 50ml/min v teplotním rozsahu 40-500°C s krokem 10°C/min.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použitý materiál a chemikálie

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

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

Kaolin Imerys Minerals ltd, Cornwall, UK

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

6.2 Použité přístrojové vybavení

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

Elektronový mikroskop Hitachi 6600 FEG, Japan.

Sharpyho kladivo Ceast Resil Impactor Junior, Germany.

Trhací stroj Zwick 1456, Germany.

Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 170U150-30, Germany.

Schulzův rotační smykový stroj RST-XS, Germany.

FT-IR spektrofotometr Shimadzu 8201PC, Japan.

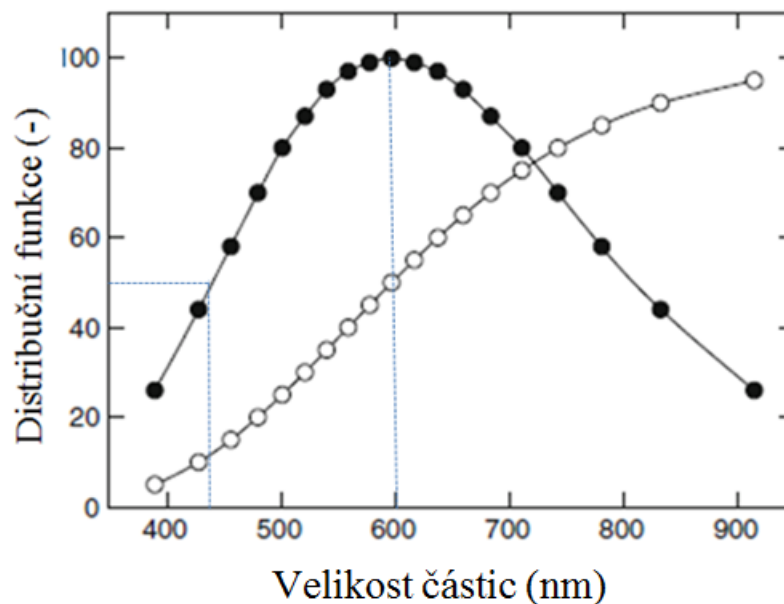
Tensiometr Krüss K12 Krüss, Germany.

Plazmový reaktor Diener Femto Diener Electronic, Germany.

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

6.3 Charakterizace použitého plniva

Partikulární látky tvořící systém se skládají z částic různých velikostí. O četnosti zastoupení jednotlivých částic o dané velikosti informuje tzv. rozdělovací funkce velikosti částic. Tuto informaci podává diferenciální a integrální křivka.



Graf 1: Diferenciální (○) a integrální (●) distribuční funkce kaolinu[36].

Metodou dynamického rozptylu světla byla vyhodnocena efektivní hodnota velikosti částic kaolinu: (728 ± 145) nm. Z diferenciální distribuční křivky byl stanoven modus velikosti částic na 600 nm. Z dosažených výsledků měření integrální distribuční funkce (Graf 1) lze konstatovat, že 50% částic disperzního podílu je tvořena částicemi o velikosti 435 nm a méně ($d_{50}=435\text{nm}$) [37].

7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

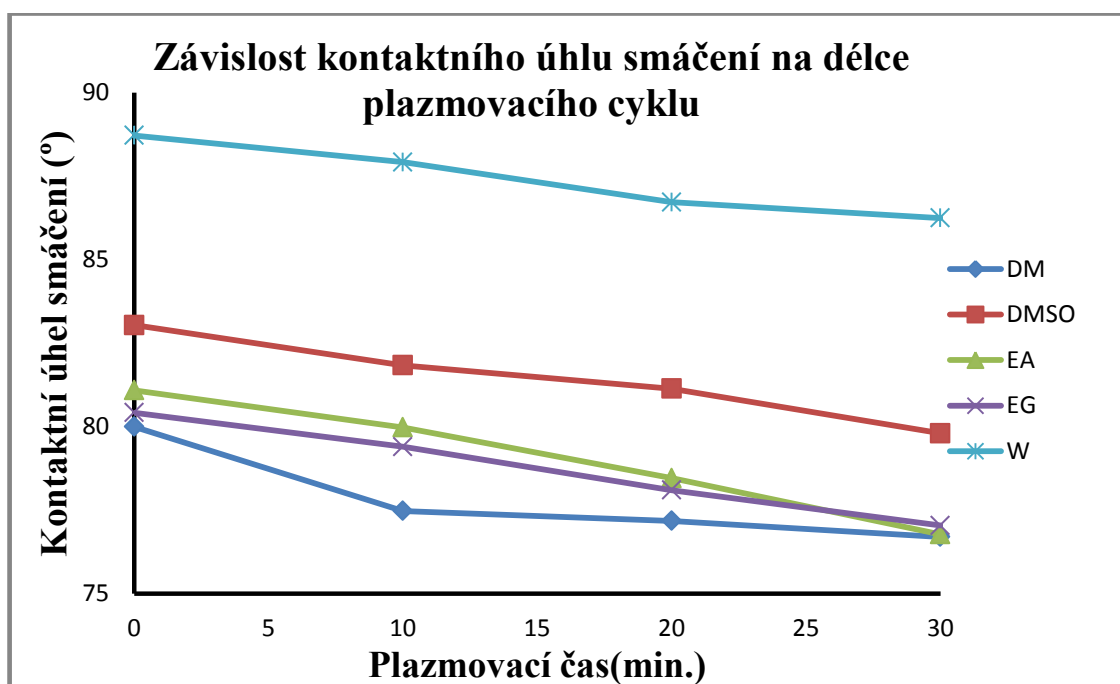
7.1 Stanovení povrchové energie, měření kontaktního úhlu smáčení

Povrchové energie byla stanovena pomocí měření kontaktního úhlu smáčení pro vybrané smáčecí kapaliny: diiodomethan (DM), dimethylsulfoxid (DMSO), ethanol (EA), ethylenglykol (EG), vodu (W). Jedná se zcela určitě o jednu z nejpoužívanějších metod pro práškové, porézní materiály. Metoda vychází z Washburnovy rovnice ve tvaru:

$$h^2 = \frac{\gamma_L \times r \times \cos\theta}{2\eta} t \quad (4)$$

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

Graf 2: Závislost kontaktního úhlu smáčení na délce plazmovacího cyklu pro vybrané smáčecí kapaliny.



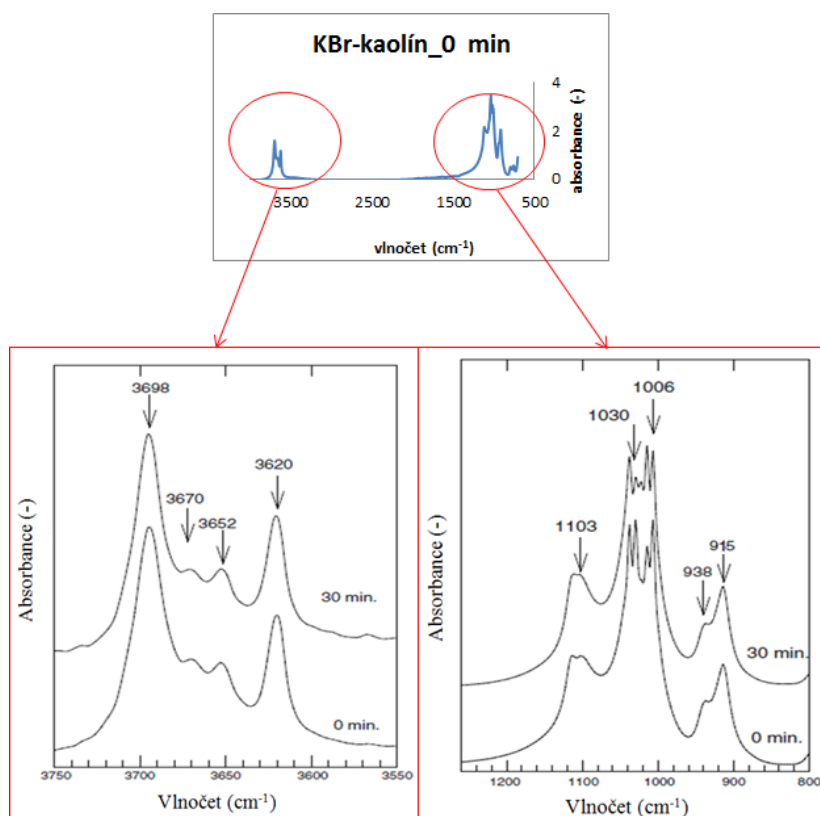
Obecně lze konstatovat, že při zvyšujícím se čase, klesá vliv plazmatu na kontaktní úhel smáčení. Kontaktní úhel smáčení se s narůstajícím časem snižuje. (viz. Graf 2). Hodnota kontaktního úhlu blížího se k 90° naznačuje vysoký stupeň nesmáčivosti a tudíž nízkou hodnotu povrchové energie. Platí zde obecné pravidlo, potvrzené v mnoha publikacích, že s rostoucím úhlem smáčení klesá povrchová energie. Dle výpočtového aparátu podle Fowkese došlo k nárůstu z

($20,37 \pm 0,84$) mN/m pro nemodifikovaný kaolin na hodnotu ($25,24 \pm 2,31$) mN/m při působení nízkoteplotní plazmy po dobu 30 min. Podobný výsledek nabízí kalkulace podle van Oss pracujícího ve výpočtu se třemi smáčecími kapalinami a nárůst z ($16,65 \pm 0,97$) mN/m na ($20,17 \pm 0,55$) mN/m. Výsledky ukazují, že působením nízkoteplotního plazmatu dochází k nárůstu povrchové energie, což ve výsledku znamená zvýšenou polaritu povrchu. Tento jev je v praxi velmi žádoucí zejména u problematiky lepení nepolárních materiálů [38] jako je většina polymerů – PE, PP atd., kdy pro jejich lepení je nutné povrch učinit polárnějším, aby se na něm vyskytovaly reakce schopné chemické skupiny (povrchová oxidace).

7.2 FT-IR spektroskopie

Byla diskutována data pro kaolin bez plazmatické modifikace a plazmou modifikovaný po dobu 30-ti minut (Graf 3).

Graf 3: FTIR spektrometrický záznam měření charakteristických funkčních skupin kaolinu metodou KBr tablety.



Kaolin, jako zástupce jílových minerálů je charakteristický v infračervené spektroskopii vibračními procesy OH a Si-O skupin. Kaolinit obsahuje vnější hydroxylové skupiny a jim odpovídající počet absorpčních OH pásů v charakteristické oblasti $3700\text{--}3200\text{cm}^{-1}$ [39].

Tři charakteristické absorpční píky kaolinitu nacházející se při vlnočtu 3698cm^{-1} , 3670cm^{-1} , 3652cm^{-1} odpovídají vibracím vnějších OH skupin oktaedru (Graf 3),

kde jsou slabě vázány pomocí vodíkových můstků s kyslíkovým atomem molekuly Si-O-Si další vrstvy. Pík při vlnočtu 3620cm^{-1} je přisuzován vnitřním OH skupinám mezi tetraedrickou a oktaedrickou vrstvou kaolinu. Absorpční píky valenčních a deformačních vibrací atomů tetraedrické sítě se nachází v rozsahu vlnočtů $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Píky deformačních vibrací OH skupin odpovídají 938cm^{-1} resp. 915cm^{-1} a jsou přiřazovány absorpcím molekuly Al_2OH . Tři píky v oblasti valenčních vibrací $1200\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ odpovídá Si-O skupině v kaolinu. Další pak v oblasti deformačních vibrací 540 a 410cm^{-1} odpovídající skupině Al-O-Si a Si-O-Si, které se však námi nepodařilo naměřit. Absorbance ostrých píků (3698cm^{-1} resp. 3620cm^{-1}) je nižší pro plazmaticky modifikovaný kaolin než nemodifikovaný. Pokles odráží změny ve vnitřní krystalické struktuře kaolinu. Graf 3 je pouze ilustrativní, kde jsou spektra pro jejich čitelnost posunuta – je nutné odečítat hodnotu absorbance od základny píku.

7.3 Měření tokových vlastností partikulárního kaolinu

Při experimentu bylo aplikováno normálové napětí σ_1 : 8,6; 13; 22; 33 a 43,5 kPa. (viz Tab. 1). Smykové body mezní tokové křivky byly určeny z grafu závislosti normálového a smykového napětí s využitím konstrukce Mohrových kružnic. Ve stejném grafu je zaznamenán i bod předsmyku [40]. Mohrova kružnice je tečná k dané mezní přímce a prochází počátkem souřadného systému. Bod dotyku kružnice a přímky se označuje jako *stykové napětí* σ_{tan} . Jako platné smykové body jsou považovány jen ty, které leží nad σ_{tan} . Průsečík této kružnice a osy σ dává hodnotu σ_c (v anglické literatuře *unconfined yield strength*), která charakterizuje tlakovou pevnost. Mohrova kružnice procházející bodem předsmyku, která se současně dotýká mezní křivky kluzu, bývá v literatuře označována jako mezní Mohrova kružnice pro ustálený stav toku [41]. Její průsečíky s osou σ udávají hlavní normálová napětí σ_1 a σ_2 . Další veličinou vyhodnocenou při měření je *úhel vnitřního tření* φ_i (*angle of internal friction*). Je to úhel, který svírá mezní křivka kluzu s osou σ . *Efektivní úhel vnitřního tření* φ_e (*effective angle of internal friction*) je vymezen *efektivní tokovou křivkou* (*effective yield locus*) procházející počátkem a osou σ . φ_e udává poměr menšího hlavního napětí σ_2 k většímu hlavnímu napětí σ_1 v ustáleném stavu toku. [28, 42-43].

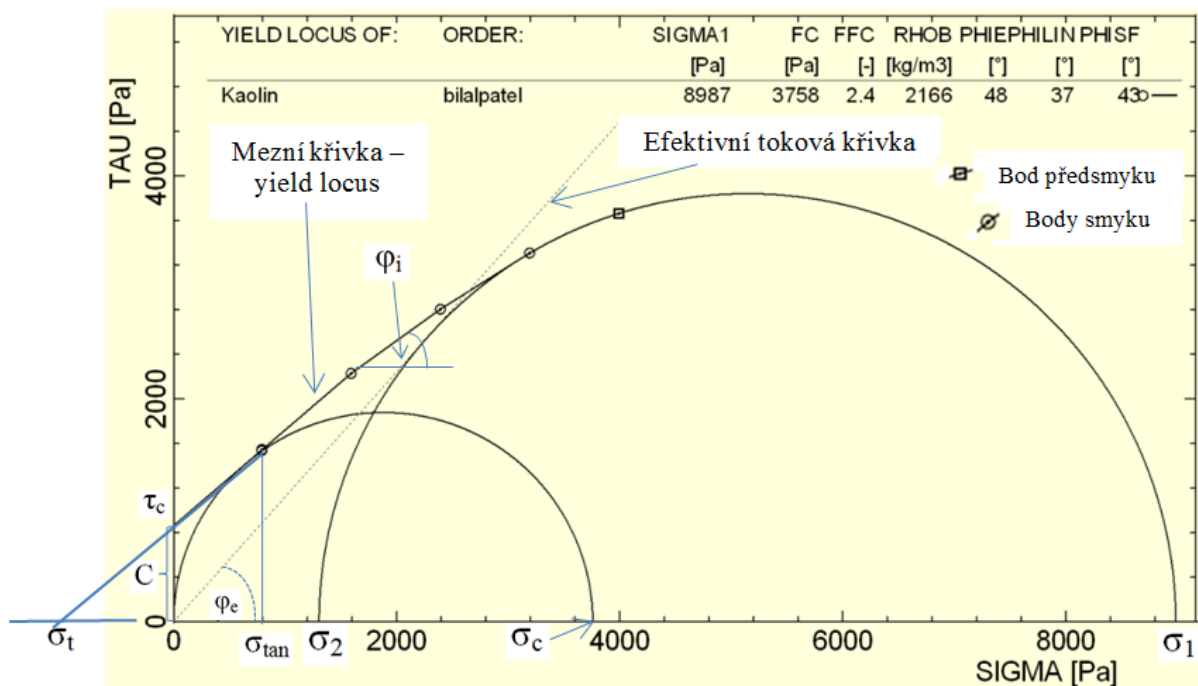
Vyhodnocena byla také tokovost ff_c , či sypnost. Vyšší hodnota tokovosti znamená, že je materiál více tekoucí.

Tab. 1: Výsledky měření tokových vlastností partikulárního kaolinu pomocí Schulzova rotačního smykového stroje.

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

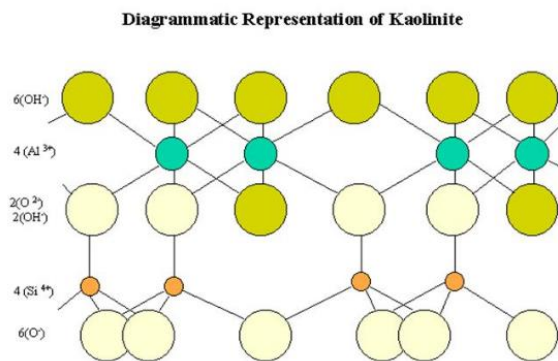
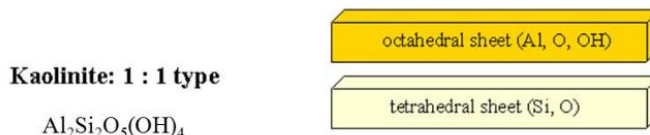
Z dosažených výsledků shrnutých v Tab. 1 je patrný vliv plazmatické úpravy kaolinu na jeho tokové vlastnosti. Kaolin bez modifikace vykazuje nižší hodnotu tokovosti ff_c . Naopak se zvyšujícím se časem plazmatické modifikace tokovost vzrůstá a povaha vzorku se posouvá z oblasti velmi kohezní do oblasti tokovosti kohezní (soudržné). Zvyšující se hodnota konsolidačního napětí σ_1 zapříčiňuje vyšší objemovou hmotnost vzorku. Efektivní úhel vnitřního tření φ_e nemodifikovaného kaolinu měl sestupnou tendenci při narůstajícím konsolidačním napětí, zatímco u plazmaticky modifikovaného kaolinu naopak vzrostl.

Graf 4: Základní charakteristika nemodifikovaného kaolinu získaná pomocí Mohrovy kružnice při měření na rotačním smykovém stroji pro konsolidační napětí 8,6 kPa.



7.4 Interkalace

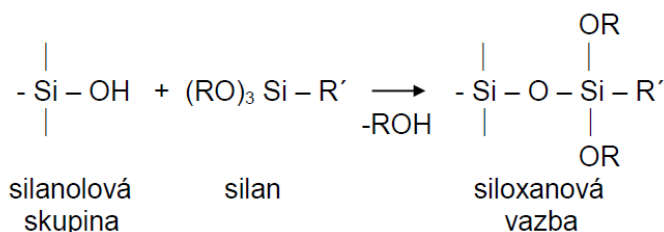
Použito bylo právě silanů, protože mají afinitu jak k polárním minerálům, tak k nepolárním polymerům. Obsahují tedy jak hydrofilní skupinu, tak hydrofobní část zajišťující kompatibilitu s polymerem [44].



Obr. 9: Struktura kaolinitu[128].

Silany, jako skupina interkalačních činidel jsou organokřemičité sloučeniny typu $R-SiX_3$, kde R je organická kompatibilizační skupina vázaná hydrolyticky stabilní vazbou na atom křemíku a X reprezentuje hydrolyzovatelnou skupinu,

kteřá se hydrolyzou konvertuje na silanolové skupiny [44]. Povrch kaolinu je pokryt reaktivními silanolovými $Si-OH$ skupinami (Obr. 9) které jsou schopné chemické reakce s trialkoxysilyl skupinami silanu – interakčního činidla, za vzniku siloxanových vazeb $Si-O-Si$.



Obr. 10: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem.
 $R = -C_2H_5$, nebo $-CH_3$. R' = skupina schopná reakce [18].

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

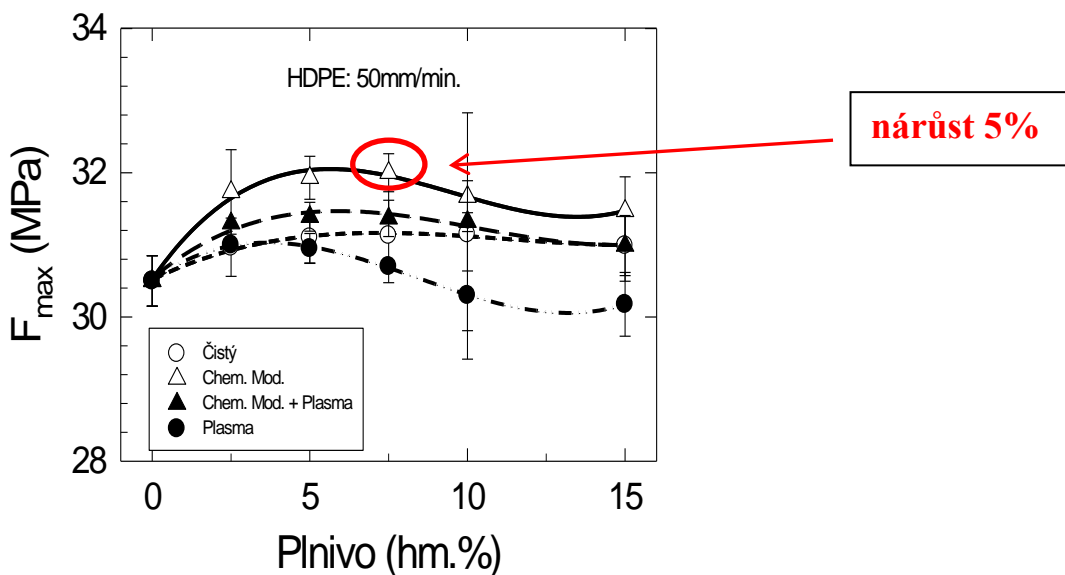
7.5 Měření pevnostního chování tahovými zkouškami

Měření na trhacím stroji probíhalo opakovaně pro každou sérii vzorků různého naplnění pět krát a to pro plazmou nemodifikovaný kaolin, plazmou ošetřený a interkalovaný. Zkouškou byla sledována mez pevnosti v tahu, definovaná jako smluvní napětí, odpovídající největšímu zatížení F_{max} (MPa), které předchází porušení zkušební tělesa. Další sledovanou veličinou bylo prodloužení při přetržení ε (%), popisující tažnost a modul pružnosti v tahu E (MPa).

Tab. 2: Mechanické vlastnosti kompozitu získané zkouškou na trhacím stroji pro HDPE s modifikovaným plnivem pomocí interkalačního média různého stupně naplnění pro deformační rychlosti 50 resp. 200 mm/min.

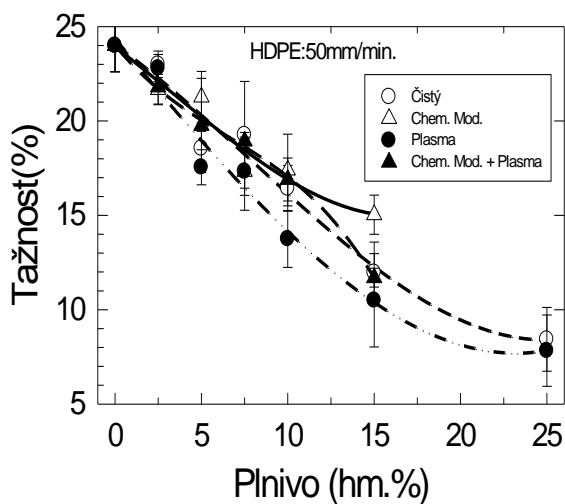
Plnění (%)	Deformační rychlost (mm/min)					
	50			200		
	F_{max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)	F_{max} (MPa)	ε (%)	E (MPa)
0	30.50±0.35	24.00±0.14	1523.00±2.54	33.10±0.10	17.13±0.27	1635.00±2.00
2.5	31.73±0.58	21.67±0.25	1843.67±2.71	33.93±0.26	16.43±0.53	1767.33±1.81
5	31.93±0.29	21.27±0.19	1923.67±2.33	34.03±0.19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

Graf 5: Grafická závislost použitého hmotnostního procenta plniva a meze pevnosti v tahu, definované pomocí největšího zatížení F_{max} (MPa) při tahové zkoušce pro deformační rychlost 50mm/min.

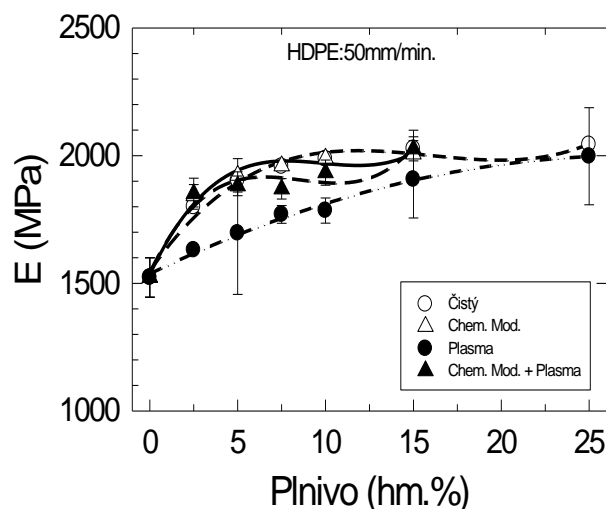


Výsledky měření tahové zkoušky kompozitů s pro modifikované i nemodifikované plnivo ukazují nárůst pevnosti kompozitních zkušebních těles zejména v rozsahu 2,5- 7,5 hmotnostních procent plniva pro obě testovací deformační rychlosti. Tento fakt platí pro obě polymerní matrice a všechny typy aplikovaných modifikací plniva. Graf 5 popisuje evidentní nárůst v pevnosti, dosahující 5% pro plnivo modifikované siloxanovým činidlem. Podobný trend vykazuje rovněž průběh při deformační rychlosti 200mm/min. Míra naplnění kompozitu plnivem se odráží v jeho tuhosti a tažnosti. Vyšší tuhost kompozitu je reflektována strmým poklesem tažnosti (Graf 6). Tuhost kompozitu závisí jak na materiálu, tak na samotné geometrii a je přímo spojitá s modulem pružnosti. Modul pružnosti se naopak při zvyšujícím se stupni naplnění zvyšuje, jak dokládá Graf 7.

Graf 6: Grafická závislost tažnosti na míře plnění kompozitu pro deformační rychlost 50mm/min.



Graf 7: Závislost modulu pružnosti E na míře naplnění kompozitu HDPE+ kaolin pro deformační rychlost 50mm/min.



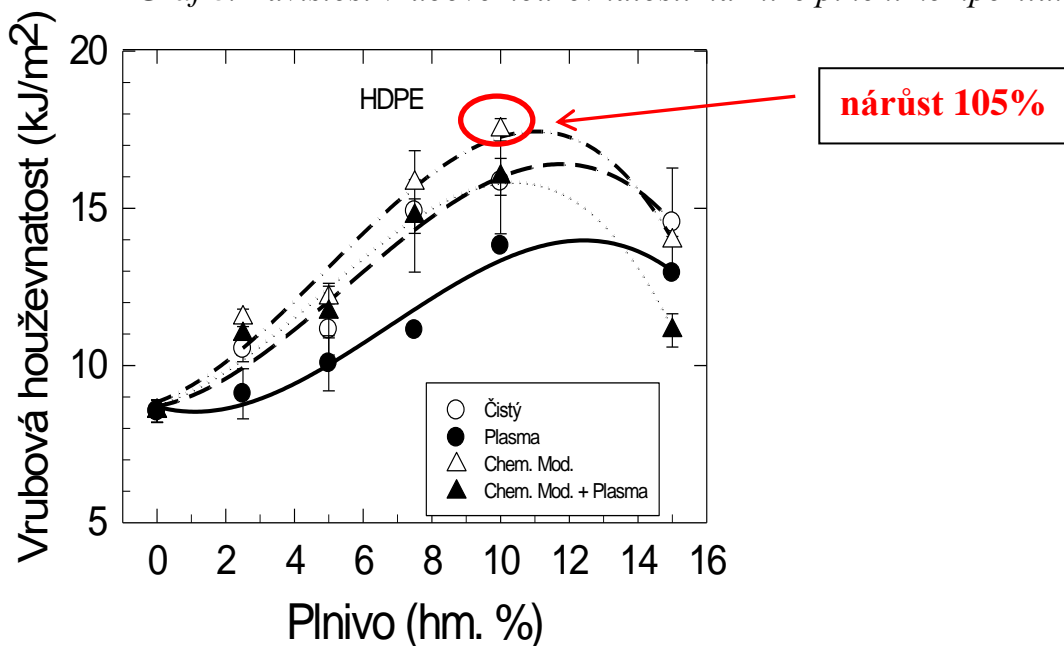
7.6 Zkouška houževnatosti

Hodnota vrubové houževnatosti R je pak dána poměrem energie spotřebované k přeražení tyče a plochy průřezu opatřené vrubem. Průměrná hodnota byla stanovena z pěti měření pro každou sérii při teplotě 24°C. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3: Vrubová houževnatost kompozitu HDPE + modifikovaného plniva kaolinu.

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

Graf 8: Závislost vrubové houževnatosti na míře plnění kompozitu.



Graf 8 ukazuje, že hodnota vrubové houževnatosti narůstá s množstvím použitého plniva. Platí pro nemodifikované i všechna modifikovaná kaolinová plniva. Podobný trend byl pozorován i s použitím polymerní matrice LLDPE.

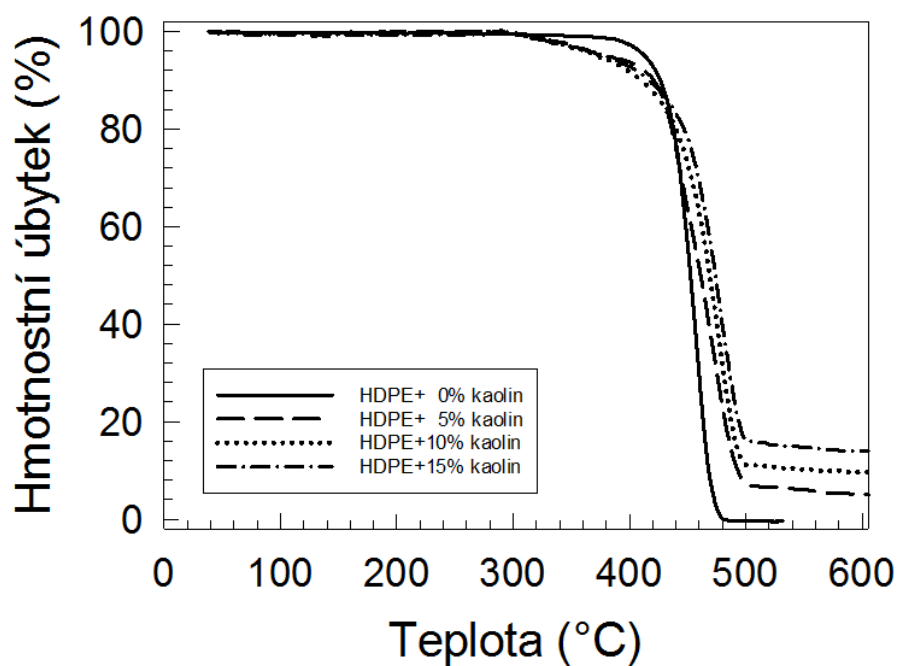
7.7 Termogravimetrie (TG)

Sledována byla změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě. Ze získaných měření je patrný vliv míry naplnění kaolinu v polymerní matrici na tepelnou stálost a teplotní rozklad kompozitu. Se zvyšujícím se stupněm naplnění klesá reakční teplo (entalpie ΔH_m = teplo (energie), které se spotřebuje, při provedení dané reakce při jejím jednotkovém rozsahu) doprovázené poklesem teploty tání i stupněm krystalinity.

Graf 9, který prezentuje získané termogravimetrické křivky HDPE a plazmaticky modifikovaného kaolinu o různém stupni naplnění jsou důkazem jednokrokového termického rozkladu. Křivka je v podstatě charakteristická třemi úseky. První a třetí úsek jsou úseky termické stability, kdy nedochází ke změnám hmotnosti. V první úsek je v oblasti teplot 40-300°C. Následuje úsek, kdy dochází k úbytku hmotnosti vlivem zvyšující se teploty – reakční interval 300°C-500°C, který je charakteristický pro spalování vzorku, a tedy souvisí s chemickou degradací struktury způsobenou ztrátou OH⁻ skupin v surovině. V literatuře je označován jako dehydroxylace [45]. Dehydroxylaci vystoupí voda z oktaedrických vrstev, aniž by byla porušena jejich kontinuita a vrstvy tetraedru zůstanou zcela nezměněny, tento jev se nazývá topotaxe [46]. Sestupný schod na

TG křivce pak ukazuje, že je tento proces doprovázen poklesem hmotnosti vzorku o 87 hmot % v případě objemového podílu kaolinu 15%.

Graf 9: Termogravimetrické křivky HDPE + modifikovaného kaolinu plazmou (10min) pro různý stupeň naplnění.



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

8 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Sypké granuláty se vyskytují ve velké řadě zpracovatelského průmyslu, včetně výroby kosmetiky, potravin, v automobilovém průmyslu, chemickém průmyslu apod. Díky možným povrchovým úpravám částic, dostávají částicové pevné látky zcela nové povrchové vlastnosti. V současné době jsou v rozmachu částice v řádech nanometrů, proto je nutná znalost jejich morfologie, chování při plnění, dávkování, či samotné přepravě. Práci usnadňuje znalost jejich charakteristik, jako je objemová hustota, již zmíněná velikost částic, jejich tvar a také tokové chování. Jílová minerální nanoplňiva tvoří velkou oblast použití zejména v kompozitních materiálech z důvodu vhodné hostitelské struktury s vysokým technologickým potenciálem, kterou lze úspěšně modifikovat a dosáhnout tak vylepšených vlastností výsledného kompozitu.

Hlavní přínos pro vědu a výzkum této práce je v rozšíření poznatků týkající se různého stupně objemového podílu plniva v polymerní matrici a vliv plasmatické modifikace plniva na výsledné mechanické a tepelné vlastnosti kompozitního systému polymer/jíl. Ne méně důležitá je informace o dispergaci plniva v polymerní matrici distribuované organofilizační cestou pomocí silanového média. Práce obsahuje velké množství experimentálně získaných dat jak samotné charakterizace minerálního plniva kaolinu a změny jejího tokového chování vlivem různé délky plasmovacího cyklu, tak souhrnné přehledy výsledků pevnostního i teplotního chování, které mohou posloužit pro další studia kompozitních systémů na bázi polymer/jíl.

9 ZÁVĚR

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

Stanovené cíle práce byly naplněny a je možné učinit následující závěry:

- Plazmatická modifikace partikulárního plniva má vliv na jeho povrchovou energii. Dle modelu podle Fowkese dochází k nárůstu z **(20,37±0,84) mN/m** → **(25,24±2,31) mN/m** při působení nízkoteplotní plazmy po dobu 30min. Použitím výpočtového modelu dle van Oss je vzrůstající průběh podobný z **(16,65±0,97) mN/m** na **(20,17±0,55) mN/m**. Obecně tedy platí, že působením nízkoteplotního plazmatu dochází k nárůstu povrchové energie, což ve výsledku znamená zvýšenou polaritu povrchu. Toto tvrzení vychází z výsledků měření kontaktního úhlu smáčení, které má s přibývajícím časem plazmování klesající průběh. Tento trend platí pro všechny kapaliny zvolené při měření.
- Smykovými zkouškami byl rovněž prokázán vliv plazmatické modifikace na tokové vlastnosti partikulárního kaolinitu. Popisnou veličinou je tokovost ff_c , jejíž nárůst z hodnoty **2,39** → **3,19** značí snazší uvedení materiálu k toku a tedy přesun z oblasti sypnosti velmi kohezní do oblasti sypnosti kohezní. Tento nárůst naopak znamená pokles v tlakové pevnosti σ_c **0,864 kPa** → **0,648 kPa**.
- Vliv modifikovaného plniva na mechanické vlastnosti kompozitu jsou evidentní, především díky výsledkům tahové zkoušky pro různý stupeň naplnění. Nejvyšší pevnost vykazuje kompozit naplněný 7,5% hmotnostního podílu plniva pro obě polymerní matrice. Nejvyšší nárůst je pak při chemické modifikaci pomocí interkalačního činidla a to z **(30,50±0,35) MPa** → **(32,00±0,26) MPa** pro HDPE. Modulem

pružnosti byla charakterizována tuhost daného systému, který má zvyšující trend při zvyšujícím se procentu plniva. Toto tvrzení platí také pro LLDPE polymerní matrici. Zlepšené mechanické vlastnosti kompozitu jsou také odrazem schopnosti plniva vázat nedaleké polymerní řetězce, čímž dochází ke snížení mobility a tedy zvýšení orientace polymerního řetězce. Nárůst uspořádanosti vede ke zvýšení tuhosti, nižší deformaci a tedy zvýšení pevnosti. Tato omezená pohyblivost řetězců má za důsledek zvýšení křehkosti kompozitního systému [47] reflektovaná poklesem poměrného prodloužení při přetržení vzorku se zvyšujícím se procentem plniva.

- Vrubovou houževnatostí byla popsána odolnost proti působení napětí. Výsledkem byl vzrůstající trend pro obě polymerní matrice. Zejména pak při 10 hm. % stupni naplnění chemicky modifikovaného kaolinu a to **17.50±0.36 kJ/m²** pro HDPE matrici, kde mluvíme až o dvojnásobném zlepšení v houževnatosti. Platí rovněž pro LLDPE matrici.
- Zvýšený podíl plniva znamená také zvýšenou tepelnou stabilitu systému přibližně o 35°C, odečtenou z termogravimetrických křivek, kdy je posunutý proces dehydroxylace (v teplotním rozsahu 400-600°C) s následnou destrukcí kaolinitového pláště. Toto zjištění je popsáno v řadě publikací popisující teplotní chování kompozitu polymer/jíl [48-49].

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Jančář J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, vyd. 1., VUT Brno, Brno, 2003, ISBN: 80 214 2443 5.
- [2] Galeski A.: Toughening of crystalline polyolefins particulate fillers by interface modification. *Controlled Interphases in Composite Materials*. Cleveland 1990, ISBN: 978 94 011 7818 1.
- [3] Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J.: Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*. Vol.44, Issue 1, 2003, pp.261-275.
- [4] Zhang L., Li C., Huang R.: Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with elastomer and calcium carbonate. *Journal of Polymer science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, Issue 9, 2004, pp. 1656-1662.
- [5] Zebarjad S.M., Tahani M., Sajjadi S.A.: Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 155-156, 2004, pp. 1459- 1464.
- [6] Gunel E., Basaran C.: Influence of filler content and interphase properties on large deformation micromechanics of particle filled acrylics. *Mechanics of Materials*, Vol. 57, 2013, pp. 134- 146.
- [7] Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J.: Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*. Vol. 4, Issue 7, 2010, pp. 3580-3590.
- [8] Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., Rossignol S.: In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Applied Clay Science*. Vol. 51, Issue 15, 2011, pp. 15-22.
- [9] Zukal A.: Moderní trendy syntézy nanoporézních materiálů. *Chemické listy*. Vol. 101, Issue 15, 2007, pp. 208-216.
- [10] Zare Y.: Effects of imperfect interfacial adhesion between polymer and nanoparticles on the tensile modulus of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*. Vol. 129, 2016, pp. 65-70.
- [11] Weiss Z., Kužvart M.: *Jilové minerály, jejich nanostruktura a využití*, Karolinum, Praha, 2005, ISBN: 80 246 0868 5.
- [12] Valášková M.: *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*, Akademické nakladatelství CERM, Brno, 2012, ISBN: 978 80 7204 811 3.
- [13] Moore D. M., Reynolds R. C.: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, New York 1997, ISBN: 0 19 508713 5.
- [14] Vávra V., Losos Z.: Multimediální studijní texty z mineralogie, PF MU Brno. [online]. 1.8.2014. Dostupný z: <http://mineralogie.sci.muni.cz>
- [15] Robinson K., Gibbs G. V., Ribbe P. H.: Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. *Science*: Vol. 172, No. 3983, 1971, pp. 567-570.
- [16] Utracki L. A.: *Clay-containing polymeric nanocomposites*, vol. 1., Smithers Rapra Technology, Shewsbury, UK 2004, ISBN: 1859574866.
- [17] Psyrillos A., Howe J. H., Manning D. A. C., Burley S. D.: Geological controls on kaolin particle shape and consequences for mineral processing. *Clay minerals*: Vol. 34, 1999, pp. 193-208.
- [18] Maláč J.: *Gumárenské technologie*, učební text UTB, Zlín 2005.
- [19] Šupová M., Marynková G. S., Barabaszova K.: Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A Review. *Science of advanced materials*: Vol. 3, 2011, pp. 1-25.
- [20] Lapčík L., Raab M.: *Nauka o materiálech II*, učební text UTB, Zlín 2004.
- [21] Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmanson J., Leprince P.: Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Vol. 61, Issue 1, 2006, pp. 2-30.
- [22] Aubrecht V.: *Technické aplikace plazmatu: současný stav, trendy vývoje a výuka*. Vutium, Brno 2003. ISBN: 80 214 2517 2.
- [23] Medek J.: *Mechanické pochody*. učební texty VUT, PC-DIR Real, Brno 1998, ISBN: 80 241 1264 X.
- [24] Fu X., Huck D., Makein L., Armstrong B., Willen U., Freeman T.: Effect of particle shape and size on flow properties of lactose powders. *Particuology*. Vol. 10, Issue 2, 2012, pp. 203-208.
- [25] Zdravkov B., Čermák J. J., Janků J., Kučerová V., Šerafa M.: Kategorizace pórů v porézních maticích. *Chemické Listy*, Vol. 102, 2008, pp. 434-438.
- [26] Ganesan V., Muthukumarappan K., Rosentrater K. A.: Flow properties of DDGS with varying soluble and moisture contents using Jenike shear testing. *Powder Technology*. Vol. 187, Issue 2, 2008, pp. 130-137.

- [27] Pilpel N., Britten J. R.: Effects of temperature on the flow and tensile strengths of powders. *Powder Technology*. Vol. 22, Issue 1, 1979, pp. 33-44.
- [28] Schulze D.: *Powders and bulk solids: Behavior, characterization, storage and flow*, Springer, Berlin 2008. ISBN: 978 3 540 73767 4.
- [29] Bareš R. A.: *Kompozitní materiály*, 1.vyd., SNTL, Praha 1988.
- [30] Dubnikova I. L., Berezina S. M., Antonov A.V.: Effect of rigid particle size on the Toughness of Filled polypropylene. *Journal of Applied Science*, Vol. 94, 2004, pp. 1917-1926.
- [31] Yang K. et al.: Mechanical properties and morphologies of Polypropylene with different size Calcium Carbonate Particles. *Polymer Composites* 27, 2006, pp. 443-450.
- [32] Pukánszy B.: Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*. Vol. 41, 2005, pp. 645-662.
- [33] Wilkes Ch. E., Summers J. W., Daniels Ch. A.: *PVC Handbook*, Hanser Gardner, Munich 2005. ISBN: 1 56990 379 4.
- [34] Pavlínek V.: *Statické zkoušky krátkodobé : kapitola 9* [výukové materiály do předmětu KZM. Zlín, UTB ve Zlíně, fakulta technologická.
- [35] Skovajsa L.: *Vliv změny procesních parametrů vstřikování na výsledné mechanické vlastnosti plněných polymerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2011.
- [36] Lapčík L., Lapčíková B., Krásný I., Kupská I., Greenwood R.W., Waters K.E.: Effect of low temperature air plasma treatment on wetting and flow properties of kaolinite powders. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 32, Issue 4, 2012, pp. 845-858.
- [37] Zubek P.: *Sypné vlastnosti jemných práškovitých materiálů*. Brno: VUT, Fakulta chemická, 2012. 88s.
- [38] Cognard P.: *Handbook of Adhesives and Sealants*. Vol. 2, Elsevier, 2006, ISBN: 978 0 08 044708 7.
- [39] Madějová J.: FTIR technique in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, Vol. 31, Issue 1, 2003, pp. 1-10.
- [40] Freeman technology. *Freeman technology*. [online]. 7.7.2017. Dostupný z: https://www.freemantech.co.uk/_powders/
- [41] Novosad J.: *Mechanika sypkých hmot*, Institut pro výchovu vedoucích pracovníků ministerstva průmyslu ČR, VŠCHT Praha, 1983.
- [42] *Standard smykové zkoušky partikulárních hmot pomocí Jenikeho smykového stroje*, VŠB-TU Ostrava, 2006, ISBN: 80 248 1051 4.
- [43] Lebedová V.: *Studium smykového chování velikostních frakcí sorbitolu*, Rigorózní práce, Praha: Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové 2015.
- [44] Měřínská D.: Jílové minerály jako nanoplňiva, jejich úprava a kompondace. *Plasty a kaučuk*: Vol. 42, Issue 3-4, 2005, pp. 15-20.
- [45] Chvátal M.: *Úvod do systematické mineralogie*. – Skripta. Silikátový svaz, Praha 2005. ISBN: 80 86821 11 5.
- [46] Křečková M.: Kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů, Disertační práce, Brno: VUT, Fakulta chemická, 2012.
- [47] Schlumpf H.P.: *Fillers and Reinforcements*, *Plastics Additives*, reference book, Carl Hanser Verlag, 1996, ISBN: 3 446 17571 7.
- [48] Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S., Yang M.: Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 87, 2005, pp. 183-189.
- [49] Wang S., Hu Y., Zhongkai Q., Wang Z., Chen Z., Fan W.: Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters*. Vol. 57, Issue 18, 2003. pp 2675-2678.

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Tetraedr, složený z centrálního kationtu (černý kroužek) a alternujících čtyř aniontů (bílý kroužek) [11].</i>	10
<i>Obr. 2: Tetraedr (obr. vlevo). Tetraedrická síť, která v ideálním případě vykazuje hexagonální symetrii (obr. vpravo) [12].</i>	10
<i>Obr. 3: Oktaedr (obr. vlevo) [11]. Oktaedrická síť (obr. vpravo) [14].</i>	11
<i>Obr. 4: Mikroskopický snímek struktury kaolinitu [17].</i>	12
<i>Obr. 5: Destičkové částice kaolinitu pseudohexagonálního tvaru [17].</i>	12
<i>Obr. 6: Rozptýlení částic vrstevnatého plniva v polymerní matici za vzniku konvenčního kompozitu (a), interkalovaného (b), rozvrstveného (c) nanokompozitu [20].</i>	13
<i>Obr. 7: Závislost mezi smykovým a normálovým napětím [23].</i>	14
<i>Obr. 8: Tokové křivky pro jednotlivé hodnoty tokovosti [28].</i>	14
<i>Obr. 9: Struktura kaolinitu [128].</i>	24
<i>Obr. 10: Modifikační reakce silanolové skupiny plniva se silanem. $R = -C_2H_5$, nebo $-CH_3$, R' = skupina schopná reakce [18].</i>	25

12 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

FT-IR	Fourierova infračervená spektroskopie
HDPE	polyethylen o vysoké hustotě
LDPE	polyethylen o nízké hustotě
LLDPE	polyethylen o nízké hustotě s lineární strukturou
PE	polyethylen
PP	polypropylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
σ	normálové napětí [Pa]
τ	smykové napětí [Pa]
f	součinitel tření
φ	třecí úhel [°]
φ_i	úhel vnitřního tření [°]
φ_{ef}	efektivní úhel tření [°]
σ_c	prostá mez kluzu [Pa]
ff_c	tokovost
σ	tahové napětí [Pa]
ε	tahová deformace

13 PUBLIKAČNÍ AKTIVITY

Impaktované publikace

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

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

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

Neimpaktované recenzované publikace

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

Konference

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

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

14 CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ INFORMACE

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



Národnost česká

Datum narození 12. 8. 1985

VZDĚLÁNÍ A KURZY

- Období (od – do) [2000-2004]
• Název a typ organizace poskytující vzdělání či kurzy Střední průmyslová škola Zlín, obor - technické lyceum
 - maturitní předměty anglický jazyk, český jazyk, fyzika, matematika
 - Získaný titul maturita
 - Období (od – do) [2005-2008]
• Název a typ organizace poskytující vzdělání či kurzy Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
 - obor Chemie a technologie materiálů, specializace materiálové inženýrství
 - Získaný titul Bakalářský (Bc.)
 - Období (od – do) [2008-2010] Magisterské navazující studium
 - Získaný titul Inženýr (Ing.)
 - Období (od – do) [2010-současnost] Doktorandské studium na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně – kombinovaná forma
- krátkodobá pracovní stáž: University of Birmingham, Birmingham, Anglie, 2011.
pracovní stáž: Universite de Rennes, Rennes, Francie, 2012.
- konference: Plasma Surface Engineering 2012, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Ga-Pa, Německo.
3rd International Conference of Engineering Against Failure, Kos, Řecko, 2013.

VZDĚLÁVACÍ KURZY

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

ZAMĚSTNÁNÍ

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

OSOBNÍ SCHOPNOSTI A DOVEDNOSTI

-PRÁCE NA PC – VÝBORNĚ

- KOMUNIKATIVNOST, FLEXIBILITA, SPOLEHLIVOST

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

Ing. Ivo Krásný

Příprava, modifikace a aplikace kaolinitu v kompozitních materiálech

Preparation, modification and application of kaolinite in composites

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: Ing. Ivo Krásný

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2017

Pořadí vydání: První

ISBN 978-80-7454-692-1

