

Studium možností matematického popisu vlivu nanoplniva v polyolefinické matrici

Bc. Eva Vítková

Diplomová práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva VÍTKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Studium možností matematického popisu vlivu nanoplňiva v polyolefinické matici**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma

Připravte vzorky polyolefinických nanokompozitů za daných podmínek - různých otáček, doby míchání, koncentrace nanoplňiva a typů nanoplňiva

Připravte vzorky pro hodnocení pomocí standardních metod a proveďte měření

Zhodnoťte získané výsledky

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Literární databáze dostupné on - line na síti UTB

Dále dle doporučení vedoucího DP

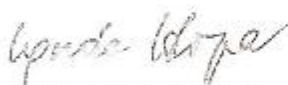
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

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

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

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
děkan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na studium nanokompozitů typu PP/jíl. Cílem práce bylo připravit vzorky nanokompozitů při různých podmínkách kompondace s použitím dvou typů průmyslově dodávaného nanoplniva Dellite. Práce popisuje vliv plniva a podmínek míchání na výsledné mechanické vlastnosti a morfologii připravených nanokompozitů. Další součástí je studium možnosti hodnocení stavu interkalace/exfoliace u připravených vzorků s cílem nalézt, pokud možno, obecnější popis nanokompozitních systémů jako takových. Za tímto účelem byly připraveny vzorky s různou koncentrací, které byly míchány na stejném zařízení, ale proměnnou v míchacím procesu byly otáčky a čas míchání. Hodnocení dosažené úrovně exfoliace a vlastností vzorků bylo provedeno pomocí rentgenové difrakční analýzy, dynamické mechanické analýzy a tahové zkoušky. Bylo zjištěno, že použité typy plniva lze využít pro přípravu PP nanokompozitů s lepšími mechanickými vlastnostmi. Pro druhou část práce je bohužel nutno říci, že u připravených vzorků ani v jednom měření či závislosti není možno vysledovat matematicky popsatelnou tendenci, kterou by bylo možno přiřadit k určitému stavu nanokompozitního systému.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with examination of PP/clay nanocomposites. The aim of this work was preparation of nanocomposites mixed at different conditions. Two nanofiller types, commercially produced as Dellite, were chosen for polymer/clay nanocomposite synthesis. This work describes influence of filler and mixing conditions on mechanical properties and morphology of prepared samples. The next part is the study of a possibility of an intercalation/exfoliation state evaluation of prepared samples. The aim was to find the more general description of nanocomposite systems. For this occasion sets of samples with different nanofiller concentration were prepared on the same compounding equipment by various time and rotation speed. The evaluations of reached exfoliation level and specimen properties were done by X-ray diffraction, dynamic mechanical analysis and tensile test. It was found out that used types of nanofiller are possible to use for PP/clay nanocomposites with better mechanical properties. Unfortunately, in case of finding of mathematical expression of the dependency of all three studied parameters it is necessary to admit that there is not possible to find any regular tendency to description, able to rank to the certain state of intercalated/exfoliated nanocomposite system.

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a trpělivost při konzultacích.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Haně Kubišové za pomoc při realizaci měření.

Mé poděkování také patří Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za měření RTG analýzy, doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za měření DMA a Ing. Jakobovi Hniličkovi za svolení použít výsledky měření z jeho diplomové práce, což umožnilo lepší vypovídatelnost výsledků.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 10. 5. 2007

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYOLEFINY	10
1.1 POLYETHYLEN.....	10
1.1.1 Kopolymery polyethylenu.....	11
1.2 POLYPROPYLEN.....	12
1.2.1 Výroba polypropylenu.....	13
1.2.2 Chemické složení a struktura polypropylenu.....	13
1.2.3 Vlastnosti a použití polypropylenu.....	15
2 JÍLOVÉ MINERÁLY	17
2.1 KLASIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ.....	17
2.2 FYLOSILIKÁTY.....	18
2.3 MINERÁLY SKUPINY SMEKTITŮ.....	22
2.3.1 Montmorillonit.....	22
2.4 MODIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ.....	23
2.4.1 Organofilizace.....	24
3 NANOKOMPOZITY POLYMER/JÍL	26
3.1 STRUKTURA NANOKOMPOZITŮ.....	26
3.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ.....	27
4 KOMPOUNDACE	29
4.1 MOŽNOST MATEMATICKÉHO POPISU ZÁVISLOSTI VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH NANOKOMPOZITŮ.....	30
5 POUŽITÉ METODY HODNOCENÍ NANOKOMPOZITŮ	31
5.1 RENTGENOGRAFIE (RTG).....	31
5.1.1 Rentgenová difrakce (XRD).....	31
5.2 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA).....	32
5.3 TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	33
5.4 HODNOCENÍ EXFOLIACE.....	36
6 CÍLE A NÁVAZNOST DIPLOMOVÉ PRÁCE	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	39
7.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	40
7.3 POUŽITÉ METODY CHARAKTERIZACE VZORKŮ.....	42
7.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	42
7.3.2 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	42
7.3.3 Tahová zkouška.....	42
8 VÝSLEDKY A DISKUZE	44

8.1	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	44
8.2	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA).....	50
8.2.1	Vyjádření závislostí pomocí spojnicových grafů.....	52
8.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	54
8.3.1	Vyjádření závislostí pomocí spojnicových grafů.....	65
	ZÁVĚR.....	68
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	73
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	75
	SEZNAM TABULEK	77
	PŘÍLOHY.....	78

ÚVOD

Nanotechnologie se řadí k jednomu z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti především díky jejich dynamickému rozvoji. Jako nanotechnologie se obecně označuje vědní obor výzkumu a vývoje, který se zabývá cíleným vytvářením a využíváním struktur materiálů v měřítku několika nanometrů alespoň v jednom rozměru.

Oblast polymerní chemie je zaměřena na výzkum nanomateriálů a nanokompozitů. Aktuálním trendem v materiálovém výzkumu jsou polymerní nanokompozity založené na jílových minerálech. Důvodem zájmu o jílové minerály je jejich schopnost přijímat do své krystalické struktury organické látky a zvětšovat tak mezivrstevní vzdálenost, což umožňuje zlepšení vlastností plněných polymerních materiálů s mnohem nižším obsahem plniva ve srovnání s běžnými typy plniv. Pro přípravu polymerních nanokompozitů se nejčastěji používá hlinitokřemičitanový jílový minerál – montmorillonit. Kromě montmorillonitu je známá škála dalších syntetických i přírodních plniv s podobnou strukturou, které jsou schopné za speciálních podmínek interkalovat polymer. Jsou to další jíly jako např. hectorit, saponit, kaolinit, grafit a jiné.

Rozvoj polymerních nanokompozitů je zaměřen hlavně na rozšíření sortimentu materiálů, které by co nejvíce uspokojily náročné požadavky průmyslu. Polymerní nanokompozity se staly pro průmysl vysoce atraktivními především díky tomu, že oproti tradičním kompozitům vykazují pozoruhodné zlepšení např. mechanicko – fyzikálních vlastností, tepelné stability, ohnivzdornosti a bariérových vlastností pro plyny a páru.

Postup přípravy polymerních nanokompozitních materiálů je například u polárních polymerů již poměrně dobře prostudován a popsán. Nicméně s rozvojem výzkumu se také vyskytla řada předem neočekávaných a zatím také v mnoha případech ještě ne zcela vyřešených problémů. Jedním z nich je např. vědecký pohled na děje na úrovni mezifázového rozhraní. Dále pak ještě nebylo zkoumáno jednotné hledisko, pomocí kterého by bylo možno kvantitativně popsat jednotlivé stavy interkalace či exfoliace. Bylo by třeba najít způsob pro jednotné hodnocení stavu systému polymer/jíl, vzhledem k rozdispergování nanopliva v polymerní matici, který by byl obecně použitelný pro charakterizaci daného polymeru a jeho morfologie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYOLEFINY

Polyolefiny jsou částečně krystalické termoplasty a představují skupinu syntetických polymerů s největší absolutní spotřebou. Důvodem je cenová dostupnost surovin, dobrá zpracovatelnost a relativně výhodné uživatelské vlastnosti. Mezi nejvýznamnější polyolefiny můžeme zařadit: polypropylen, polyethylen, poly-1-buten, polyisobutylen a poly-4-methyl-1-penten. Tyto materiály velmi dobře izolují proti elektrickému proudu, mají většinou dobrou chemickou odolnost, nízkou absorpci vody a nízký koeficient tření.

Polyolefiny reprezentují důležitou třídu polymerů, která se zkoumá v oblasti nanokompozitních materiálů.

1.1 Polyethylen

Polyethylen je celosvětově nejrozšířenější polymer a každý s ním denně přichází do kontaktu. Význam polyethylenu je v jeho přirozených vlastnostech, jeho široce přijatelném použití a jeho rozsáhlém aplikačním potenciálu.

Historie polyethylenu se datuje již od roku 1898, kdy byl PE náhodou objeven při chemických pokusech německého lékárníka Hanse von Pochmanna. Stejná náhoda pomohla v roce 1933 Ericu Fawcettovi a Reginaldu Gibsonovi z firmy ICI k objevu tovární syntézy polyethylenu, která vedla k masovému použití PE jako jednoho z nejlevnějších polymerů.

Monomerem polyethylenu je ethen (ethylen) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, což je bezbarvý plyn sladké chuti, který patří mezi nejjednodušší alkeny. Bývá obsažen v zemním a koksárenském plynu a dále se získává krakováním.

Polyethylen je vyráběn různými postupy a tvoří širokou paletu produktů s různými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi. Rozmanitost vlastností je výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE. Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou, která se stala společně s charakterizací tvaru řetězce, základem pro třídění polyethylenů (Tab. 1).

Tab. 1: Třídění PE podle hustoty

Typ	Zkratka	Hustota [g/cm^3]
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE	0,888 – 0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE	0,910 – 0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE	0,918 – 0,955
PE se střední hustotou	MDPE	0,925 – 0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE	0,941 – 0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW - HDPE	0,944 – 0,954
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW - HDPE	0,955 – 0,957

Základními typy jsou LDPE, HDPE a LLDPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny. Radikálovou polymerací vyráběný LDPE je často označován jako rozvětvený PE nebo podle polymeračního tlaku jako vysokotlaký PE, zatímco HDPE a LLDPE jsou označovány jako lineární nebo též jako nízkotlaké nebo středotlaké polyethyleny. [1, 2, 3]

1.1.1 Kopolymer polyethylenu

V současné době je vyráběno několik typů kopolymerů ethenu. Některé jsou vyráběny radikálovou polymerací obdobnou technologií jako LDPE. Jsou to kopolymer s metylmetakrylátem (EMA) a ethylakrylátem (EEA), s vinylacetátem (EVA), vinylalkoholem (EVOH), kyselinou methakrylovou (EMAA) nebo kyselinou akrylovou (EAA). Další jsou vyráběny na Zieglerových případně na metallocenových katalyzátorech, jako jsou kopolymer s propenem (EPM, EPDM).

Kopolymer PE/EVA

Kopolymer ethylenu s vinylacetátem se vyrábějí blokovou radikálovou vysokotlakou polymerací při 140 MPa a 180 až 250 °C. Představují asi 5% výroby LDPE. Vlastnosti kopolymerů závisí na obsahu vinylacetátové složky. Kopolymery jsou průsvitné až průhledné, mají vysokou pevnost, rozpouštějí se v ketonech a v aromatických i chlorovaných uhlovodících. Lze je hodně plnit. Se stoupajícím obsahem vinylacetátu stoupá jejich průtažnost, rázová houževnatost a odolnost proti tvorbě trhlin pod napětím. Pevnost v tahu je maximální při obsahu vinylacetátu 20 až 30%. Tvrdost a tvarová stálost za tepla naproti tomu se stoupajícím obsahem vinylacetátu klesají. Největší podíl kopolymerů EVA má obsah vinylacetátu pod 7%. Fólie z kopolymerů EVA jsou dobře svařovatelné při teplotách 105 až 135 °C.

Kopolymery Eva s obsahem vinylacetátu kolem 20% se vlastnostmi blíží měkčenému PVC. Používají se k výrobě fólií, ohebných hadic, obalovin aj. Kopolymery s obsahem vinylacetátu 20 až 40% se používají pro nanášení na papír, pro výrobu snímacích laků a snímacích povlaků proti korozi a jako disperze i pro nátěrové hmoty. Významné použití mají pro výrobu tavných lepidel pro polygrafický a nábytkářský průmysl (kombinují se s deriváty kalafuny, parafínem, event. CaCO_3). Kopolymery ethylenu s vinylacetátem se osvědčily také jako modifikátory polyethylenu a polyvinylchloridu pro zvýšení houževnatosti i odolnosti proti stárnutí na povětrnosti (v množství 10 až 20%).

Produkty s obsahem vinylacetátu 40 až 70% se používají jako oxidačně zesíťované kaučuky s nadprůměrnou tepelnou odolností. Polymery připravené radikálovou polymerací v rozpouštědle (terc. butylalkoholu) za tlaku 20 až 40 MPa a při teplotě cca 80° C mají dlouhá rozvětvení a lze je zesíťovat peroxidy za přítomnosti triallylkyanurátu nebo triallylfosfátu. Používají se pro opláštění kabelů, topných vedení a těsnění a ve stavebnictví pro fólie a profily vystavené povětrnosti. [1, 2]

1.2 Polypropylen

První polymer propylenu připravil Berthelot už v roce 1869 reakcí propylenu s koncentrovanou kyselinou sírovou, ale vzniklá lepkavá sraženina tehdy nenašla žádné uplatnění. Moderní historie polypropylenu proto začíná až v roce 1952 využitím organokovových katalyzátorů na bázi titanu a hliníku. Původně je vyvinul německý chemik Karl Ziegler pro nízkotlakou polymeraci ethylenu. O rok později je pak Ital Giulio Natta úspěšně použil k syntéze izotaktického polypropylenu. Polypropylen se tak stal vůbec prvním stereoregulárním polymerem. [4]

I když je polypropylen typický představitel velkotonážních plastů, některé jeho modifikace a aplikace jej řadí až mezi konstrukční a speciální materiály. Mezi nejdůležitější současné aplikace patří díly automobilů a domácích spotřebičů, drobné spotřební zboží, hračky, sportovní potřeby, vlákna a obaly.

Nové modifikace a aplikace jsou příčinou, že zájem o polypropylen neustává a v posledních letech znovu roste. K tomu jistě přispívá také důraz na snadnou recyklovatelnost plastových výrobků. [4]

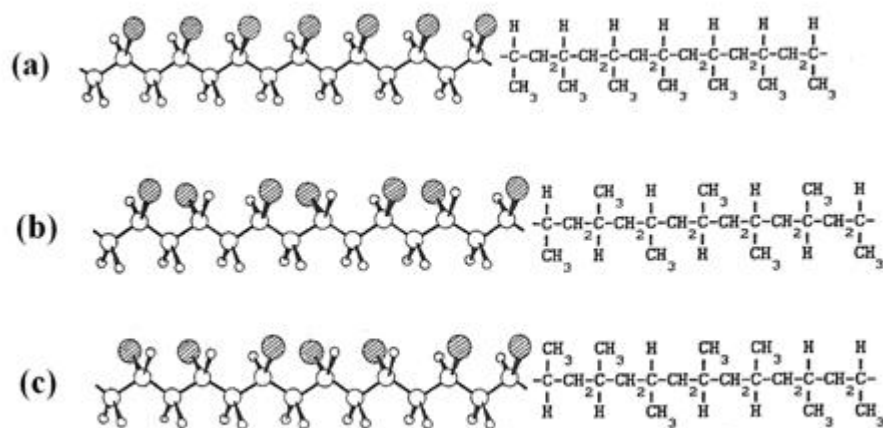
1.2.1 Výroba polypropylenu

Monomerem polypropylenu je propen (propylen) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$, který je jednou z nejdostupnějších petrochemických surovin. Ke zpracování je možno použít odpadové plyny z rafinerií ropy, vyšší alkany ze zemního plynu a kapalné uhlovodíky (po pyrolýze). Čistota propenu je jednou z rozhodujících podmínek úspěšné přípravy polypropylenu, a proto jsou na ni kladeny poměrně vysoké nároky. Propen je za normálních podmínek bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Se vzduchem tvoří výbušné směsi, dopravuje se zkapalněný v ocelových lahvích. Zdravotně je propen téměř nezávadný a ve vysokých koncentracích způsobuje narkózu. [5]

V současné době se polypropylen vyrábí polymerací srážecí, blokovou a v plynné fázi. Jako katalyzátory se používají komplexní sloučeniny vzniklé ze soli přechodového kovu, např. TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 aj. a organokovu, např. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Nejběžnější kombinací je TiCl_3 a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Tyto katalyzátory se nazývají Ziegler – Nattovy. Jde o heterogenní katalyzátory, tedy tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí. [6]

1.2.2 Chemické složení a struktura polypropylenu

Základním stavebním prvkem polypropylenu je monomerní jednotka, jejíž prostorové uspořádání je poměrně přesně určeno valenčními úhly atomů uhlíku. Propylenové jednotky jsou nesymetrické, takže se mohou do makromolekuly skládat různým způsobem. Podle toho jsou možné tři odlišné typy polypropylenu: izotaktický, syndiotaktický a ataktický (viz Obr. 1).



Obr. 1: Stereoizomery polypropylenu: (a) izotaktický, (b) syndiotaktický, (c) ataktický

U prvního, izotaktického typu, jsou postranní methylové skupiny umístěny vždy na jedné straně hlavního polymerního řetězce. V řetězci syndiotaktického polypropylenu se methylové skupiny pravidelně střídají po obou stranách. Zatímco oba dva uvedené typy jsou stereoregulární, třetí možný typ je ataktický, to znamená, že v jeho molekulách se polohy methylových skupin střídají nepravidelně.

Všechny uvedené struktury jsou zastoupeny ve vyrobeném polypropylenu, přičemž izotaktický podíl tvoří obvykle více než 80 % váhy a ataktický podíl nemá přesahovat 10 %.

Obsah krystalického podílu u různých druhů polypropylenu dodávaných na trh bývá 40 – 60 %. Metody na určení tohoto podílu nejsou příliš přesné, a proto se údaje u jednoho materiálu mohou dost různit podle metody stanovení.

Rozhodující vliv na vlastnosti polypropylenu má vedle obsahu krystalického podílu také velikost sférolitů. Objemné sférolity snadno praskají na obvodě se sousedními sférolity a také radiálně od středu. Tyto trhliny výrazně zhoršují některé vlastnosti, hlavně pevnost v rázu.

Řetězce polypropylenu všech struktur jsou prakticky lineární bez větvení. Jejich molekulová hmotnost bývá 50 000 – 200 000 podle druhu. Protože stanovení molekulové hmotnosti je vzhledem ke špatné rozpustnosti polypropylenu nesnadné, udává se často mís-

to této hodnoty tzv. index toku taveniny. Je to množství taveniny polypropylenu v gramech vytlačené z válce výtlačného plastometru za 10 minut při definovaných podmínkách.

S klesající molekulovou hmotností se zhoršují vlastnosti související s velkými deformacemi, jako jsou pevnost v tahu, přetržení při prodloužení, rázová houževnatost a hlavně klesá viskozita jak taveniny, tak roztoků polypropylenu. Málo závislé jsou vlastnosti spojené s malými deformacemi, jako je mez kluzu, modul elasticity nebo tvrdost polypropylenu. [4, 5]

1.2.3 Vlastnosti a použití polypropylenu

Tři základní typy polypropylenu rozlišené podle molekulární architektury, totiž izotaktický, syndiotaktický a ataktický, mají sice stejné chemické složení, ale ve skutečnosti se jedná o tři zcela odlišné materiály.

Z praktického hlediska má v současné době rozhodující význam izotaktický polypropylen. Jeho makroskopické vlastnosti vyplývají z molekulární a krystalické struktury, ale závisejí ovšem na teplotě, na čase i na působení vnějšího prostředí.

Polypropylen má za obvyklých podmínek použití jak dobrou pevnost, tak i uspokojivou houževnatost, pokud teplota neklesne do záporných hodnot. Z tepelných vlastností je pozoruhodný bod tání (170 °C) a poměrně vysoká maximální teplota použití (až 135 °C). Polypropylen je nepolární, a má proto také výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí.

Za normální teploty je izotaktický polypropylen nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech, teprve při teplotě 90 °C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Minerální a rostlinné oleje jsou jím absorbovány jen nepatrně a jeho vlastnosti se tím nemění. Podobně jako vysokohustotní polyethylen, je i izotaktický polypropylen zranitelný současným působením tenzoaktivních látek a mechanického napětí. To vyvolává korozi pod napětím, jinými slovy vznik puklin. Izotaktický polypropylen je vzhledem k polyethylenу mnohem méně odolný vůči ultrafialovému záření.

Charakteristickým rysem izotaktického polypropylenu je jeho významná proměnlivost a možnost mnoha modifikací. Pomocí aditiv lze také podstatně zlepšit jeho mechanickou a chemickou odolnost.

Zpracovatelské vlastnosti izotaktického polypropylenu lze řídit jeho molekulovou hmotností, podobně jako u polyethylenu. Polypropylen lze zpracovat prakticky všemi technologiemi vyvinutými pro termoplasty. Zvlákňuje se, vyfukováním se z něj vyrábějí jak fólie, tak duté nádoby, vstřikování produkuje drobné i rozměrné výrobky, vytlačováním se zhotovují trubky, profily a desky, které lze dodatečně svařovat nebo omezeně i tepelně tvarovat. O vhodnosti polypropylenu pro jednotlivé technologie rozhoduje především tekutost taveniny. S rostoucí molekulovou hmotností klesá tekutost taveniny a roste viskozita. [4, 5, 6, 7, 8]

Polypropylen se používá na výrobu vláken, která mají mnoho předností, jako malou krčivost a nízkou cenu. Mají poměrně velký koeficient tření, nenavlhají, jsou odolné proti plísni a hmyzu, jsou lehčí než voda, mají dobrou mrazuvzdornost, relativně nízkou teplotu tání, voskovitý omak aj.

Další významnou aplikací jsou roury, kde se uplatňují nejlépe polymery s nejvyšší molekulovou hmotností. Významné výrobky jsou desky a fólie, které se vyrábějí vesměs vytlačováním spojeným s vyfukováním. Jsou transparentní a jsou velmi výhodným obalovým materiálem. Dále je zde celá řada dalších výrobků jako vaničky, košíky na prádlo, kbelíky a různé nádoby.

Izotaktický polypropylen vyrábí řada předních světových výrobců, ať už v čisté formě, nebo s různými modifikátory. V České republice mezi nejznámější zahraniční producenty patří evropští Sloznaft (TATREN), Vestolen (VESTOLEN), BASF (NOVOLEN), Hoechst (HOSTALEN) atd. U nás vyrábí izotaktický polypropylen akciová společnost Chemopetrol pod obchodním názvem MOSTEN. Většina výrobců nabízí širokou řadu typů pro různá použití. Ty se liší molekulovou hmotností a její distribucí, použitou stabilizací, přítomností modifikátorů nebo kopolymerační složky a případně pigmentací. Každý typ je charakterizován kódovým číslem uvedeným za obchodním názvem. [4]

2 JÍLOVÉ MINERÁLY

Důvodem současného zájmu o jílové minerály je jejich pozoruhodná schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty.

Z technologického hlediska jsou za jílové minerály považovány takové, jejichž částice jsou menší než 2 μm . Obvykle to bývají rozmanité silikáty s vrstevnatou strukturou, dále oxidy a hydroxidy železa, hliníku a manganu, různé formy oxidu křemičitého, uhličitany, zeolity atd., pokud jsou ovšem dostatečně jemnozrné. V užším slova smyslu jsou za jílové minerály považovány pouze jemně krystalované silikáty s vrstevnatou krystalovou strukturou. Mezi takové patří zejména: kaolinit, montmorillonit, illit, halloysit. [9]

Jílové minerály mají zcela mimořádný význam v řadě průmyslových odvětví, mj. ve výrobě plastů, v keramickém, stavebním, slévárenském, papírenském, farmaceutickém, kosmetickém, potravinářském průmyslu. Aplikační škála v současné době přesahuje stovku. Používají se např. jako molekulová síta, sorbenty, filtry, katalyzátory, plniva, suspenze, izolace atd. Široké využití jílových surovin s jejich unikátními vlastnostmi je umožněno jejich hojným výskytem, snadnou dostupností a tím i nízkou cenou. [10]

Aktuálním trendem v materiálovém výzkumu jsou polymerní nanokompozity s jílovými minerály. Zabudováním molekul do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat nebo doladit podle potřeby. [11]

2.1 Klasifikace jílových minerálů

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají hlavně fylosilikáty, což jsou silikáty s vrstevnatou strukturou. Kromě fylosilikátů mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály můžeme zařadit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofanů, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. [12, 13]

V běžném významu jsou tedy za jílové minerály považovány hydratované amorfní nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty a fyloalumosilikáty s extrémně jemnozrnými

částicemi. Právě nepatrné rozměry jednotlivých krystalů spolu s jejich vrstevní strukturou dávají jílovým minerálům řadu unikátních vlastností, k nimž patří zejména:

- schopnost sorpce a iontové výměny: množství a druh vyměnitelných kationtů mohou silně ovlivnit fyzikální vlastnosti a tím i využití jílových minerálů. Největší výměnnou kapacitu mají fylosilikáty vermikulitové a smektitové skupiny (mají velký vnitřní povrch).
- schopnost vázat vodu: množství a způsob vazby vody určuje významné technologické vlastnosti jílových surovin jako je plastičnost, vazkost, tvarová stálost, tixotropie, schopnost tvořit suspenze atd.
- reakce s organickými látkami: vhodnou úpravou některých jílových minerálů, zejména smektitů a vermikulitů, lze vytvořit produkty schopné reakcí s organickými látkami za vzniku tzv. organo-jílových komplexů. [10]

2.2 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou minerály, které mají vrstevní stavbu struktury a splňují i další kritéria, která je řadí právě do této skupiny. Velmi často používaným označením je pojem „jílové minerály“, který je ale obecnějším termínem. [14]

Fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů buď skupinami kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationty. Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, kde sítě tetraedrů jsou skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a tzv. neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené. [12, 14]

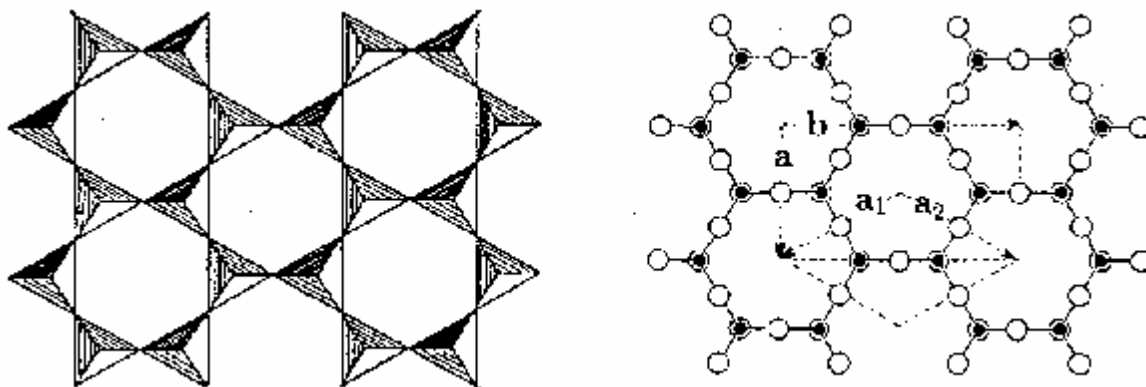
Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrně sítě tetraedrů se složením T_2O_2 ($T=Si, Al$ apod.), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrství bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako sou-

bor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvích. [12]

Tetraedrická síť

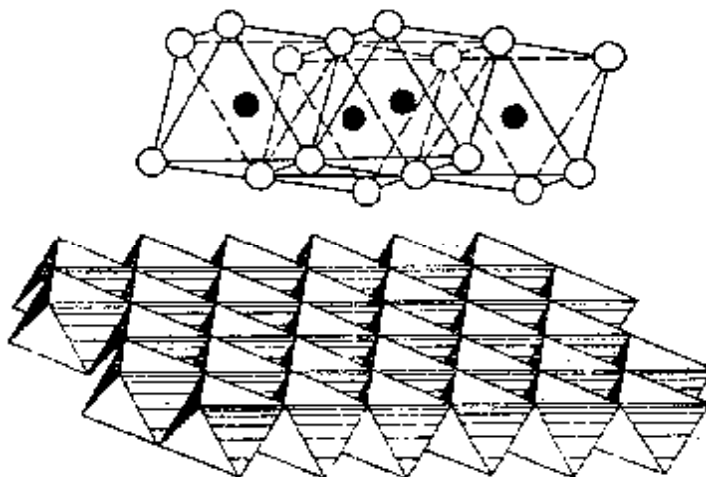
Jak bylo uvedeno výše, prvním základním strukturním prvkem fylosilikátů je dvojrozměrně periodická síť tetraedrů (Obr. 2). Tyto sítě jsou vzájemně propojeny třemi vrcholy a čtvrtý směřuje kolmo nad rovinu sítě. V ideálním případě má tato síť hexagonální symetrii.



Obr. 2: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo). Prázdné kroužky reprezentují atomy O a plné tetraedrické kationty. [12]

Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů (Obr. 3). Tyto sítě spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran. Oktaedrickou vrstvu lze popsat jako dvě vrstvy nejtěsněji uspořádaných kyslíků a vrstvu oktaedricky vázaných kationů mezi nimi. Pomyslným spojením šesti kyslíků, které jsou nejbližší každému kationu, dostaneme koordinační oktaedr. [15]



Obr. 3: Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty. [12]

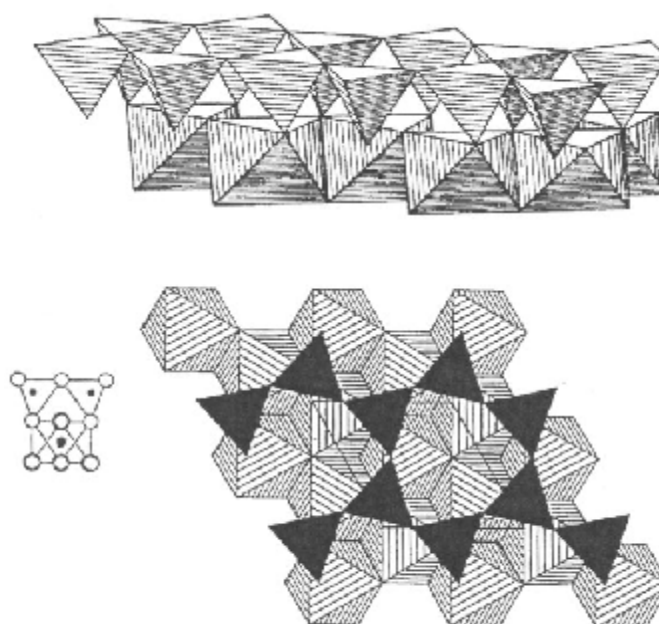
Propojení sítí ve fylosilikátech

Ve strukturách fylosilikátů se jednotlivé typy sítí mohou propojovat následujícími způsoby:

- Dvě tetraedrické sítě se propojují vrstvami bazálních kyslíků prostřednictvím slabých van der Waalsových mezimolekulových sil nebo prostřednictvím mezivrstevního kationtu.
- Tetraedrická síť se propojuje přes apikální kyslíky s kyslíky vrstvy oktaedrické, nebo se mohou propojovat bazální kyslíky tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami sítě oktaedrické prostřednictvím vodíkových vazeb.

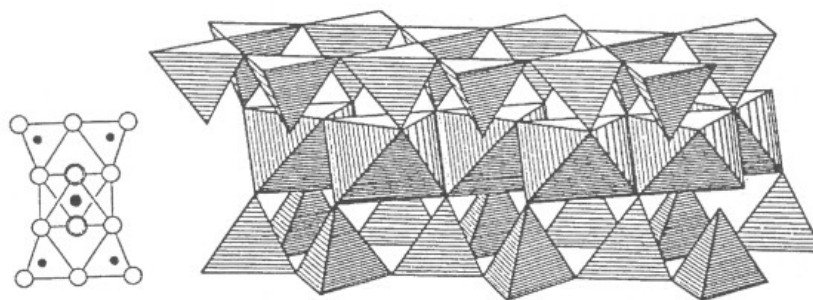
Způsob propojení apikálních kyslíků tetraedrické sítě se sítí oktaedrickou je důležitý z hlediska klasifikace fylosilikátů. Hlavním klasifikačním znakem, rozdělujícím vrstevnaté silikáty na dvě velké skupiny, je typ vrstvy:

- Vrstvy 1:1 (nebo vrstvy t-o) jsou takové, kde se propojuje jedna tetraedrická s jedinou oktaedrickou sítí (Obr. 4). Tetraedrická a oktaedrická síť mají jednu společnou rovinu kyslíkových atomů.



Obr. 4: Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1 v bočním pohledu (nahore) a v pohledu kolmém na vrstvu (dole). V dolní části je také uvedeno schematické atomární zobrazení bočního pohledu na vrstvu 1:1 (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné kroužky anionty). [12]

- Vrstvy 2:1 (nebo vrstvy t-o-t) jsou spojením jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí (Obr. 5). Tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, tedy připojují se každá z jedné strany svými apikálními kyslíky k síti oktaedrické. [12, 13, 14, 15]



Obr. 5: Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 v bočním pohledu, společně se schematickým atomárním zobrazením (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné kroužky anionty). [12]

2.3 Minerály skupiny smektitů

Jílové minerály, speciálně smektity, představují vhodnou hostitelskou strukturu pro interkalaci organických molekul, oligomerů a polymerů. Interkaláty na bázi jílových minerálů mají široké použití jako sorbenty, katalyzátory, prekursorů pro přípravu nanokompozitů polymer-silikát atd. [16]

Základem struktury těchto minerálů jsou trioktaedrické nebo dioktaedrické vrstvy 2:1, které jsou mezi sebou vázány přes vyměnitelné kationty a jejich hydratační obaly jsou tvořeny molekulární vodou. Významnou vlastností těchto struktur je schopnost přijímat do mezivrstevních prostor různé typy kationtů, které jsou zpravidla koordinovány s molekulami vody. Tato vlastnost se označuje jako botnavost. [14]

Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky velmi významné jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejčastěji využívané minerály této skupiny patří především smektity, náležející řadě montmorillonit - beidellit. Ostatní minerály smektitové skupiny mají spíše omezené použití nebo patří mezi průvodní minerály. [12]

2.3.1 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je aluminosilikát ze skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Byl pojmenován podle francouzského města Montmorillonu, v jehož blízkosti jsou jeho významné zásoby. Montmorillonit je narůžovělý, bělavý, žlutavý, šedý či světle hnědý. Vzniká zvětráváním čedičových tufů a je častou složkou jílovitých hornin a půd. Částice MMT mají tvar vloček menších než dva mikrony.

Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálů periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvy je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, v oktaedrech kompenzují vzniklou nerovnováhu náboje v mřížce.

Mezivrstva je z hlediska obecných i speciálních přeměn montmorillonitu (bentonitů) velmi zajímavá, jak prostorem pro cílené umístění anorganických i organických struktur, tak i možností své expanze a smršťování. Velkou roli zde hraje i přítomná voda a vodíkové vazby.

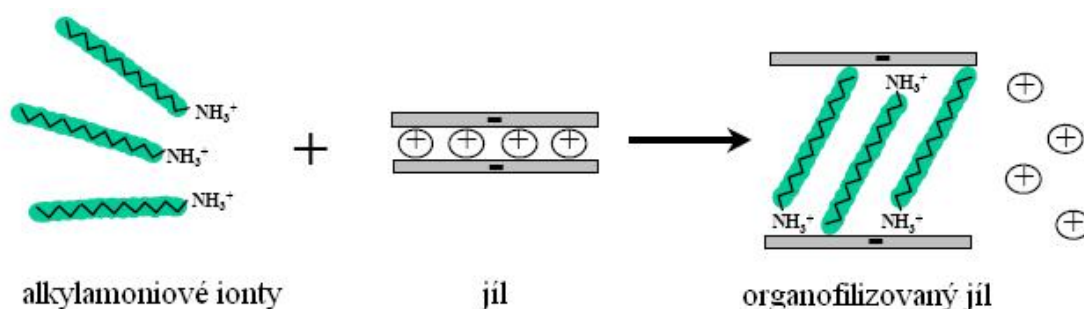
Významnou vlastností MMT je jeho schopnost botnat ve vodném prostředí, což je důležité pro přípravu nanokompozitních materiálů. Dalšími využitelnými vlastnostmi montmorillonitu jsou například: jemnost částic (<2 mikrony, přičemž většina částic má plošné rozměry 200-500 nm), struktura balíčku karet (což se využívá v hybridních systémech polymer-montmorillonit), iontovýměnná schopnost, vysoký povrchový náboj. [12, 14, 15, 17]

2.4 Modifikace jílových minerálů

Jílové minerály se používají v různých oblastech a pro danou oblast a účely využití jsou vyžadovány specifické hodnoty některých vlastností. Mezivrstvy u smektitu v přírodní formě je obvykle obsazeno společně kationty různého typu a typ kationtu, který převažuje, výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitu. Například pokud převažuje Na, jsou ovlivněny reologické vlastnosti smektitu. Proto jedním ze způsobů modifikace může být vícenásobné sycení minerálu příslušným kationtem pro získání co nejvyššího obsahu jednoho druhu kationtu v mezivrstvě. Další z možných úprav je interkalace velkých anorganických kationtů do mezivrstvy. Tato modifikace má vliv na tepelnou stabilitu smektitu. Důležitou úpravou jílu je interkalace organickými molekulami, tzv. organofilizace. Při organofilizaci se vpravením organické sloučeniny do mezivrstvy upraví vlastnosti minerálu, které jsou potřebné pro jeho funkci jako nanoplniva v polymerních nanokompozitech. [13]

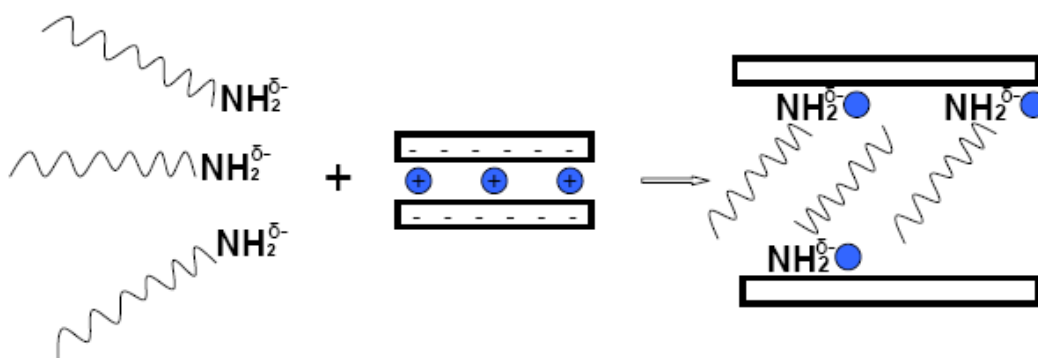
2.4.1 Organofilizace

Organofilizace je označení pro úpravu jílového minerálu (v našem případě montmorillonitu). Pokud smícháme MMT s organickou látkou, tak dojde k vmezeření (interkalaci) této sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy a tím ke zvětšení vzdálenosti d mezi sítěmi. Pro interkalaci rozlišujeme dva způsoby. Pomocí prvního z nich jsou připravované produkty dosažitelné na trhu. Je to tzv. ion-výměnná metoda (Obr. 6), která je založená na schopnosti MMT sorbovat určité kationty a zadržet je ve výměnném stavu. Ion-výměnná reakce probíhá pomocí působení jiných kationtů ve vodném roztoku, a proto se často označuje jako „mokrý“ cesta. Při ion-výměnné metodě se jako interkalační činidla používají látky, které mají afinitu jak k polárnímu minerálu, tak k nepolárnímu polymeru. Obsahují tedy jak hydrofilní skupinu, tak hydrofobní část zajišťující kompatibilitu s polymerem. Nejvíce používanými sloučeninami jsou např.: aminokyseliny, alkylamoniové organokationty.



Obr. 6: Organofilizace jílu pomocí ion-výměnné metody [18]

Druhým způsobem interkalace je ion-dipólová metoda (Obr. 7). Ion-dipólová interkalace může probíhat jak v tavenině příslušného interkalačního činidla, tak v roztoku. Proto se často označuje jako „suchá“ cesta. Tato metoda využívá interakci dipólů organických sloučenin a mezivrstevového kationtu. Pomocí interkalace se dosáhne oddálení vrstev a při použití vhodné organické sloučeniny se zvýší afinita montmorillonitu vůči polymeru, ze kterého má být připraven výsledný nanokompozitní materiál. Organické sloučeniny používané jako interkalační činidla v tomto postupu jsou například látky obsahující aminové skupiny, jako jsou alkylaminy.



Obr. 7: Organofilizace jílu pomocí ion-dipólové metody[19]

Výsledek interkalace může mít dvě úrovně. První z nich je delaminace, což znamená přítomnost částečně rozpadnutých částic montmorillonitu. Druhým stupněm je exfoliace, kdy se indikuje přítomnost zcela rozpadnutých částic montmorillonitu na jednotlivé „lístky“.

Pomocí interkalace se původní vzdálenost d mezi destičkami montmorillonitu (9 až 12 Å) zvětšuje a toto zvětšení závisí na druhu použitého interkalantu a také na jeho koncentraci. [13, 20, 21, 22]

3 NANOKOMPOZITY POLYMER/JÍL

Polymerní nanokompozity s jílovými minerály představují aktuální trend v materiálovém výzkumu. Kompozitní materiál je složený z více komponent, kde se jejich vlastnosti navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Název nanokompozit označuje kompozitní materiál, ve kterém velikosti částic alespoň jedné ze složek měříme v nanometrech.

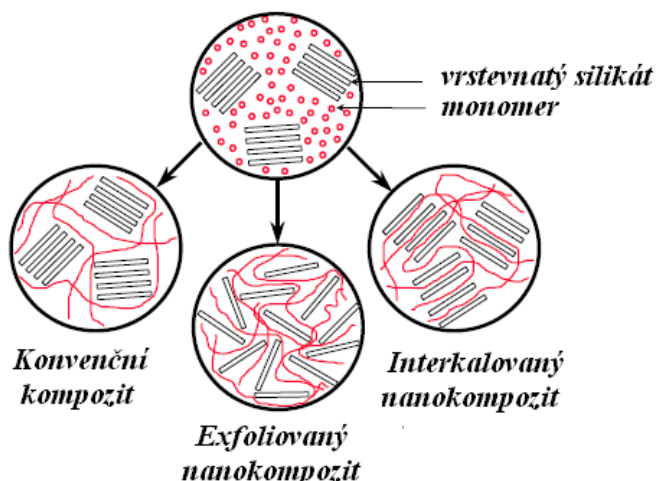
V posledních letech přitahovaly polymer/jílové nanokompozity velký zájem jak v průmyslu, tak v akademickém světě, a to díky pozoruhodnému zlepšení jejich vlastností ve srovnání s čistým polymerem nebo konvenčními kompozity. Mezi tato zlepšení patří např. vysoký modul, vyšší pevnost, tepelná odolnost, nižší propustnost pro plyny atd. Studium nanokompozitních materiálů zahrnuje jednak vlastní přípravný proces a jednak pozorování úkazů, které jsou spjaté s vlastnostmi nanokompozitů. [19, 23]

3.1 Struktura nanokompozitů

Struktura nanokompozitů závisí na povaze použitých komponent a na postupech přípravy. Při dispergaci vrstevnatých silikátů v polymerní matici je možné získat tři různé typy kompozitů (Obr. 8):

- konvenční kompozit: pokud není polymer schopný interkalovat mezi vrstvy silikátu, získá se kompozit, jehož vlastnosti jsou ve stejném rozsahu jako u tradičních mikrokompozitů
- interkalovaný nanokompozit: polymerní řetězec je interkalovaný mezi silikátové vrstvy. Výsledkem je dobře uspořádaná multivrstvová morfologie, která se skládá ze střídajících se polymerních a anorganických vrstev
- exfoliovaný nanokompozit: vzniká, pokud jsou silikátové vrstvy dokonale a rovnoměrně rozdispergované v polymerní matici [4, 23]

Pro charakteristiku těchto struktur se používají dvě doplňkové techniky. První, rentgenová analýza (XRD), se používá pro charakterizaci interkalované struktury a pro stanovení mezivrstvových vzdáleností. Druhá metoda, transmisní elektronová mikroskopie (TEM), se používá pro charakterizaci morfologie nanokompozitů. [24]



Obr. 8: Tři typy struktury jílových kompozitů[18]

3.2 Příprava nanokompozitů

Při přípravě nanokompozitů jsou vhodnou zpracovatelskou metodou smíchány upravené silikátové částice (ale i jiné přísady) s polymerní matricí.

Polymer/jíl nanokompozity se dají připravit následujícími způsoby:

1. Exfoliace - adsorbce

Vrstevnatý silikát je exfoliovaný do jednoduchých vrstev za použití rozpouštědla, ve kterém se polymer rozpouští. Tyto vrstevnaté silikáty mají slabé mezivrstevové síly, a proto se lehko dispergují ve vybraném rozpouštědle. Polymer se potom adsorbuje do rozvrstvených destiček a po odstranění rozpouštědla dojde k opětovnému složení vrstev sendvičového polymeru a v nejlepším případě k uspořádání vícevrstvé struktury. Tímto postupem se připravují také nanokompozity získané přímou emulzní polymerací, při které jsou vrstevnaté silikáty dispergované ve vodné fázi.

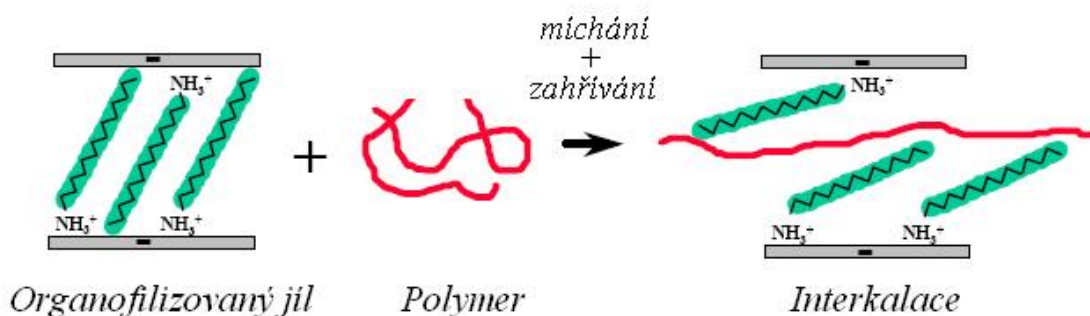
2. In situ interkalační polymerace

Při této technice je vrstevnatý silikát nabídnutý kapalným monomerem nebo roztokem monomeru a podobně jako ve formě polymeru, se může vyskytovat mezi interkalovanými plochami. Polymerace se může iniciovat ohřevem, radiací, difuzí vhodného iniciátoru, ale také použitím takového organického iniciátoru nebo katalyzátoru, který je připravený přímou kationtovou výměnou vevnitř mezivrstvy ještě před nabídnutím monomeru. Proces interkalační polymerace se posuzuje z hlediska použité matrice, která může být

termoplastická, termosetová nebo elastomerní. Podle toho se nanokompozity připravené in situ interkalační polymerací rozdělují na: termoplastické nanokompozity, termosetové nanokompozity a elastomerní nanokompozity. Termoplastické nanokompozity jsou nejrozšířenější.

3. Interkalace taveniny

Při interkalaci taveniny (Obr. 9) se vrstevnatý silikát smíchá s polymerní matricí v tavenině. Za těchto podmínek, pokud jsou povrchy vrstev dostatečně kompatibilní s vybraným polymerem, může polymer migrovat do mezivrstevných mezer a vytvořit interkalovaný nebo exfoliovaný nanokompozit. Ochota polymerů k interkalaci je výsledkem entropických a entalpických faktorů. Parametry systému ovlivňují jak schopnost rovnovážné interkalace tak její kinetiku (rychlejší proces při nižším M polymeru a vyšší teplotě). [18, 24, 25]



Obr. 9: Proces interkalace taveniny[18]

4 KOMPOUNDACE

V postupu přípravy nanokompozitního materiálu s polymerní maticí je významným krokem smíchání obou složek. Jedná se tedy o upravený montmorillonit, obecně jílový minerál, a polymer. Aby byly získány požadované vlastnosti výsledného produktu, je zapotřebí zvolit vhodný způsob míchání – kompondaci. Způsob, jakým se obě složky smíchají, by měl zajistit co nejdokonalejší dispergaci nanoplňiva v polymerní matici a také v průběhu míchání vyvolat v co největší míře exfoliaci organofilizovaného plniva. Je zapotřebí také zajistit, aby docházelo k co nejmenší degradaci jak polymeru, tak interkalantu obsaženého v montmorillonitu. Kvůli úplně opačné hydrofilitě obou komponent je nutné jednu nebo druhou složku, nejčastěji obě, upravit. K úpravě montmorillonitu se využívá organofilizace a afinitu polymerní složky nanokompozitu lze zvýšit použitím kompatibilizátoru. Jako kompatibilizátor může sloužit určitého množství polymeru polypropylen, který je modifikovaný polárními substituenty, jako například styrenovým, metylmetakrylátovým nebo maleinanhydridovým.

Dalším krokem vedoucím k dosažení vyššího stupně exfoliace v průběhu kompondace je rozpracování postupu při míchání jednotlivých složek. Nejprve se provede organofilizace montmorillonitu. Dále se modifikovaný montmorillonit smíchá s maleinizedovaným polypropylenem ve dvoušnekovém nebo jednošnekovém vytlačovacím stroji při teplotě nad teplotou tání polymeru. Tím dojde, díky interkalaci nízemolekulárního polymeru do minerálu, k dalšímu oddálení vrstev montmorillonitu. Pak se při kompondaci této připravené směsi a polypropylen dosáhne vyššího stupně exfoliace, než by bylo dosaženo při současné kompondaci všech tří složek systému najednou. Úroveň exfoliace polymerních nanokompozitů se dá zhodnotit pomocí skenovací či transmisní elektronové mikroskopie (SEM, TEM), popřípadě pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) v kombinaci s principem rentgenové difrakce (XRD).

Dalším činitelem ovlivňujícím dosažený stupeň rozdispergování upraveného montmorillonitu je typ použitého kompondačního zařízení. Proces kompondace lze provádět na různých zařízeních, např. mícháním na dvouválcí, mícháním v hnětacích nebo vytlačovacích strojích. K dosažení rozpadu částic montmorillonitu je třeba dodat systému energii k překonání vazebných sil mezi sítěmi MMT. Vyššího stupně rozdispergování částic nanoplňiva můžeme dosáhnout také například pomocí použití většího namáhání v systému při kompondaci. Toho se dá docílit zvýšením otáček šneku, popřípadě použít místo jednošnekového zařízení dvoušnekový hnětací či vytlačovací stroj. Větší tření a smykové síly

mohou způsobit dosažení většího počtu částic, které se svou velikostí blíží nanorozměrům. [13, 26, 27]

4.1 Možnost matematického popisu závislosti vlastností připravených nanokompozitů

Dosud nezkoumanou oblastí v případě přípravy a hodnocení vlastností polymerních nanokompozitů je možnost vysledování matematické závislosti výsledných vlastností např. na podmínkách přípravy či koncentraci nanoplňiva. V literatuře nebyl popsán postup či výzkum, kde by se někdo pokoušel zjistit, zda například mechanické vlastnosti rostou úměrně s koncentrací plniva, či naopak díky horší exfoliaci klesají, nebo dokonce zda se zde nevyskytuje závislost jiná, než přímá či nepřímá úměra, např. exponenciální. Pokud by se podařilo tento matematický popis najít, byl by to příspěvek pro hodnocení vztahů přípravy a vlastností a tím i pro případnou dobrou reprodukovatelnost výsledků popsaných obecným kritériem.

5 POUŽITÉ METODY HODNOCENÍ NANOKOMPOZITŮ

Příprava a následná aplikace polymerních nanokompozitů předpokládá i poznání vlastností a struktury těchto materiálů. V této kapitole je uveden stručný popis metod, použitých pro hodnocení připravených nanokompozitů.

5.1 Rentgenografie (RTG)

Ke sledování morfologické struktury nanokompozitů se nejvíce používají rentgenografické metody. RTG metody umožňují hodnotit typ krystalické modifikace, velikost základní buňky, krystalický podíl polymerních materiálů apod. Proto jsou RTG metody jedny ze základních metod pro získání dostatečně exaktních představ o struktuře polymerních nanokompozitů.

5.1.1 Rentgenová difrakce (XRD)

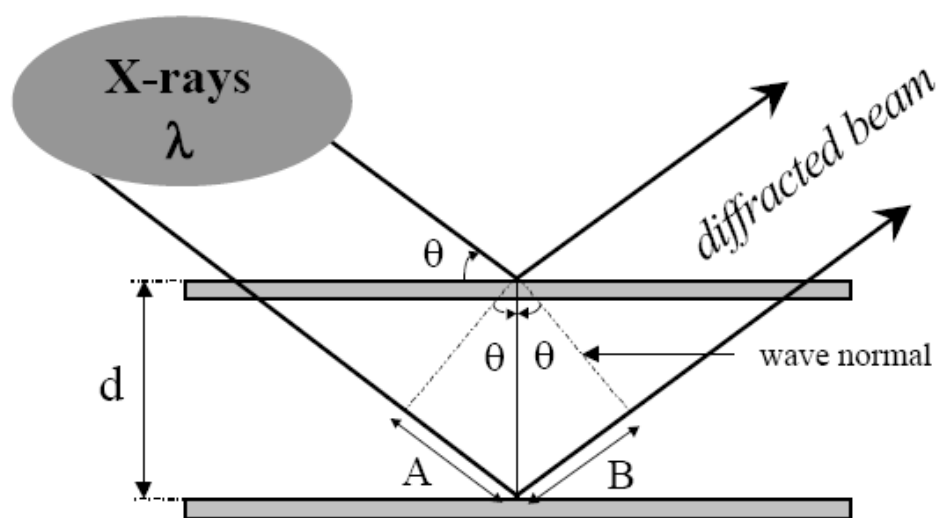
Rentgenová difrakce je metoda, která přináší bezprostřední informaci o vzdálenostech mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Pro hodnocení výsledného nanokompozitu lze díky této metodě vyčíst stupeň exfoliace.

Primárním zdrojem rentgenových paprsků je Roentgenova trubice, která obsahuje dvě elektrody, mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově v desítkách tisíc voltů. Difrakce vzniká odrazem elektromagnetického vlnění z oblasti rentgenovaného spektra na dvou sousedících destičkách jílového minerálu s basální periodou d (to je znázorněno na Obr. 10). Na periodickou strukturu dopadají paprsky o vlnové délce λ a s úhlem dopadu θ . Hodnota, kterou změříme na difraktometru, je úhel mezi dopadajícím a odraženým paprskem 2θ . Pokud jsou paprsky od dvou sousedních rovin ve fázi, tzn. že dráhový rozdíl, který vznikl při odrazu, bude celistvým násobkem vlnové délky, pak vytvoří odražené paprsky na detektoru interferenční signál. Polohy difrakčních maxim najdeme při úhlech, kdy je splněna Braggova rovnice:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

V této rovnici veličina n znamená difrakční maximum. Při splnění Braggovy podmínky dojde ke vzájemnému interferenčnímu zesílení paprsků a v ostatních směrech dojde k interferenčnímu zeslabení. Podle této podmínky musí být opoždění paprsku R_1 za paprskem R_2 celistvým násobkem vlnové délky, tedy $n=1,2,3,\dots$. Pokud se $n=1$, reflexe je nejsilnější. Míru uspořádanosti systému udává počet a ostrost difrakčních maxim. V přípa-

dě více píků musí být vždy následující dvojnásobkem předchozího, jak vyplývá z principu RTG. Čím jsou vyšší, tím je uspořádanější struktura. Pravidelnost difrakčních maxim u periodické laminární struktury jílu nám umožňuje detailní hodnocení interkalovaných struktur. Nepřítomnost příslušných difrakčních maxim u hotových nanokompozitů indikuje vysoký stupeň dispergace elementárních lamel v polymerní matrici a tedy podává hodnocení kompundačního procesu. [13, 28, 29]



Obr. 10: Princip rentgenové difrakce [18]

5.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je metoda, která se používá k charakterizaci plniva. Výsledky poskytují informaci o pohyblivosti molekul v přítomnosti plniva, změnách ve struktuře matrice díky interakci s plnivem, účincích plniv souvisejících s matricovou degradací, mikrofázové separaci a dalších souvisejících úkazech.

Pomocí této metody se sleduje odezva materiálu na vybuzené kmity při mechanickém namáhání vzorku definovanou silou při různých podmínkách. Jestliže má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Tzv. dynamické termomechanické spektrometry umožňují aplikovat i namáhání vzorku vhodným nesinusovým průběhem, který má široké spektrum harmonických frekvencí. Díky DMA lze stanovit závislost elastického modulu a mechanického tlumení na teplotě. Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat T_g a další fázové přechody např. krystalinitu, síťování atd.

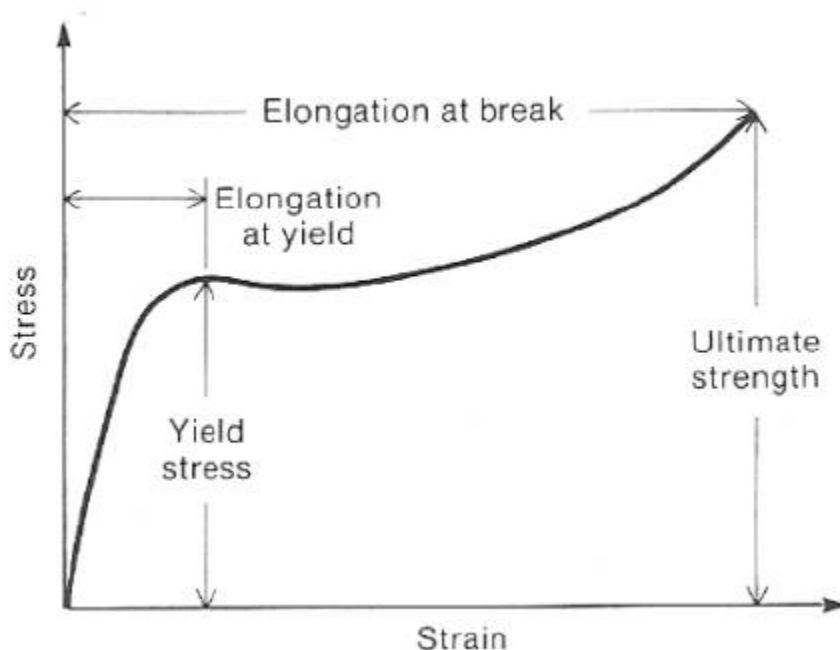
Základními částmi přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, která jsou uložena na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Vzorek se upíná mezi ramena do speciálních držáků. Vzorek vytváří rezonanční systém (rezonanční frekvence závisí na modulu a geometrii vzorku). Celé zařízení je umístěno v termostátovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření, tak měření při změnách teploty v oblasti obvykle od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezonanční frekvence polymerního materiálu (Hz) se zřídka mění více než o jeden řád, ale tlumení se mění o několik řádů, proto se vyjadřuje v logaritmických hodnotách. Deformace vzorku je výsledkem dvou protichůdných momentů o stejné velikosti M . Tyto momenty působí na protilehlé konce vzorku, které jsou upnuté ve svorkách. Díky tomuto uspořádání je smyková síla rovnoměrně rozložena podél celé délky vzorku.

Jak bylo uvedeno výše, pomocí DMA lze charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a útlumu na teplotě a popřípadě na čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Dále umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metody málo citlivé, jako např. sekundární přechody. Díky DMA můžeme získat i další údaje, jako jsou: stupeň krystalizace, míra orientace, bod gelace nebo hodnoty dlouhodobé teplotní stability. [30, 31]

5.3 Tahová zkouška

Taková zkouška je východiskem pro poznání mechanických vlastností materiálu. Při zkoušce tahem se na zkušební těleso působí ve směru jeho podélné osy stále se zvětšující silou až do okamžiku, při kterém dojde po určité deformaci k jeho přetržení, nebo kdy naměřené parametry dosáhnou zvolených hodnot. V průběhu zkoušky se trvale zaznamenává napětí a prodloužení tělesa.

Grafické znázornění závislosti napětí na poměrném prodloužení měřené části zkušební tělesa představuje u každé plastické hmoty charakteristický pracovní diagram - tahová křivka (Obr. 11).



Obr. 11: Tahová křivka [22]

Průběh křivky pracovního diagramu není závislý jen na materiálu, ale také velmi výrazně na podmínkách zkoušky. Z těch pak je nejdůležitější teplota, rychlost deformace a vlhkost. Rychlost deformace zkušební tělesa se při běžných zkouškách volí spíše menší, aby se plně projevil charakteristické vlastnosti materiálu.

Z křivky pracovního diagramu lze vyčíst několik důležitých bodů:

Mez úměrnosti

Je mezní napětí v tahu, pro které platí úměrnost mezi napětím a celkovou deformací. Pro mez úměrnosti platí Hookův zákon.

$$e = k \cdot s \quad (2)$$

, kde je e ... poměrné prodloužení $\Delta l / l_0$

k ... součinitel úměrnosti

s ... napětí v tahu

V diagramu napětí – poměrné prodloužení se součinitel úměrnosti k rovná kotangentě úhlu svíraného tečnou křivky pracovního diagramu procházející počátkem s osou e . Součinitel úměrnosti udává poměrnou změnu délky zkušební tělesa při jednotkovém napětí. Tyto

hodnoty vycházejí velmi malé. Proto se v praxi užívá převrácené hodnoty $k^{-1} = E$, kde E je modul pružnosti (Youngův modul).

Mez pružnosti

Po překročení meze úměrnosti vzrůstá deformace zkušební tělesa rychleji než příslušné napětí. Přestane-li v určitém okamžiku napětí působit, deformace okamžitě zcela nevymizí. Po okamžitém vymizení ideálně elastické deformace zůstává ještě deformace viskoelastická, jejíž vymizení je časově závislé. Působí-li napětí ještě delší dobu, dochází k částečné plastické deformaci, která je dokonale nevratná. Největší napětí, při jehož odstranění prakticky úplně mizí deformace měřené části zkušební tělesa, se nazývá mez pružnosti.

Mez kluzu

Mez kluzu σ_k je nejmenší napětí, při němž nastávají podstatné trvalé deformace. Lze jí vyjádřit rovnicí:

$$\sigma_k = P_k \cdot F_0^{-1} \quad (3)$$

, kde je σ_k ... mez kluzu

P_k ... zatížení na mezi kluzu

F_0 ... původní průřez měřené části zkušební tělesa

U plastů s malou tažností (PS, tvrdý PVC) se tento úsek na pracovním diagramu buď vůbec neprojeví, nebo je totožný s mezí pevnosti. Proto se u nich zjišťuje smluvní mez kluzu. U materiálu s větší tažností (PE, PP, PA) lze mez kluzu velmi dobře zjistit určením největšího napětí na pracovním diagramu, po němž následuje náhlý pokles napětí. Označuje se jako horní mez kluzu. Nejmenší napětí, následující ihned za horní mezí, se nazývá dolní mez kluzu.

Mez pevnosti v tahu

Zvětšuje-li se napětí nad mez kluzu, zkušební těleso se přetrhne. Podle druhu materiálu se může vyskytnout několik pracovních křivek, které jsou v oblastech meze kluzu a pevnosti rozdílné. Podle toho může po překročení meze kluzu nastat rychlá ztráta pevnosti a přetržení, materiál se může dloužit apod. [32]

5.4 Hodnocení exfoliace

K porozumění jevů na rozhraní polymer/jíl nestačí pouhé sledování vlastností. Je nezbytné najít metody umožňující popis tohoto jevu z kvantitativního hlediska.

Polymerní nanokompozity s exfoliovanou strukturou nanoplňiva v polymerní matrici jsou nejlepším výsledkem přípravy. Takové nanokompozity vykazují největší zlepšení vlastností. Problém spočívá v tom, jak zhodnotit stupeň exfoliace. Všechna hodnocení vychází ze srovnání vlastností čistého materiálu s vlastnostmi připraveného nanokompozitu.

Nejčastější jsou hodnocení morfologie nanokompozitu v kombinaci s hodnocením reologických nebo mechanických vlastností. Bohužel, všechna tato data, zahrnující XRD, SEM nebo TEM měření nebo naměřené hodnoty mechanických vlastností či hodnocení reologie nám neumožňují kvantitativní vyjádření stupně exfoliace. Měření by měla být doplněna pozorováními přinášejícími kvantitativní popis nanokompozitního systému. Podle aplikace nanokompozitního materiálu se dají ještě zhodnotit vlastnosti jako jsou bariérové vlastnosti, odolnost hoření či strukturní stabilita.

Řečeno jednoduše, bylo by třeba najít hledisko pro jednotné hodnocení stavu delaminace či exfoliace, které by bylo obecně platné pro daný polymer a jeho morfologii. K tomu by mohly sloužit kombinace například tří konkrétních faktorů. Jeden by mohl pocházet z měření morfologie, další z měření NMR či RTG a tak dále. Problémem asi bude, že nebude možno najít takový parametr či souhrn parametrů, který by beze zbytku popisoval všechny nanokompozity bez ohledu na druh nanoplňiva či polymerní matrice.

6 CÍLE A NÁVAZNOST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Tato práce navazuje na diplomovou práci Jakuba Hniličky [19], která byla taktéž zaměřena na hledání možností matematického popisu vlivu nanoplňiva v polypropylenové matici. Výsledky výše zmíněného autora byly doplněny o nově naměřené hodnoty pro zajištění lepší vypovídací hodnoty sledovaných závislostí.

Práce si dává za cíl:

- Hodnocení možnosti použití daného typu nanoplňiva v PP matici
- Hodnocení vlivu podmínek míchání na dosaženou exfoliaci nanokompozitů a vlastnosti nanokompozitů
- Hodnocení vlivu koncentrace použitého nanoplňiva
- Hodnocení exfoliace plňiva v polymerní matici pomocí RTG
- Hodnocení mechanických vlastností připravených nanokompozitů pomocí DMA a tahové zkoušky
- Studium možností matematického popisu procesu kompondace a výsledných vlastností

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Použité materiály

Polymerní matrice

Pro přípravu nanokompozitů byl zvolen polypropylen jako reprezentativní termoplastický materiál matrice pro svoji nízkou cenu, snadnou zpracovatelnost a zavedenost v přípravě nanokompozitů. Byl použit polypropylen Mosten GB 003 od firmy Chemopetrol Litvínov, a.s. Je to homopolymer se střední distribucí molekulových hmotností pro víceúčelové použití. Je vhodný pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů, motouzů, pro výrobu folií pro následné tvarování. Je vhodný též pro vstřikování technických dílů, hraček a sortimentu domácích potřeb.

Tab. 2: Typické hodnoty vlastností PP GB 003 [33]

Vlastnost	Jednotka	Typická hodnota	Zkušební metoda
Index toku taveniny (230/2,16)	g/10 min	3,2	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu	MPa	35	ISO 527
Celková tažnost	%	>100	ISO 527
Ohybový modul	MPa	1600	ISO178
Vrubová houževnatost Charpy 23°C	kJ/m ²	5	ISO 179
Vrubová houževnatost Charpy -20°C	kJ/m ²	-	ISO 179
Teplota měknutí dle Vicata	°C	158	ISO 306

Plnivo

Jako plnivo bylo použito komerčně vyráběné jílové plnivo (organicky upravený montmorillonit) DELLITE ® 72T a DELLITE ® 67G od firmy Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.

Tab. 3: Tabulka vlastností DELLITE 72T a DELLITE 67G [34, 35]

Vlastnost	DELLITE ® 72T	DELLITE ® 67G
Barva	Bílá	Bílá
Vlhkost (max.) [%]	3	3
Úbytek váhy po žíhání [%]	37 - 41	43 - 48
Velikost částice (suchý) [μm]	7 - 9	7 - 9
Velikost částice po rozptýlení [nm]	1 x 500	1 x 500
Modifikátor	Ditallowdimethylammonium Ion	Ditallowdimethylammonium Ion
Měrná hmotnost [g/cm^3]	1,7	1,7
Objemová hmotnost [g/cm^3]	0,45	0,45

Kompatibilizátor

Pro zlepšení mísitelnosti jednotlivých složek byl přidán maleinizovaný polypropylen (PPMa) EXXELOR PO 1015, KO 1909201 1 3.

7.2 Příprava vzorků

Míchání směsí

Pro míchání směsí byl použit laboratorní hnětič Brabender Plasti-Corder PL 2000. Hlavní funkční částí stroje byla dvě pracovní hnětadla, která otáčením homogenizovala materiál. Hnětadla byla umístěna v hnětací komoře, která byla vyhřívána topnými pásy. Homogenizovaná směs byla z hnětací komory vybírána mosaznou špachtlí a po vychladnutí drcena na drticím zařízení.

Směsi byly připraveny při různých podmínkách. Jako proměnné veličiny byly zvoleny otáčky hnětiče a míchací čas. Směsi byly míchány při 50 a 70 ot/min v čase 40 a 60 minut, čímž byla rozšířena řada výsledků výše zmíněného autora [19], který ve své práci připravil vzorky míchané při 40, 60 a 80 ot/min v čase 10, 20, 30 minut. Cílem bylo dosáhnout v tavenině polymerní matrice rozdílné úrovně exfoliace jílových částic. Teplota hnětací komory byla nastavena na 220 °C.

Každá směs obsahovala polypropylen, příslušné nanoplivo (Dellite 72T nebo Dellite 67G) a maleinizovaný polypropylen. Byly připraveny směsi o 2, 4, 6 a 10 hm. % nanopliva. Složení směsí a navážky jednotlivých komponent jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.

Tab. 4: Složení a navážka směsí

	Složení směsi	Navážka [g]
1	PP + PPMa + 2 hm. % Dellite 72T	40 + 4 + 0,8
2	PP + PPMa + 4 hm. % Dellite 72T	40 + 4 + 1,6
3	PP + PPMa + 6 hm. % Dellite 72T	40 + 4 + 2,4
4	PP + PPMa + 10 hm. % Dellite 72T	40 + 4 + 4
5	PP + PPMa + 2 hm. % Dellite 67G	40 + 4 + 0,8
6	PP + PPMa + 4 hm. % Dellite 67G	40 + 4 + 1,6
7	PP + PPMa + 6 hm. % Dellite 67G	40 + 4 + 2,4
8	PP + PPMa + 10 hm. % Dellite 67G	40 + 4 + 4

Lisování destiček

Z připravených směsí byly vylisovány destičky za účelem přípravy tělísek pro další měření. Lisování probíhalo na ručním lisu a chlazení vylisovaných destiček na lisu hydraulickým. Při lisování byl použit kovový rámeček o rozměrech 12,5 x 12,5 cm a tloušťce 1 mm a dvě kovové desky. Podmínky lisování jsou uvedeny v tabulce Tab. 5.

Tab. 5: Podmínky lisování

	Čas [min]	Teplota [°C]
Lisování	2	220
Chlazení	7	20 - 60

Vysekávání tělísek

Z vylisovaných destiček byla na vysekávacím stroji vyseknuta zkušební tělíska pro tahovou zkoušku ve tvaru oboustranných lopatek (Obr. 11). Pro každou směs bylo zhotoveno 10 zkušebních vzorků. Ze zbytků destiček se připravily vzorky pro měření DMA a RTG analýzy.



Obr. 12: Oboustranná lopatka

7.3 Použité metody charakterizace vzorků

7.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na FT UTB Zlín na difraktometru URD 6. RTG hodnocení námi připravených polymerních nanokompozitů bylo naměřeno v reflexním módu v rozmezí od 3 do 30° 2 θ s krokem 0,05 s a výdrží 5 s.

Výsledné hodnoty měření jsou graficky znázorněny a popsány v kapitole 8.1.

7.3.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza byla prováděna na přístroji DMA DX04T (R. M. I., ČR – FT UTB). Stejně jako pro tahové zkoušky byly vzorky připraveny z vylisovaných destiček. Analýza DMA byla prováděna při 30 °C.

Hodnoty naměřených veličin jsou uvedeny v příloze. Grafická znázornění výsledků jsou uvedena v kapitole 8.2.

7.3.3 Tahová zkouška

Připravené vzorky polymerních směsí byly testovány na trhacím stroji ZWICK na FT UTB Zlín a to v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3. Zkoušky probíhaly za pokojové teploty. Zkušebními vzorky byly oboustranné lopatky, které byly vysekány z vylisovaných destiček. Rychlost posuvu čelistí byla nastavena na hodnotu 50 mm/min a počáteční vzdálenost čelistí byla 60 mm. Zkouška byla prováděna až do přetržení zkušebního tělíska. Pro každou směs bylo provedeno 10 měření. Hodnotily se zde tyto vlastnosti: tahový modul, pevnost v tahu, mez kluzu a tažnost.

Aritmetické průměry naměřených veličin byly sestaveny do tabulek, které jsou uvedeny v příloze. Grafické znázornění bylo provedeno u tahového modulu, meze kluzu a pevnosti v tahu pro všechny koncentrační řady (viz kapitola 8.3).

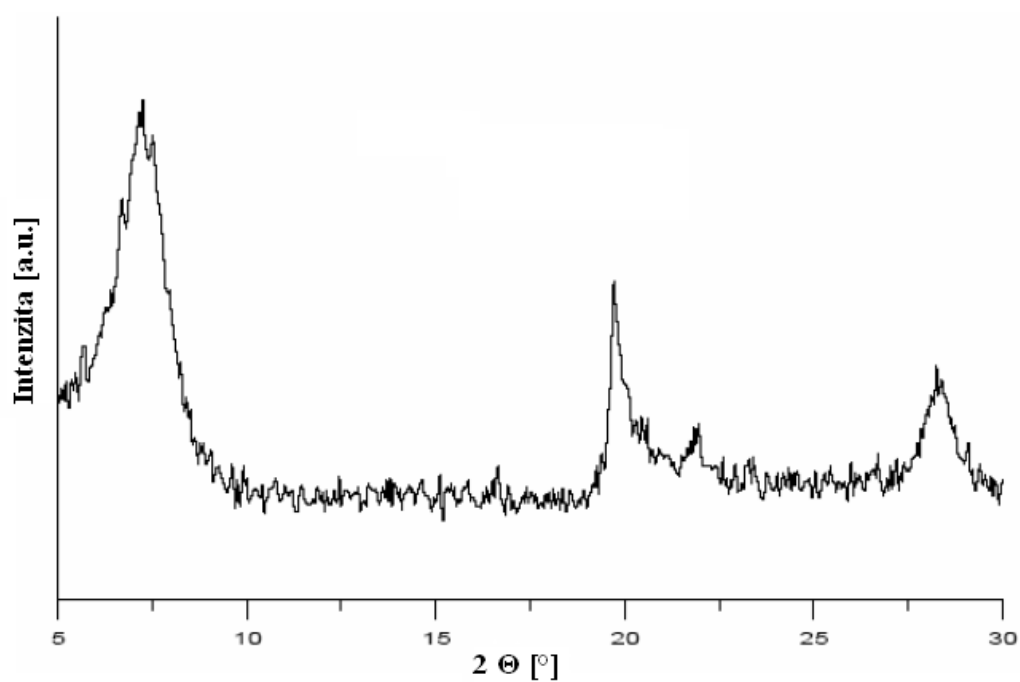
8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na hnětacím stroji byly při různých míchacích podmínkách připraveny směsi nanokompozitů s polypropylenovou maticí a jílovým plnivem v množství 2, 4, 6 a 10 hm. %. Tyto materiály byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, tahové zkoušce a dynamické mechanické analýze.

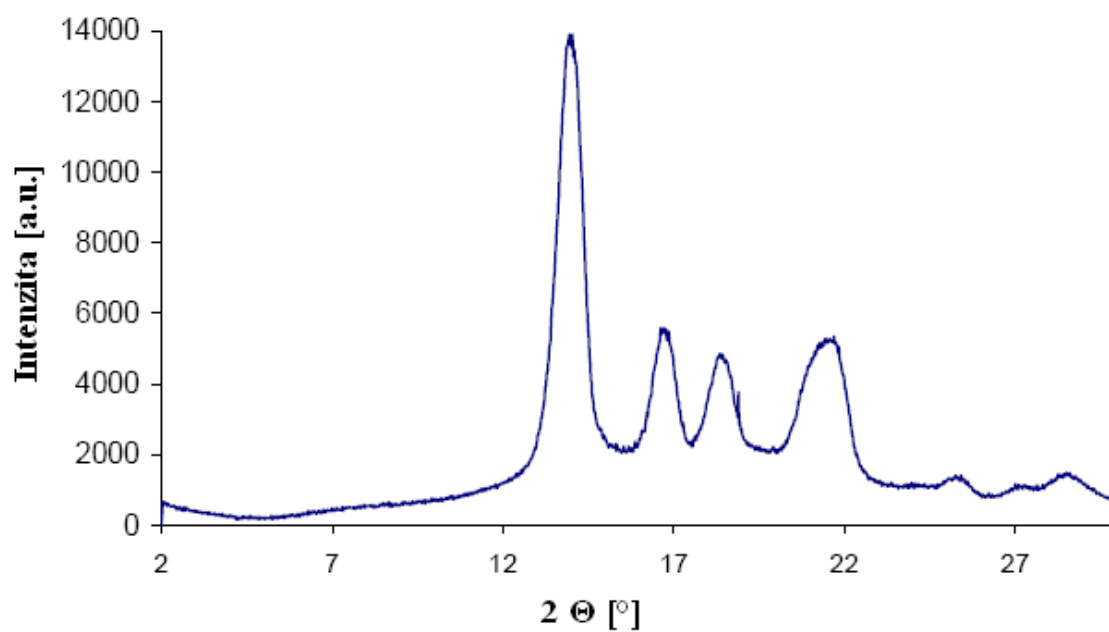
Cílem této práce bylo pokusit se nalézt hodnocení stavu interkalace/exfoliace za pomoci proměnných míchacích podmínek a ohodnotit její vliv na mechanické vlastnosti dostupnými metodami.

8.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza nám podává nepřímé informace o morfologii námi připravených nanokompozitů. Měření XRD analýzy proběhlo v rozmezí 2Θ od 3° do 30° . Pro lepší vypovídací hodnotu těchto měření by bylo žádoucí měřit od alespoň 1° , ale to bohužel nastavení použitého přístroje nedovoluje. V grafech jsou zaznamenány výsledky měření v oblasti 2Θ od 3° do $12,5^\circ$, což je oblast, která nás zajímá z hlediska hodnocení dispergace nanoplniva v polymerní maticí. Na níže uvedených grafech jsou RTG záznamy čistého montmorillonitu (Obr. 13) a čistého PP (Obr. 14). U RTG záznamu čistého MMT je možno vidět charakteristický pík v oblasti okolo 7° . Nepřítomnost tohoto maxima u hotových nanokompozitů indikuje vysoký stupeň dispergace elementárních lamel v polymerní maticí.

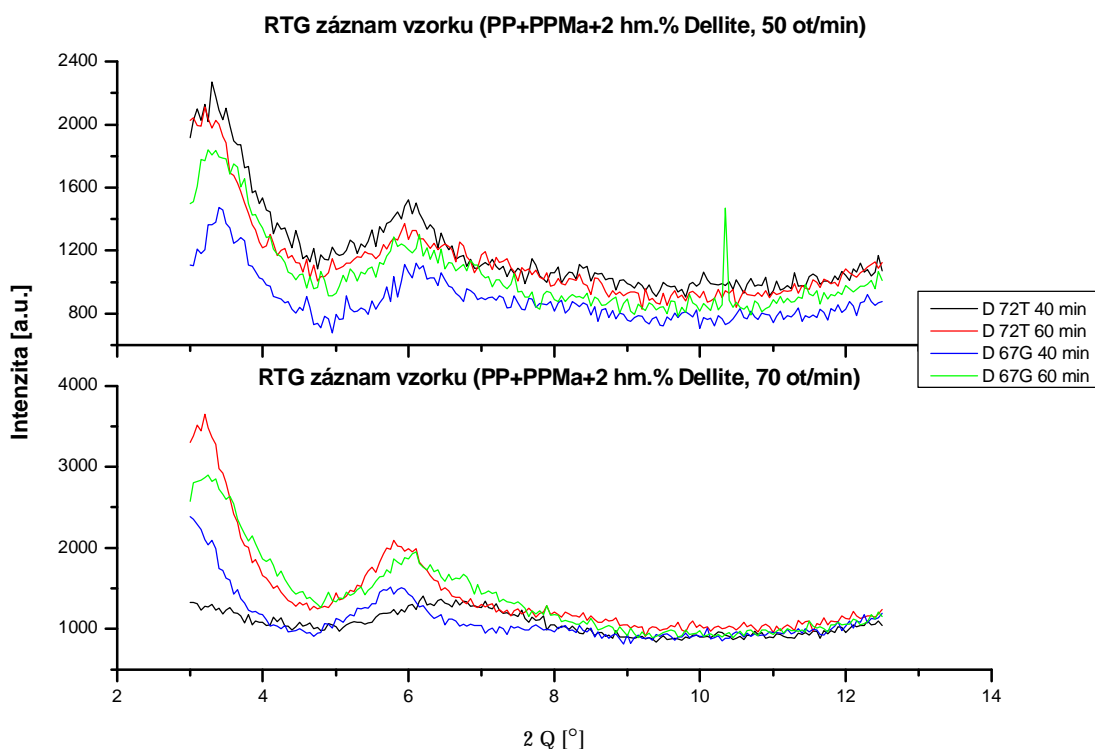


Obr. 13: RTG záznam čistého MMT (Cloisite Na⁺)



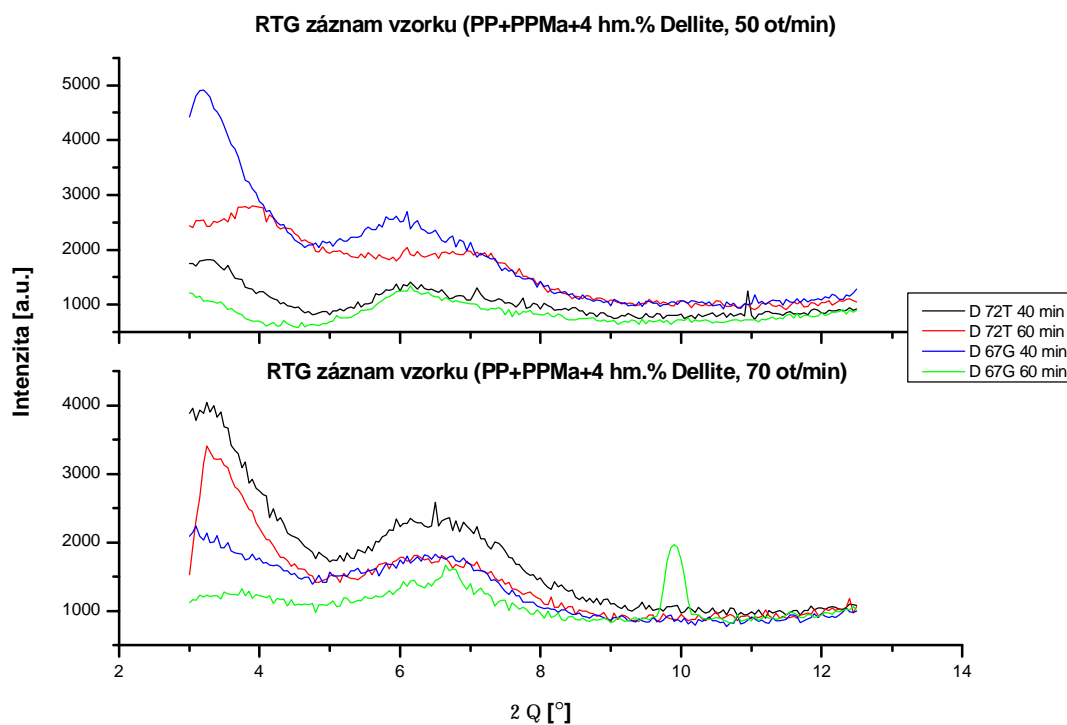
Obr. 14: RTG záznam čistého PP

Naměřené výsledky XRD byly shrnuty do grafů (Obr. 15 – Obr. 18).



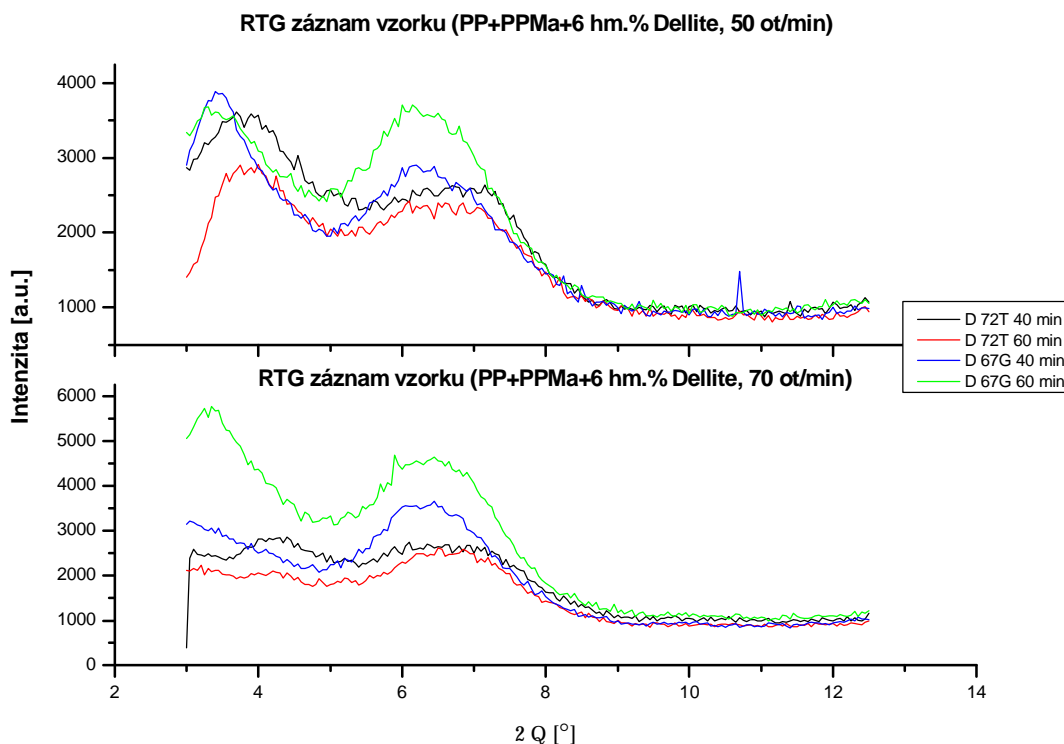
Obr. 15: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+2 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)

V případě záznamu měření pro vzorky PP/Dellite s 2% plniva můžeme vidět, že ani pro jeden vzorek nedošlo k úplné exfoliaci přidaného nanoplniva. Pokud budeme vycházet jen z RTG záznamů, nejlepší dispergace bylo dosaženo v případě vzorku s nanoplnivem 72T míchaného při rychlosti 70 ot/min a po dobu 40 min. Pro vzorky připravené nižší rychlostí míchání vyplývá, že doba míchání výsledek exfoliace neovlivnila, křivky jsou téměř totožné.



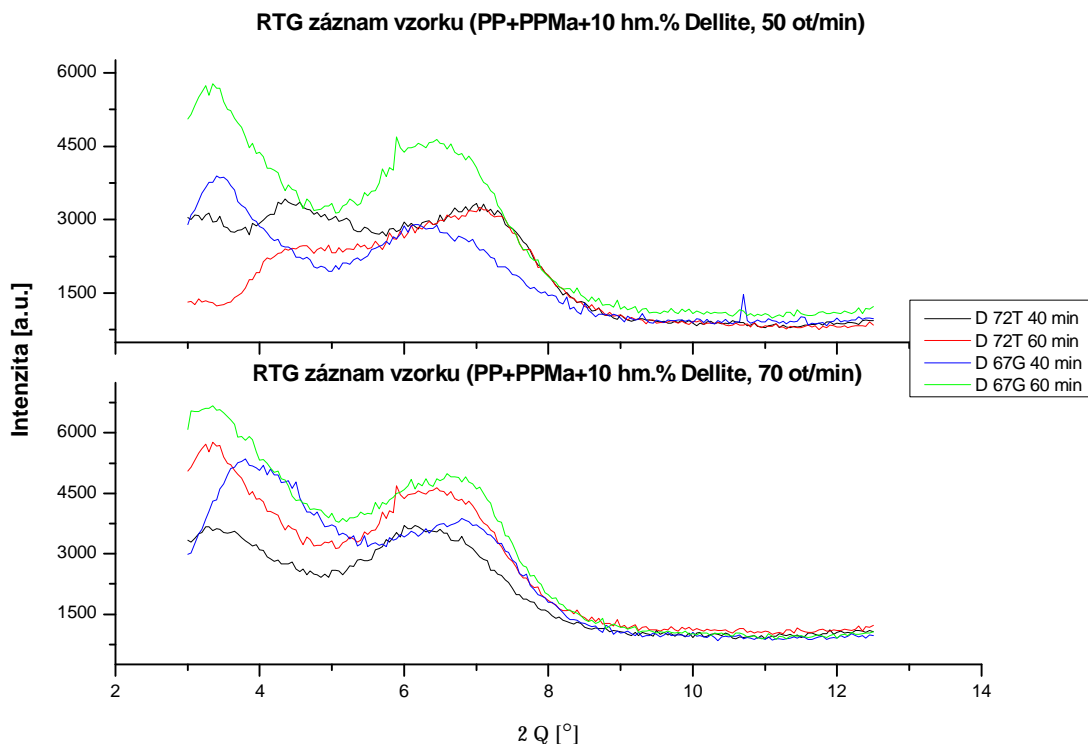
Obr. 16: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+4 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)

U záznamů rentgenového měření vzorků s koncentrací plniva 4 hm.% lze z naměřených křivek vyčíst, že zde došlo k ještě menší exfoliaci než u vzorků s koncentrací 2 hm. %. Také při hodnocení maxim příslušející MMT částicím vidíme, že je zde úroveň exfoliace podobná pro všechny vzorky, tedy výsledek nebyl ovlivněn ani otáčkami, ani dobou míchání. Nejlepší dispergace bylo dosaženo u vzorků D 67G 50 ot/min 60 min a D 72T 50 ot/min 40 min.



Obr. 17: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+6 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)

Podobně jako v případě vzorků se 4 % Dellite se projevily výsledky RTG naměřené pro vzorky s koncentrací 6 hm %. Také zde maxima příslušející nanoplňivu nevymizela a jsou jasně čitelná. Tedy ani tady nedošlo k úplné exfoliaci plniva. A také zde nelze vysledovat nějaký rozdíl v souvislosti s rozdílnými podmínkami přípravy. Z grafu (Obr. 17) můžeme také vidět, že plnivo D 72T vykazuje lepší výsledek rozpadu aglomerátů MMT než plnivo D 67G, což by mohlo indikovat, že D 72T je vhodnější pro polypropylenovou matici.



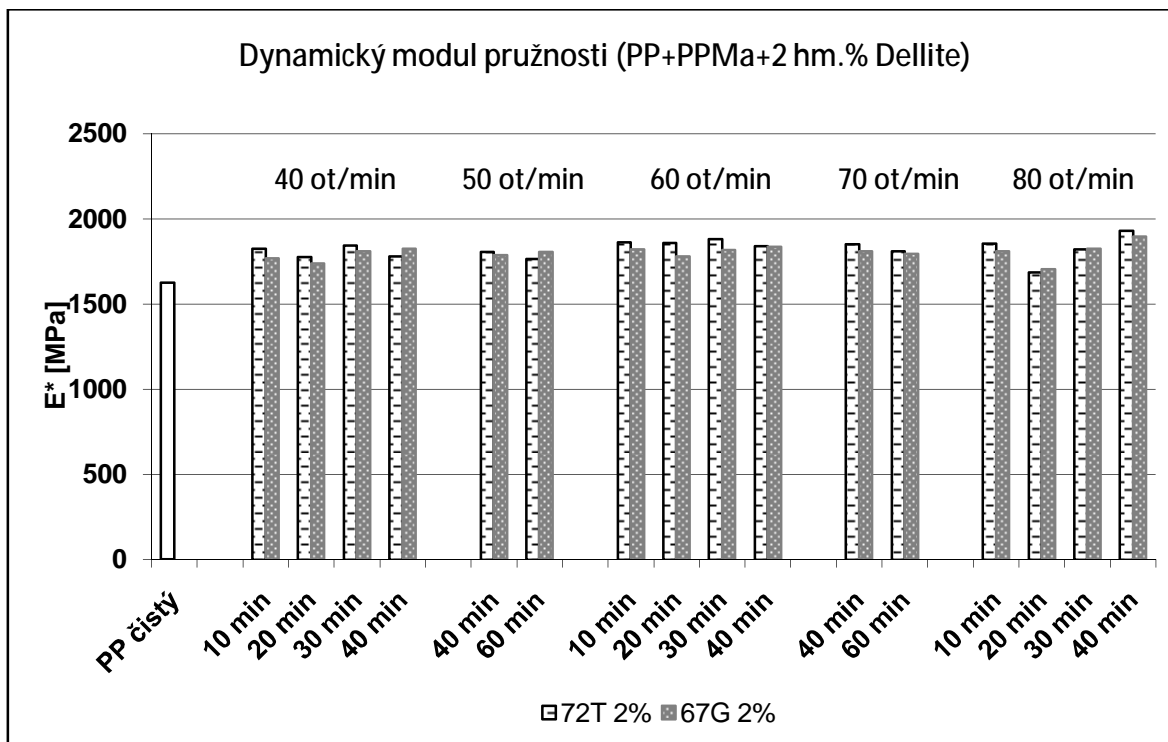
Obr. 18: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+10 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)

Totéž, co platí pro výsledky měření vzorků s koncentracemi nanoplňiva 4 a 6 hm. %, platí také pro poslední hodnocenou koncentraci, tedy 10 hm. % (viz Obr. 18).

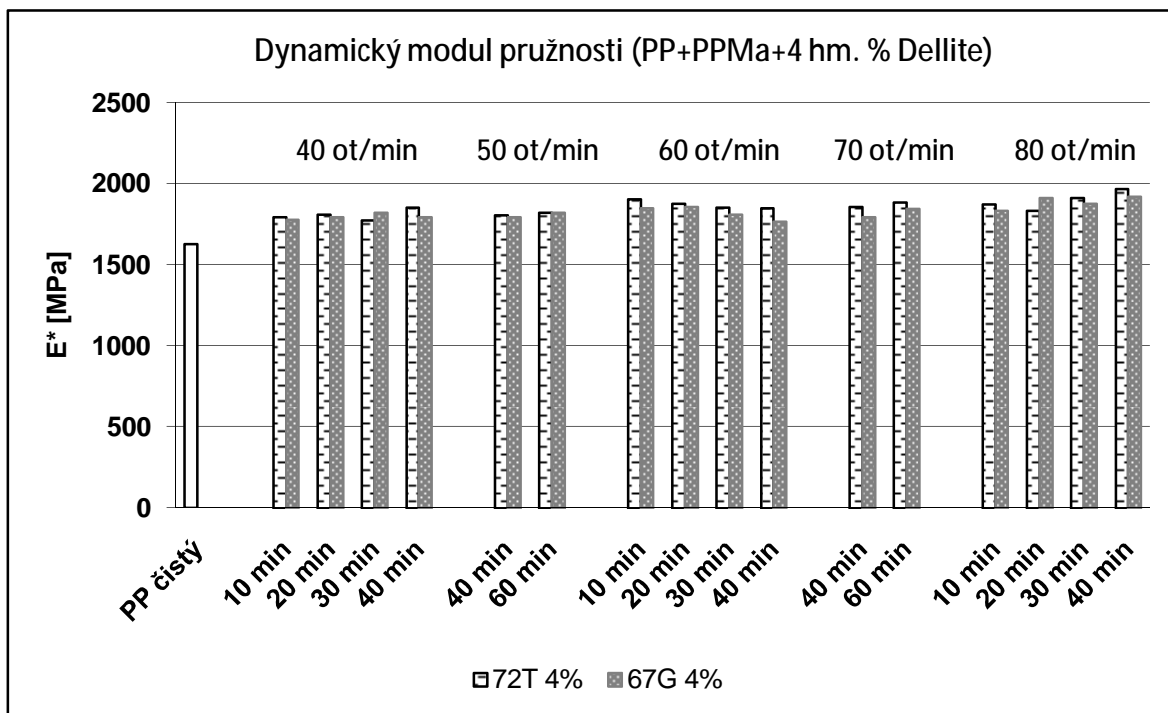
Souhrnem, na výše uvedených grafech (Obr. 15 – Obr. 18) jsou zaznamenána RTG spektra směsí PP s plnivem, které byly připraveny za rozdílných podmínek (otáčky, čas) a s odlišnou koncentrací nanoplňiva v polymerní matrici (2, 4, 6 a 10 hm.%). V oblasti okolo 7° se vyskytují píky, které indikují přítomnost nerozdispergovaného MMT. Jak se dalo předpokládat, s rostoucí koncentrací plniva v PP roste i intenzita maxima. Pro potvrzení získané představy o morfologii připravených vzorků vycházejících z RTG, by bylo třeba doplnit tato měření ještě o pozorování z některé mikroskopické techniky, nejlépe z transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Bohužel, výsledky z této metody se nám nepodařilo naměřit z důvodu špatné dostupnosti zařízení.

8.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

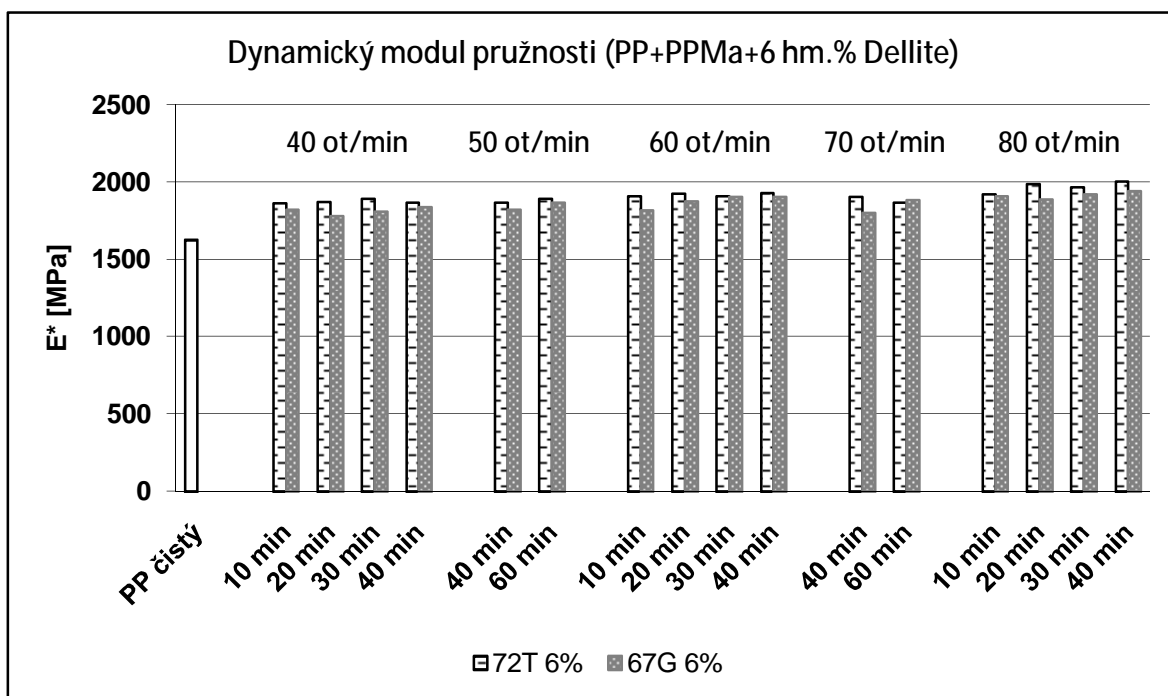
Cílem měření bylo stanovení dynamického modulu pružnosti E^* a ztrátového faktoru $\tan \delta$. Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulkách Tab. 6 – Tab. 9 (viz příloha).



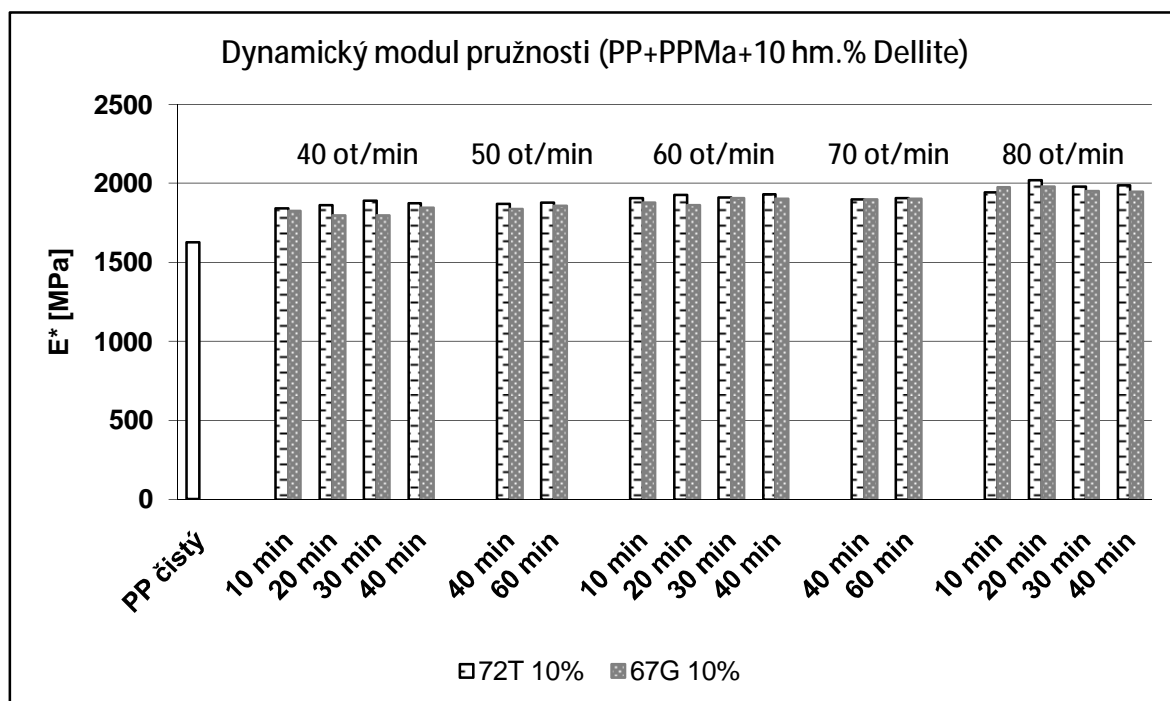
Obr. 19: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite



Obr. 20: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite



Obr. 21: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite



Obr. 22: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite

Na výše uvedených grafech (Obr. 19 – Obr. 22) je vidět srovnání dynamického modulu pružnosti mezi připravenými nanokompozity a čistým PP. Dále je sledován vliv podmínek kompondace a obsahu plniva v polypropylenové matici.

Z grafů je znát, že hodnota dynamického modulu pružnosti E^* byla přidavkem plniva zvýšena u všech vzorků v rozmezí od 7% - 12% . Největšího zlepšení oproti čistému PP (1625 MPa) dosáhl vzorek D 72T 6% - 80 ot/min 40 min (2005MPa).

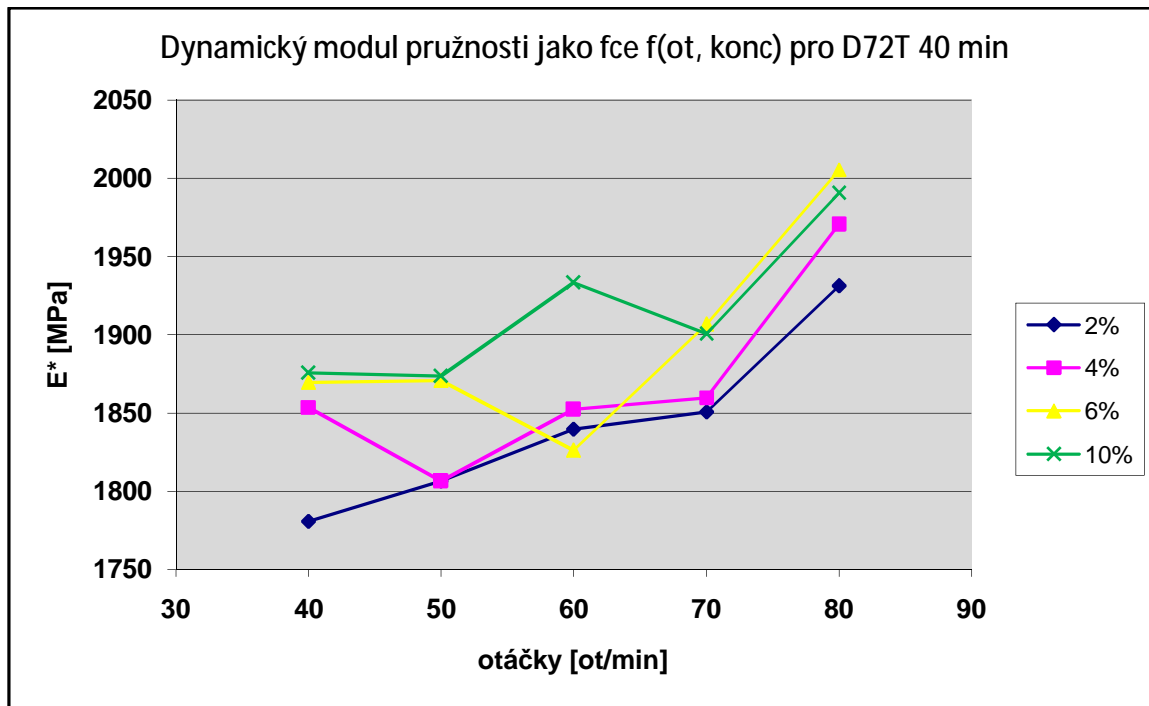
Při hodnocení výsledků se jako lepší varianta plniva jeví typ D72T, který téměř ve všech případech převýšil hodnoty plniva D 67G. Také je možno vysledovat, že se zvyšující koncentrací plnění se zvyšují i hodnoty dynamického modulu pružnosti.

Vliv proměnných míchacích podmínek (otáčky, čas) se nejvíce projevil u vzorků připravených při 80 ot/min, které vykazují nejvyšší naměřené hodnoty.

8.2.1 Vyjádření závislostí pomocí spojnicových grafů

Cílem této práce bylo mimo zhodnocení vlastností připravených nanokompozitů s komerčním plnivem také studium možností matematického popisu vlivu nanoplňiva v polypropylenové matici. Za tímto účelem byly z výsledků měření dynamické mechanické analýzy sestaveny spojnicové grafy. Hodnocená veličina, dynamický modul pružnosti,

byla zobrazena jako funkce dvou proměnných – otáček a koncentrace. Jako konstantní veličina byl zvolen čas.



Obr. 23: Graf dynamického modulu pružnosti vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min

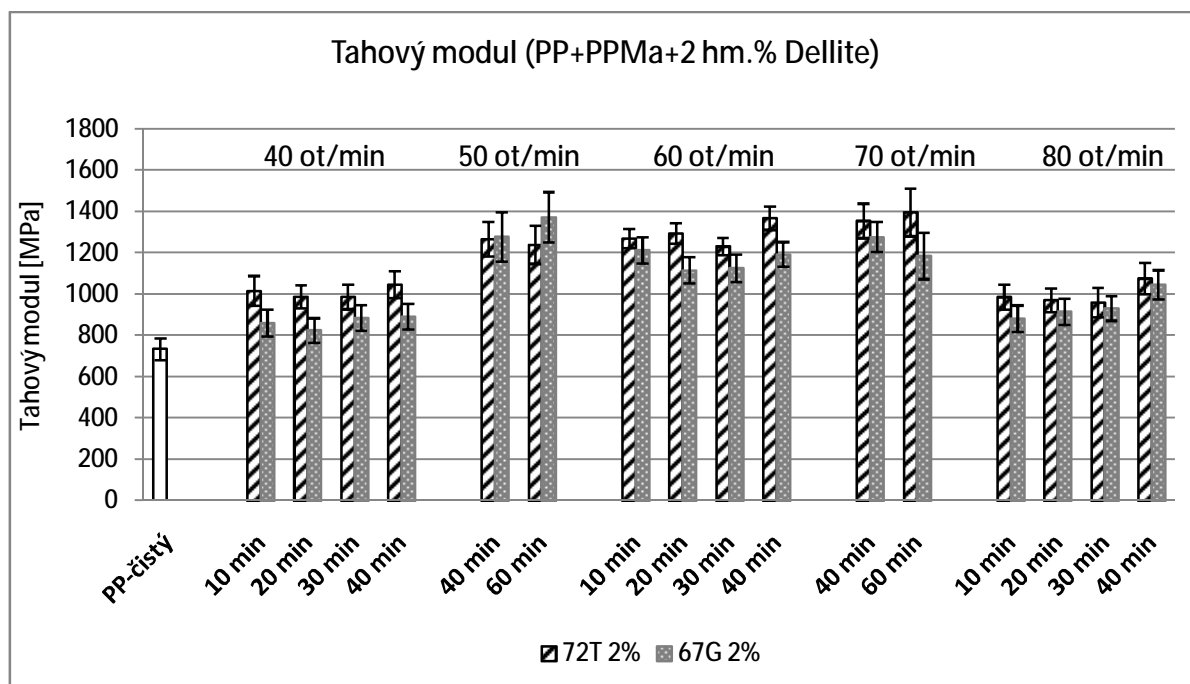
Při hodnocení lze říci, že v případě dynamického modulu pružnosti nelze z uvedeného grafu (Obr. 23) vyčíst žádný charakteristický trend, který by byl matematicky popsatelný.

8.3 Tahová zkouška

Výsledky měření tahových zkoušek byly sestaveny do sloupcových grafů. V každém grafu bylo provedeno srovnání jednotlivých zkoumaných vlastností (tahový modul, mez kluzu, pevnost v tahu) čistého PP a připravených nanokompozitů. Dále bylo srovnáno, jak se liší výsledky námi připravených vzorků v závislosti na podmínkách míchání (otáčky, čas) a také na použitém typu nanoplniva (Dellite 72T a 67G). Vyhodnocení bylo provedeno pro všechny čtyři koncentrační řady (2, 4, 6 a 10 hm. % nanoplniva). Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v příloze.

Výsledky pro 2 hm.% obsahu plniva v polypropylenové matici

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách Tab. 10 a Tab. 11 (viz příloha).



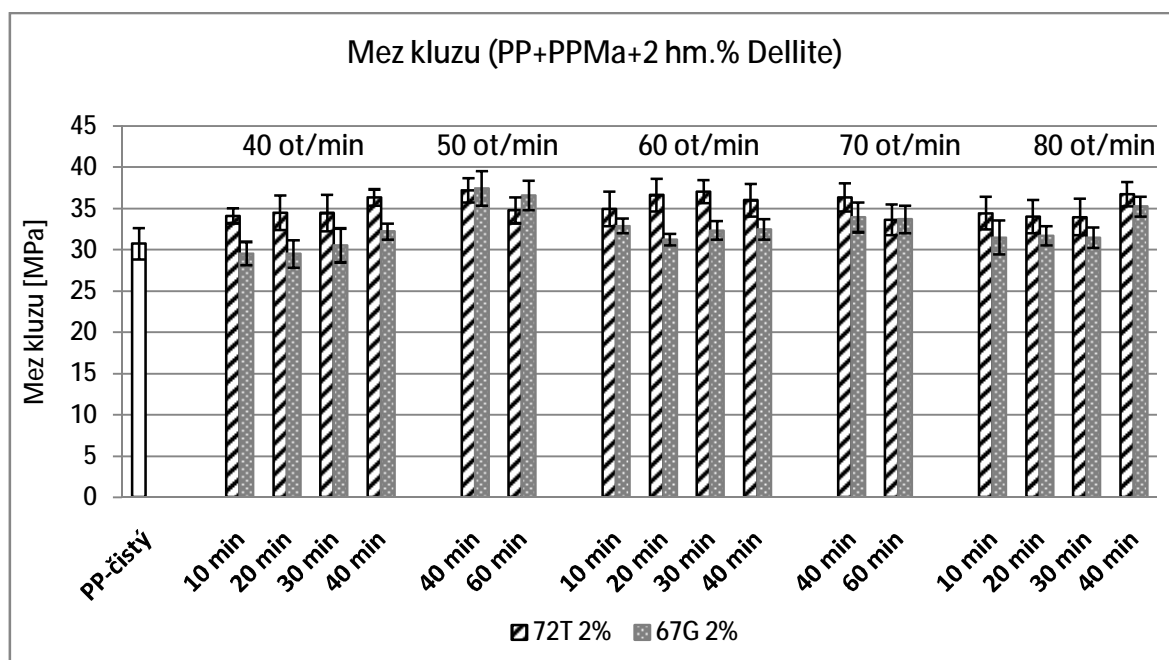
Obr. 24: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite

Jak je patrné z grafu popisujícího výsledky měření pro tahový modul (Obr. 24), projevilo se kladné vliv plniva (2 hm.% Dellite 72T a 67G – dále už jen D 72T, D 67G) na tuto veličinu. U všech vzorků došlo ke zlepšení vlastností vůči čistému PP. Nejvýraznější zvýšení tahového modulu bylo zaznamenáno u vzorku D 72T 2% - 70 ot/min 60 min (1397 MPa), došlo tedy ve srovnání s čistým PP (733 MPa) k téměř dvojnásobnému nárůstu.

Pokud srovnáme výsledky z hlediska použitého nanoplniva a vezmeme v úvahu hodnoty chyb měření (viz uvedené chybové úsečky), vidíme, že naměřené hodnoty jsou pro oba použité typy nanoplniv zhruba stejné, možná mírně vyšší pro D 72T.

Co se týče vlivu míchacích podmínek (otáčky, čas), největšího zlepšení tahového modulu bylo dosaženo u vzorků míchaných při rychlostech od 50 ot/min do 70 ot/min. Opět ale platí, že při zakomponování chyb měření do hodnocení výsledků jsou tyto rozdíly nepřilíš výrazné. Také rozdílná doba míchání nepřinesla výrazné rozdíly v konečných hodnotách.

Souhrnem, rychlost 50 ot/min a doba míchání 40 min jsou postačující podmínky pro zvýšení tahového modulu až o polovinu ve srovnání s neplněným PP.

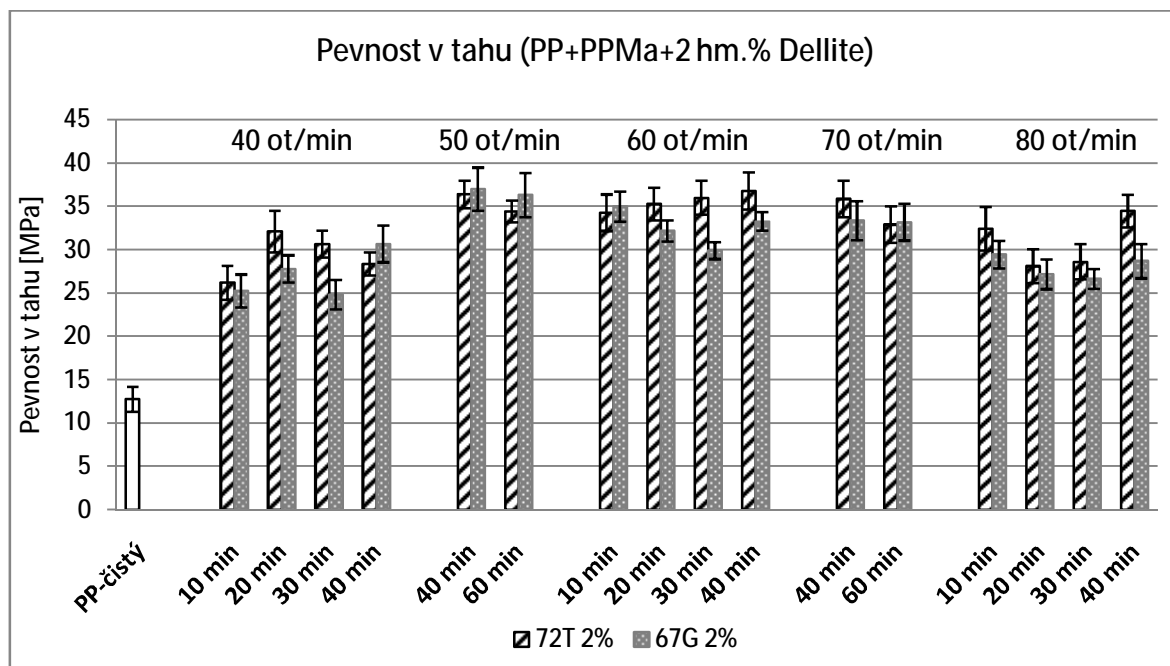


Obr. 25: Graf hodnot meze kluzu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite

V grafu hodnocení meze kluzu (Obr. 25) je možno vidět, že nedošlo k výraznému zlepšení vlastnosti, ba naopak v některých případech jsou výsledky plněných vzorků horší než u čistého PP. Největší zlepšení oproti čistému PP (30,77 MPa) bylo zaznamenáno u vzorku D 67G 2% - 50 ot/min 40 min (37,49 MPa), naopak nejhoršího výsledku dosáhl vzorek D 67G 2% - 40 ot/min 20 min (29,53 MPa).

Podobně jako u hodnocení tahového modulu v předchozím grafu, i zde dosáhly v průměru lepších výsledků směsi obsahující nanoplňivo D 72T.

Při srovnání celé řady je možno říct, že v případě hodnot meze kluzu podmínky přípravy vzorků, ať už rychlost míchání či doba, výsledky neovlivnily nebo jen velmi nepatrně.



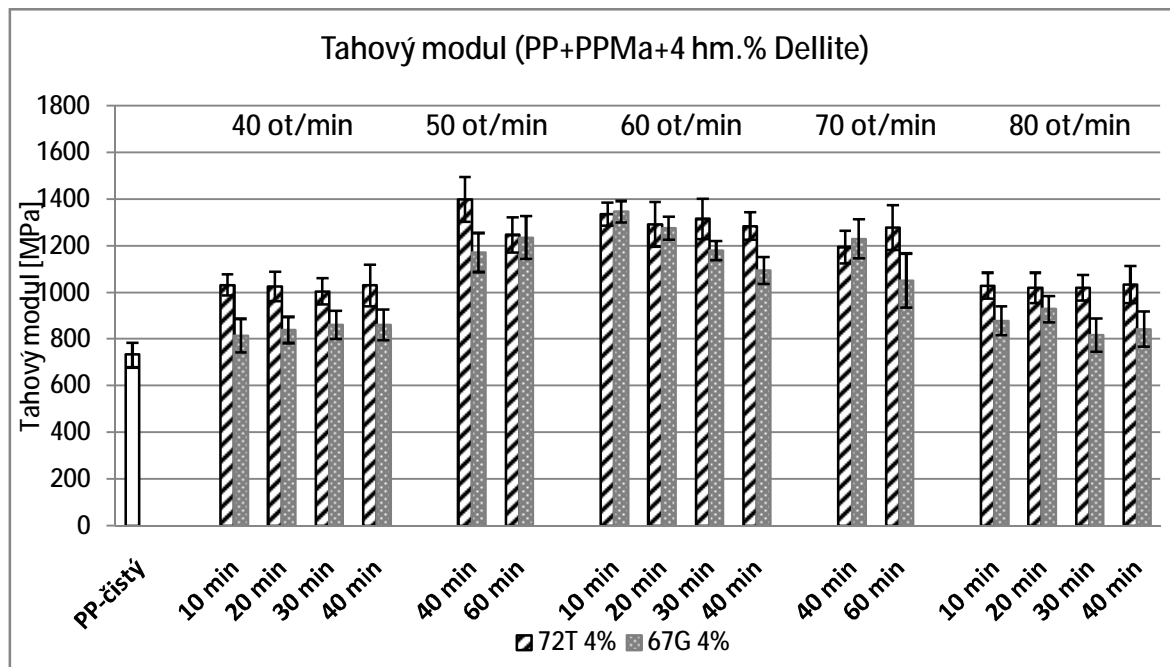
Obr. 26: Graf hodnot pevnosti v tahu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite

Vlivem zvoleného plniva v polypropylenové matrici došlo k velmi výraznému zlepšení pevnosti v tahu, jak je zřejmé z grafu hodnocení pevnosti v tahu (Obr. 26). U všech vzorků došlo minimálně ke dvojnásobnému zlepšení. Nejvýraznějšího rozdílu oproti čistému PP (12,72 MPa) dosáhl vzorek D 67G 2% - 50 ot/min 40 min (36,96 MPa), jehož hodnota pevnosti v tahu je bezmála trojnásobně větší. I tady lze použít shrnutí platné pro hodnocení tahového modulu, tedy že rychlost 50 ot/min a doba míchání 40 min jsou postačující podmínky pro zvýšení pevnosti v tahu ve srovnání s neplněným PP, zde téměř trojnásobně.

U většiny směsí se zlepšení pevnosti v tahu opět projevilo výrazněji u nanoplňiva D 72T.

Výsledky pro 4 hm.% obsahu plniva v polypropylenové matrici

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách Tab. 12 a Tab. 13 (viz příloha).



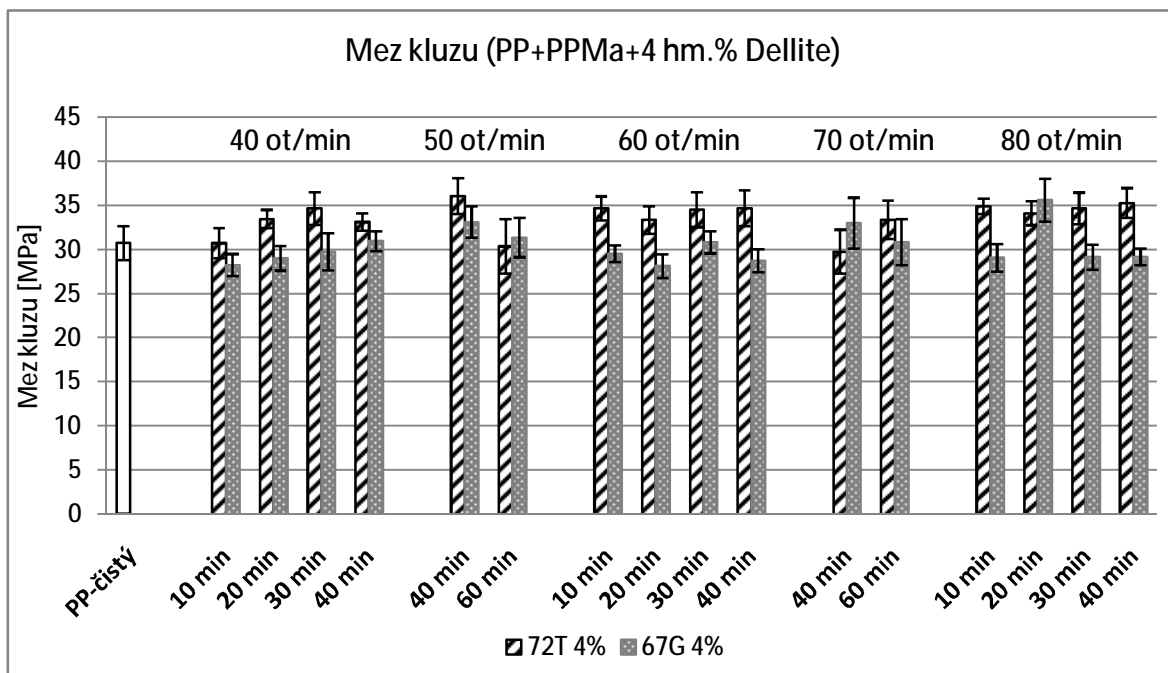
Obr. 27: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite

Pokud srovnáme grafy hodnot tahových modulů pro 2 hm.% a 4 hm.% obsahu plniva, zjistíme, že vyšší koncentrace plniva v PP nezpůsobila výraznější rozdíl ve výsledcích.

U všech vzorků plněných 4 hm.% nanoplňniva bylo opět dosaženo zlepšení tahového modulu. Největší zlepšení vykazuje vzorek D 72T 4% - 50 ot/min 40 min (1400MPa), což je o téměř 100% více než hodnota tahového modulu pro neplněnou matici (733MPa).

Jako lepší varianta plniva se opět prokázalo nanoplňnivo D 72T, stejně jako tomu bylo u předchozích hodnocení. Rozdíly ve výsledcích získaných pro jednotlivé typy nanoplňniv jsou u této koncentrace výraznější než v předchozím případě pro koncentraci 2 hm.%.

Pokud se zaměříme na vliv podmínek míchání, můžeme z grafu vyčíst, že směsi připravené při 50 ot/min, 60 ot/min a 70 ot/min dosáhly nejvyšších hodnot.

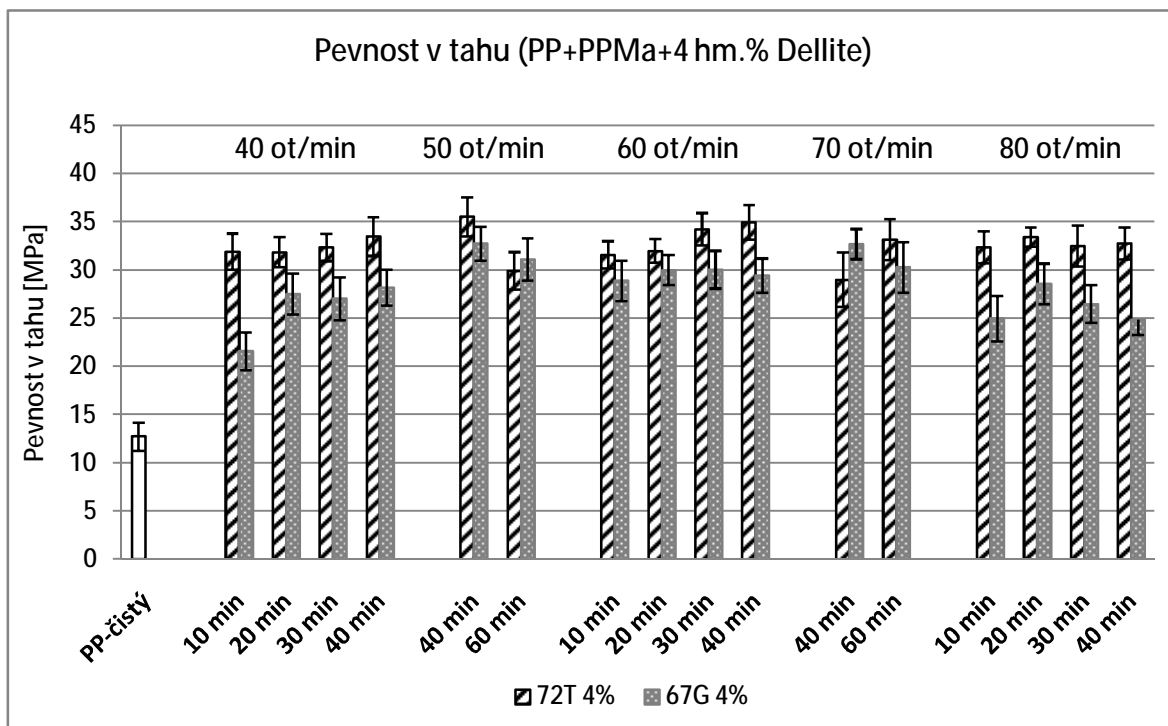


Obr. 28: Graf hodnot meze kluzu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite

Výsledky pro mez kluzu (Obr. 28) mají stejný průběh jako u nižší diskutované koncentrace nanoplňiva.

Ve srovnání výsledků připravených nanokompozitů s hodnotou meze kluzu čistého PP opět došlo u mnoha vzorků ke snížení hodnoty meze kluzu a to téměř u všech vzorků plněných nanoplňivem D 67G. Nejvyšší hodnota meze kluzu se projevila u vzorku D 72T 4% - 50 ot/min 40 min, avšak po zahrnutí chyb měření do hodnocení je vidět, že rozdíly nejsou významné.

I tady se neprojevil vliv ani rychlosti míchání, ani doby.



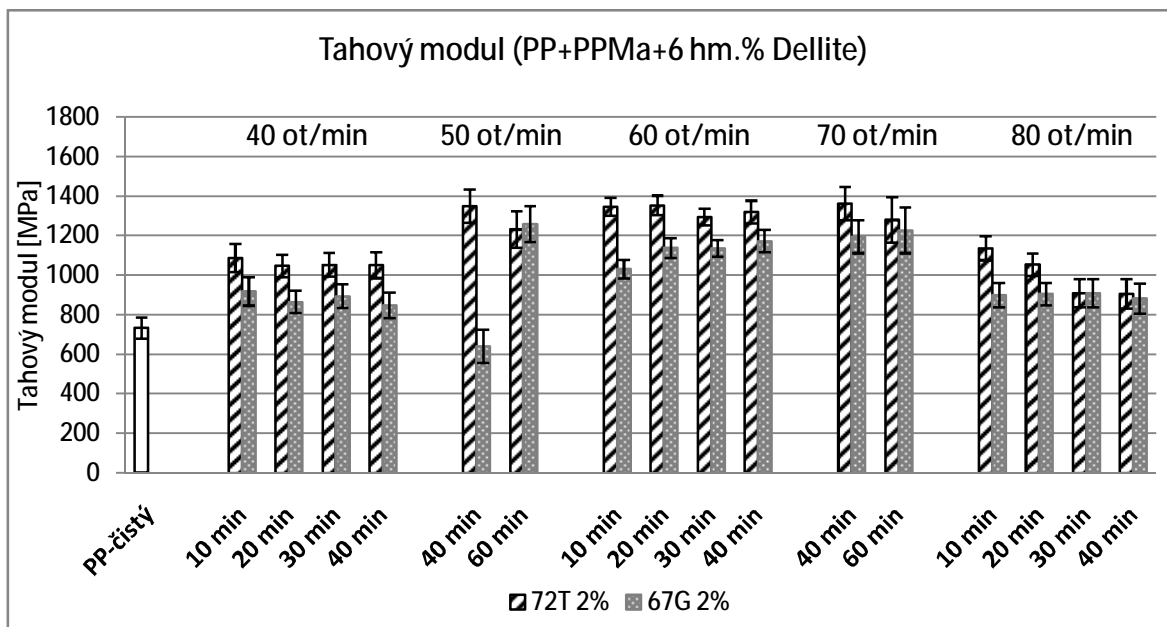
Obr. 29: Graf hodnot pevnosti v tahu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite

Jak se dalo předpokládat, pevnost v tahu u nanokompozitů s 4 hm.% plnění opět vykazuje velmi výrazné zlepšení oproti hodnotě pevnosti v tahu čistého PP. Stejně jako u většiny předešlých hodnocených vlastností, nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u směsi D 72T 4% - 50 ot/min 40 min (35,56 MPa) - tento výsledek vykazuje téměř trojnásobné zlepšení.

Pevnost v tahu u nanoplňiva D 72T nabývá vyšších hodnot než u D 67G a to v rozsahu od 5% do 45%, tedy v mnohem výraznějším rozmezí.

Výsledky pro 6 hm.% obsahu plniva v polypropylenové matici

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách Tab. 14 a Tab. 15 (viz příloha).

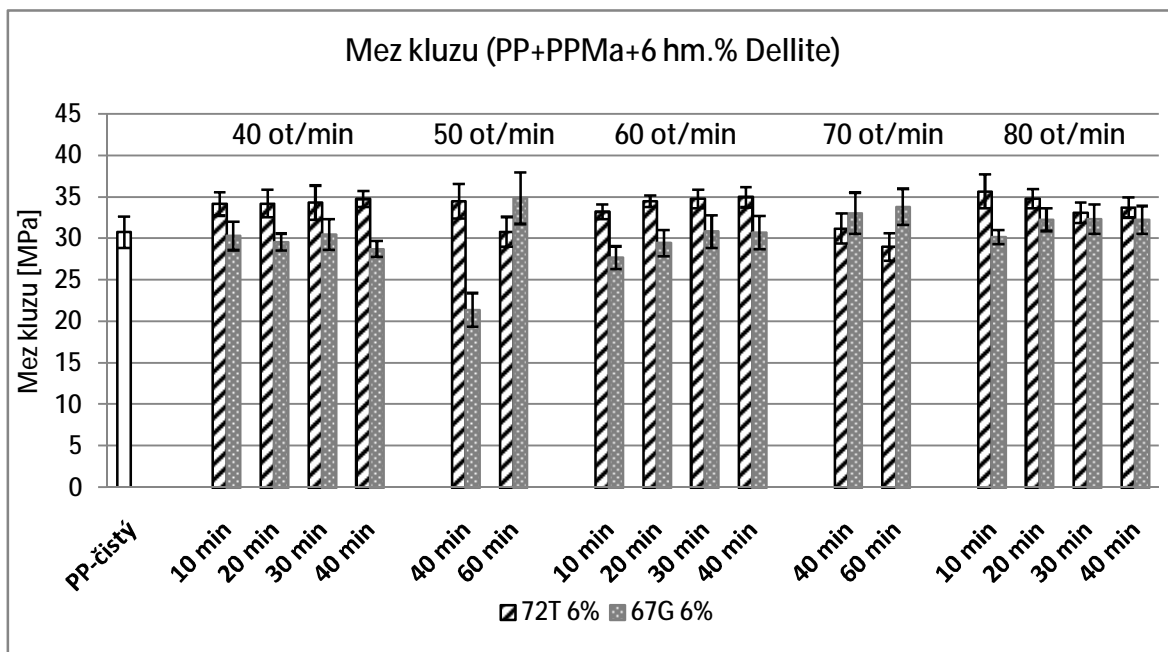


Obr. 30: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite

Z grafu závislosti tahového modulu na době míchání pro směsi plněné 6 hm.% nano-plniva (Obr. 30) je patrné, že výsledky pevnosti v tahu se zvyšujícím obsahem plniva ne-nabývají výraznějších rozdílů. Dokonce vzorek D 67G 6% - 50 ot/min 40 min (641 MPa) vykazuje snížení modulu ve srovnání s neplněnou maticí (733 MPa) zhruba o 13 %.

Stejně jako u všech předešlých hodnocení je i zde zachován trend ve smyslu dosažení lepších výsledků u nanopliva D 72T.

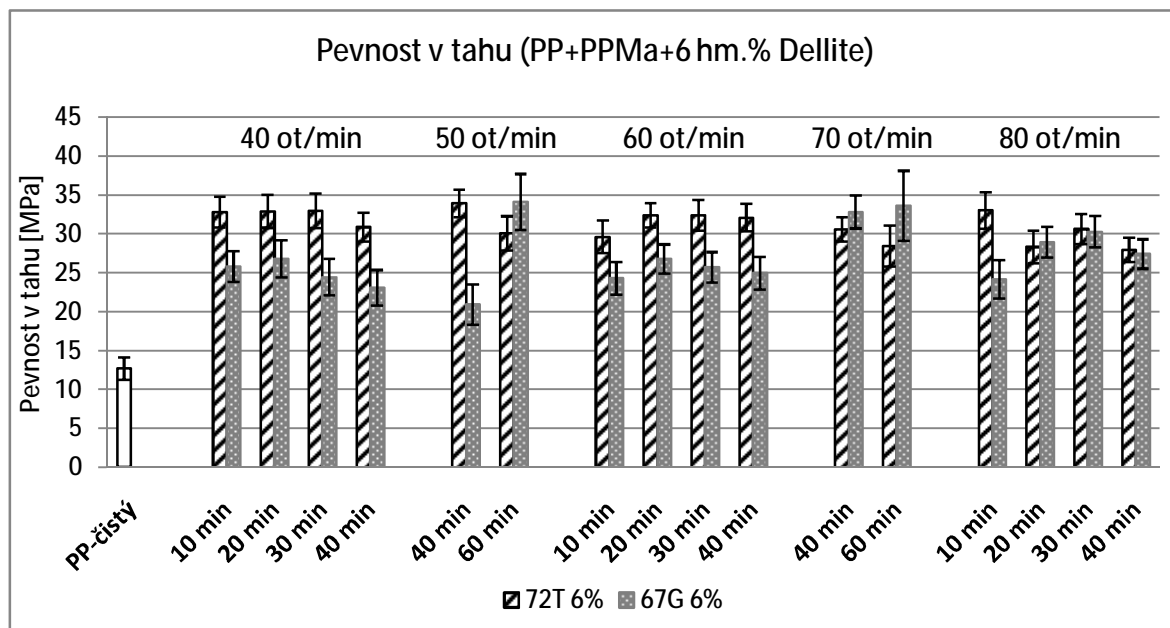
Směsi míchané při 50 ot/min, 60 ot/min a 70 ot/min opět výrazněji převyšují výsledky ostatních vzorků.



Obr. 31: Graf meze kluzu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite

Z grafu (Obr. 31) plyne, že u několika směsí došlo ke snížení hodnoty meze kluzu ve srovnání s čistým PP. Nejhoršího výsledku bylo dosaženo, stejně jako u hodnocení tahového modulu (Obr. 30), u nanokompozitu D 67G 6% - 50 ot/min 40 min (21,42 MPa). Naopak nejvyšší zlepšení bylo zaznamenáno u vzorku D 72T 6% - 80 ot/min 10 min (35,69 MPa), což činí zhruba 15% nárůst oproti neplněnému PP.

Vliv podmínek při míchání směsí je u hodnocení meze kluzu také v tomto případě nevýznamný.



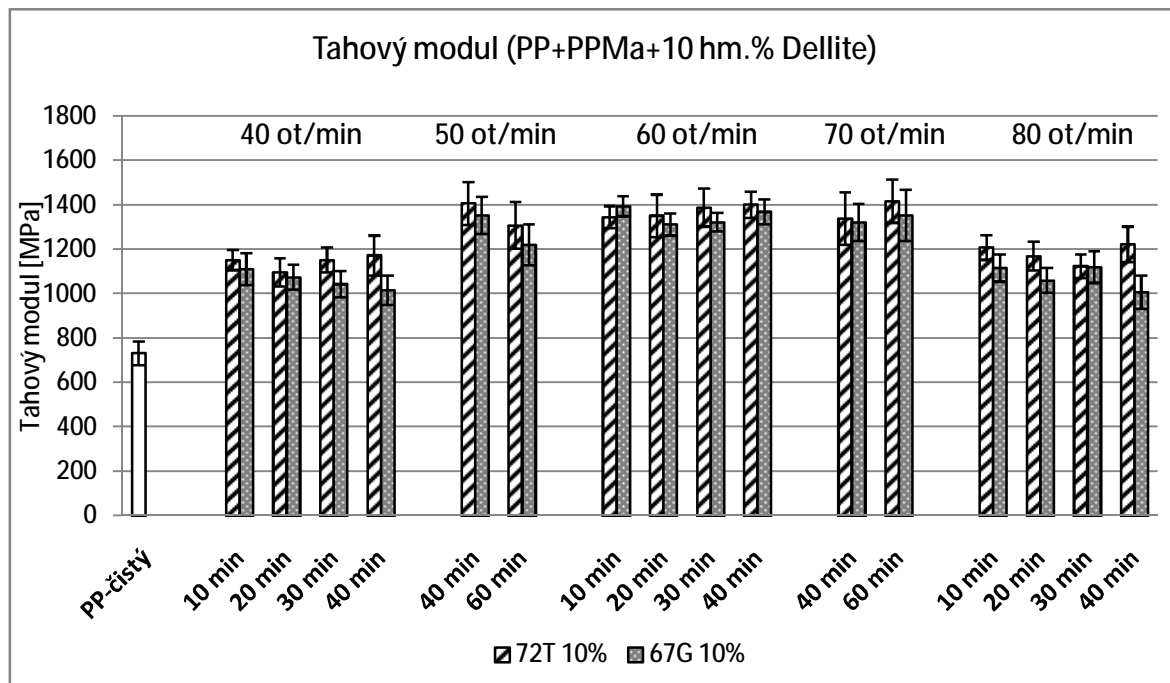
Obr. 32: Graf pevnosti v tahu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite

Stejně jako u výše uvedených výsledků pevnosti v tahu došlo u plnění 6 hm.% k velmi výraznému zlepšení této vlastnosti. Podobně jako u hodnocení modulu a meze kluzu směsí obsahujících 6 hm.% plniva se výsledek vzorku D 67G 6% - 50 ot/min 40 min jeví jako nejhorší. Tento fakt mohl být způsoben horším rozdispergováním nanoplňiva v polymerní matici, což výrazně snížilo všechny výsledky zkoumaných vlastností.

V případě této koncentrace je rozdíl mezi vzorky míchanými při 50, 60 a 70 ot/min menší, než u předchozích dvou diskutovaných nižších koncentracích.

Výsledky pro 10 hm.% obsahu plniva v polypropylenové matrici

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách Tab. 16 a Tab. 17 (viz příloha).

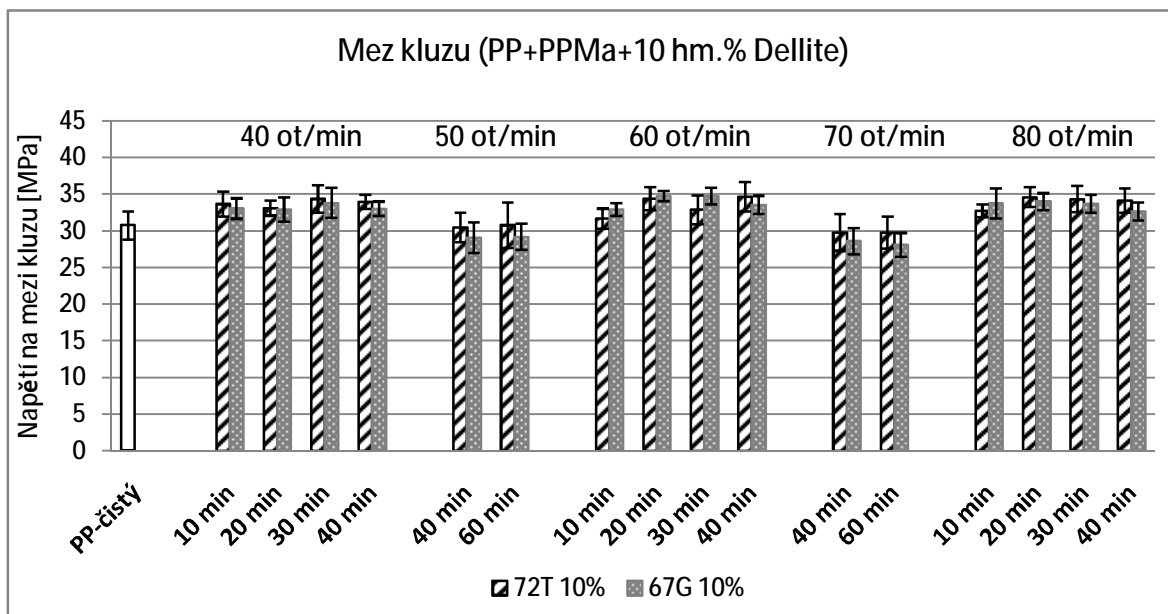


Obr. 33: Graf tahového modulu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite

Při koncentraci plniva 10 hm.% bylo zaznamenáno nejvyšší zlepšení modulu oproti nižším koncentracím plnění. Nejvyšší hodnoty vůbec, bylo dosaženo u vzorku D 72 T – 70 ot/min 60 min (1418 MPa) a tento výsledek znamená zlepšení více než o 90%.

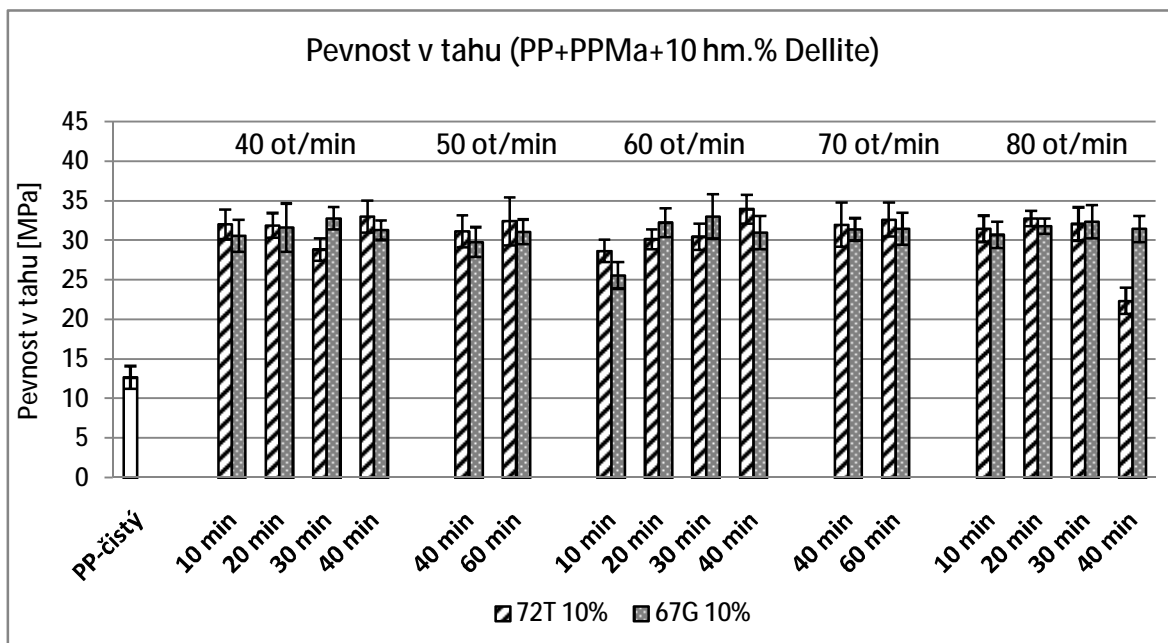
Celkově lepších výsledků tahového modulu bylo opět dosaženo u typu plniva D 72T.

Jak lze vyčíst z grafu, vzorky míchané při 50, 60 a 70 ot/min opět výrazněji převyšují získané hodnoty ostatních směsí.



Obr. 34: Graf meze kluzu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite

Z grafu (Obr. 34) lze vyčíst, že hodnoty meze kluzu jsou pro oba dva typy plniv poměrně vyrovnané, stejně jako u předchozích koncentrací. Nejvyššího napětí na mezi kluzu dosáhla směs D 67G 10% - 60ot/min 20min (34,80 MPa). Ve srovnání s hodnotou čistého PP (30,77 MPa) je to o 13% více. U směsí plněných 10 hm.% D 67G došlo k poměrnému zvýšení (zhruba o 5%) hodnot meze kluzu oproti předchozím koncentracím.

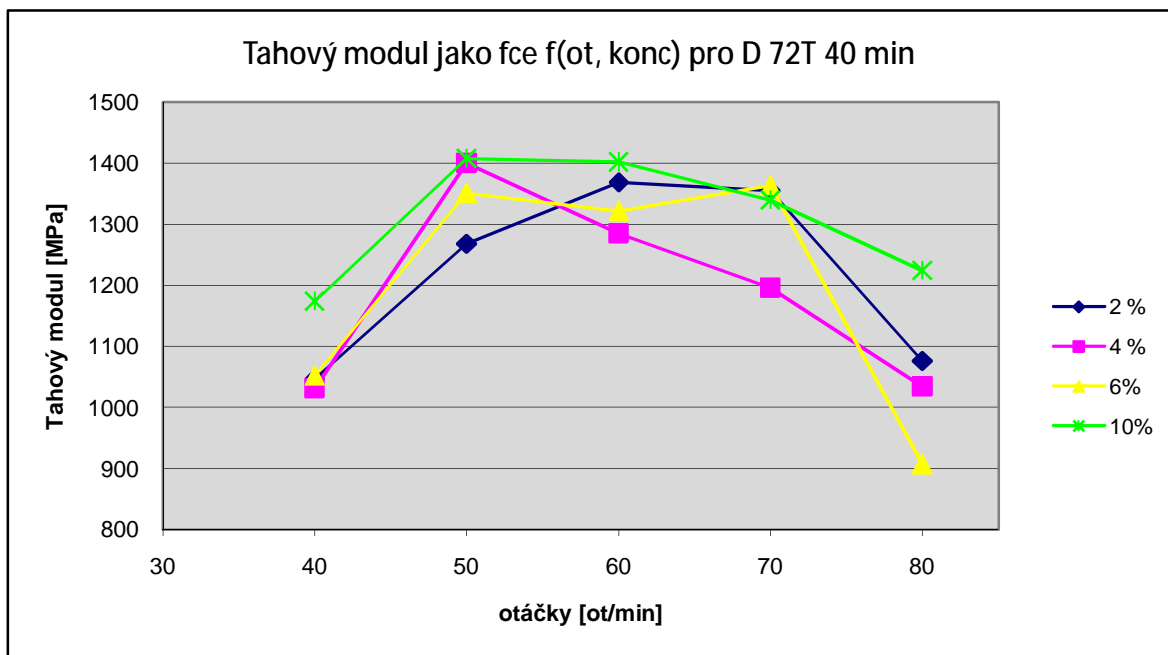


Obr. 35: Graf pevnosti v tahu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite

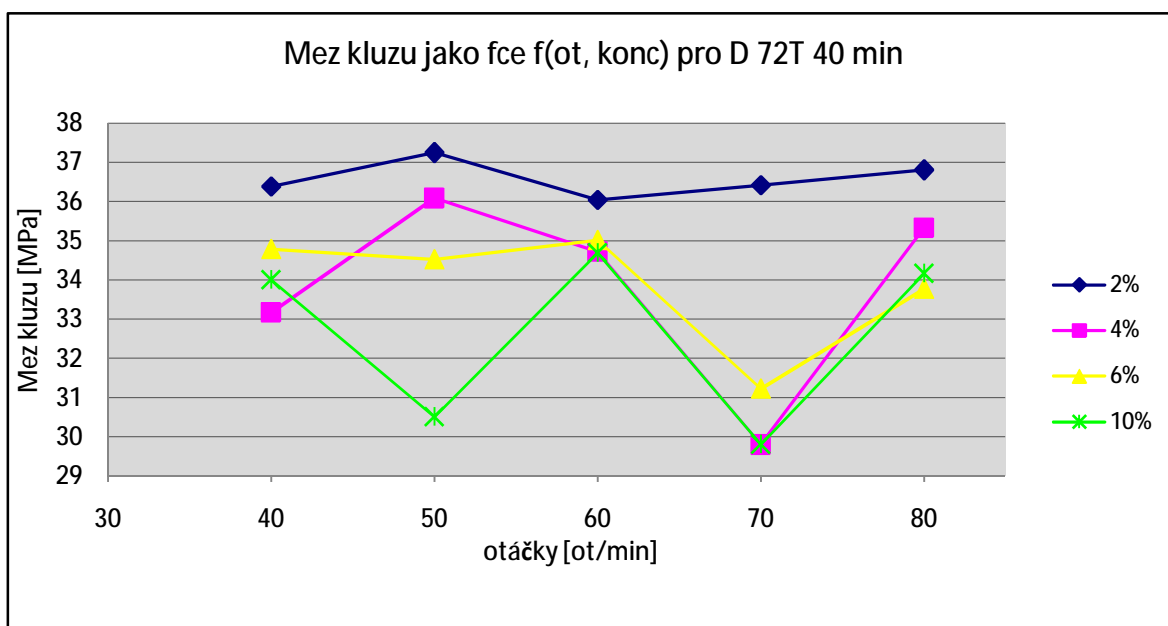
Jak lze vyčíst z grafu (Obr. 35), jsou pevnosti v tahu u obou typů směsí vyrovnanější. Vlivem vyšší koncentrace plnění došlo ke vzrůstu pevnosti především u směsí D 67G. Nejvyšší pevnost v tahu vykazovala směs D 72T 10% - 60ot/min 40 min (33,99 MPa), což je v porovnání s čistým PP o 160% více. Na základě výsledků a hodnot pro pevnost v tahu u vzorků s 6 a 10 hm.% plniva lze říci, že se zvyšující koncentrací se snižuje vliv všech sledovaných podmínek na pevnost připravených vzorků.

8.3.1 Vyjádření závislostí pomocí spojnicových grafů

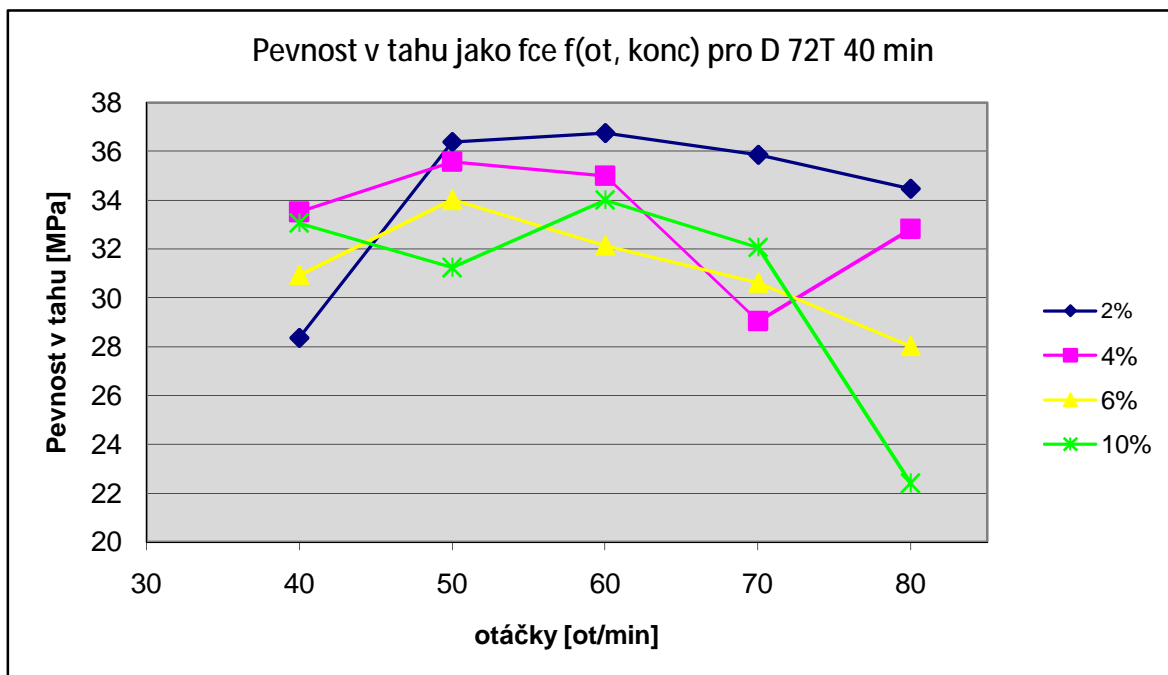
Stejně jako u hodnocení dynamického modulu pružnosti, byly z výsledků tahových zkoušek sestaveny spojnicové grafy za účelem vysledování možnosti matematického popisu vlivu nanoplňiva v PP matrici. Tahový modul, mez kluzu a pevnost v tahu (u plniva D 72T) byly zobrazeny jako funkce dvou proměnných, a to otáček a koncentrace plniva. Jako konstantní veličina byl zvolen čas.



Obr. 36: Graf tahového modulu vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min



Obr. 37: Graf meze kluzu vyjádřené jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min



Obr. 38: Graf pevnosti v tahu vyjádřené jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min

Při hodnocení lze říci, že v případě tahového modulu je možno vysledovat jistou pravidelnost. Jak je patrné z grafu (Obr. 36), křivky závislosti tahového modulu na rychlosti otáček a koncentraci plnění se blíží parabole. Stejná skutečnost se ale neprokázala u hodnocení meze kluzu a pevnosti v tahu (Obr. 37, Obr. 38).

Celkově lze tedy usoudit, že z uvedených grafů nelze vysledovat žádný trend, který by byl popsitelný některou z matematických funkcí.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo připravit vzorky nanokompozitů typu PP/jíl o různé koncentraci a různých podmínkách kompondace a ze získaných výsledků vytvořit grafy závislostí pro zjištění, zda jsou popsitelné některou ze známých matematických funkcí. Vzorky připravené za těchto podmínek byly hodnoceny pomocí níže zmiňovaných zkoušek ve snaze popsat úroveň interkalace/exfoliace co nejobecnějším matematickým vyjádřením pomocí závislostí sledovaných vlastností.

Pro přípravu nanokompozitů byl jako polymerní matrice použit polypropylen (Mosten GB 003) spolu s maleinizovaným polypropylenem, který sloužil jako kompatibilizátor. Jako plnivo byly použity dva typy průmyslově vyráběného nanoplňiva Dellite – Dellite 72T a Dellite 67G. Pro každý typ plniva byly připraveny čtyři koncentrační řady, a to 2, 4, 6 a 10 hm.%. Směsi byly míchány na laboratorním hnětiči při různých kompondačních podmínkách, kde jako proměnné veličiny byly zvoleny otáčky (40, 50, 60, 70, 80 ot/min) a čas (10, 20, 30, 40, 50 minut). Z takto připravených směsí byly lisovány destičky za účelem zhotovení vzorků pro jednotlivá měření. Připravené vzorky nanokompozitů byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, dynamické mechanické analýze a tahovým zkouškám.

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že se v polymerní matrici nachází určité množství uspořádané struktury nerozpadlého plniva, což znamená, že bohužel nedošlo k úplné a dokonalé exfoliaci. Toto tvrzení by bylo vhodné podložit mikroskopickou metodou, např. TEM, ale bohužel nebyla možnost toto měření uskutečnit. Přesto však měření mechanických vlastností prokázalo výrazné zvýšení např. pevnosti v tahu ve srovnání s neplněným PP. To potvrzuje již delší dobu prosazovaný názor, že v případě polyolefinických polymerních matric i přes to, že nedojde k úplné exfoliaci přidaného plniva, může dojít a dochází k významnému zlepšení mechanických vlastností.

U dynamické mechanické analýzy byl sledován vliv rozdílných podmínek míchání směsí a vliv plnění na naměřené hodnoty dynamického modulu pružnosti. U všech připravených vzorků došlo ke zlepšení výsledků vůči čistému polypropylenu. S vyšší koncentrací plniva byly zaznamenány vyšší hodnoty dynamického modulu pružnosti. Nejvyšší zlepšení vykazovaly směsi míchané při 80 ot/min. Při hodnocení výsledků pomocí DMA byl lepším typem plniva shledán Dellite 72T. Bohužel při hodnocení tohoto měření nebyl nalezen žádný charakteristický trend, který by bylo možno matematicky popsat.

Při měření tahových zkoušek byly vyhodnoceny hodnoty tahových modulů, meze kluzu a pevnosti v tahu. Z výsledků tahových zkoušek bylo zjištěno, že vlivem plnění výrazně vzrostl tahový modul a pevnost v tahu oproti neplněnému PP. Při hodnocení výsledků meze kluzu nedošlo k až tak výrazným zlepšením ve srovnání s čistou polymerní maticí. Směsi plněné nanoplňivem Dellite 67G, dokonce vykazovaly nižší hodnoty meze kluzu vůči čistému PP. Při celkovém porovnání vlivu použitých typů nanoplňiv na mechanické vlastnosti je možno říci, že jako lepší varianta plniva se projevil Dellite 72T. Co se týče podmínek kompondace lze říci, že větší vliv na zlepšení sledovaných vlastností má z obou sledovaných veličin spíše rychlost míchání než jeho doba.

Námi pozorované mechanické vlastnosti nevykazují žádnou charakteristickou tendenci, která by byla jakkoliv matematicky popsatelná. Pravděpodobným vysvětlením může být fakt, že tyto zvolené vlastnosti nejsou vhodné pro tento kvantitativní popis.

Shrnutím lze říci, že použitá nanoplňiva doporučená výrobcem pro polyolefinické typy matic, se skutečně projevila jako použitelná pro zvýšení mechanických vlastností připravených vzorků, a to již pro koncentraci 2 hm.%.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-85920-72-7
2. *Polyethylene*. [Online]. [cit. 2007-03-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.pslc.ws/macrogcss/pe.html>>
3. RENFREW, A., MORGAN, P. *Polyetylén*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatury, 1966. 781 s. ISBN 63-112-66
4. LAPČÍK, L., RAAB, M. *Nauka o materiálech II*. 1. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2000. 115 s. ISBN 80-238-6527-7
5. ZÁMORSKÝ, Z. *Nauka o makromolekulárních materiálech, syntetické polymery, jejich výroby, struktura a vlastnosti*. 1. vyd. Brno: VUT, 1968. 187 s.
6. RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie II*. 1. vyd. Brno: VUT, 1987. 91 s.
7. KOVAČIČ, L., BÍNA, J. *Plasty: vlastnosti, zpracovanie, využitie*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1974. 339 s.
8. BLAŽEJ, A., POKLUDOVÁ, E. *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérnom priemysle*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1980, 361 s.
9. VELEBIL, D. *Přehled minerálů*. [Online]. [cit. 2007-03-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.velebil.net/mineraly/abc/jilove-mineraly.html>>
10. CHVÁTAL, M. a spol. *Úvod do mineralogie*. [Online]. [cit. 2007-03-29]. Dostupný z WWW: <http://skripta.dictor.net/system_min/s_4959.php>
11. ČAPKOVÁ, P. *Jíly nejen v optoelektronice a farmacii*. [Online]. [cit. 2007-03-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460>>
12. WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály – jejich struktura a využití*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. 282 s. ISBN 80-246-0868-5
13. MĚŘÍNSKÁ, D. *Polymerní nanokompozity na bázi organofilizovaných jílu*. Teze ke státní doktorské zkoušce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2002. 27 s.
14. VÁVRA, V., LOSOS, Z. *Mineralogie*. [Online]. [cit. 2007-04-03]. Dostupný z WWW: <http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm>

15. VÁVRA, V. *Aplikovaná RTG difraktometrie*. [Online]. [cit. 2007-04-04]. Dostupný z WWW: <http://www.sci.muni.cz/~vavra/RTG-aplik/aplik-RTG-difrakce-part4_soubory/frame.htm#slide0002.htm>
16. POSPÍŠIL, M. a spol. *Strukturní analýza interkalovaných silikátů s využitím modelování a práškové difrakce*. [Online]. [cit. 2007-04-18]. Dostupný z WWW: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2002/doc/miroslav_pospisil.htm>
17. KRISCHE, J. *Polymerní nanokompozity typu Surlyn/jíl*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2003. 106 s.
18. KORNMANN, X. *Synthesis and Characterisation of Thermoset – Clay Nanocomposites*. Lulea: Lulea University of Technology, 2000. 29 s.
19. HNILIČKA, J. *Studium možnosti hodnocení interkalace/exfoliace systému polymer/jíl*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2006. 98 s.
20. UTRACKI, L. A. *Clay containing polymeric nanocomposites (volume 1)*. 1. vyd. Shrewsbury: Rapra Technology, 2004. 434 s. ISBN 1-85957-485-8
21. UTRACKI, L. A. *Clay containing polymeric nanocomposites (volume 2)*. 1. vyd. Shrewsbury: Rapra Technology, 2004. 786 s. ISBN 1-85957-486-6
22. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials*. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, 2000
23. MASAMI OKAMOTO. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Science direct*, 2003. 103 s.
24. MLYNARČÍKOVÁ, Z., BORSIG, E. *Polypropylénové kompozity, část 2. Nanokompozity*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, 2003
25. JURENKOVÁ, M., MARCINČIN, A. *Vláknotvorné polymerné nanokompozity – struktura polymérnych nanokompozitov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, 2003
26. MINH – TAN TON – THAT et al. *Polyolefin nanocomposites with improved performance*. ANTEC 2005/ 1456-1460

27. MANIAS, E. et al. *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Material Properties*. Chem. Mater. 2001, 13/3516-3523
28. *Studium rentgenového záření*. [Online]. [cit. 2007-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/>>
29. *Introduction to X – ray Diffraction*. [Online]. [cit. 2007-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/xray/xray-basics/index.html>>
30. VONDRÁČEK, P. *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko – technologická, Fakulta chemické technologie, 1988. 234 s.
31. VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy*. [Online]. [cit. 2007-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska7.pdf>>
32. SCHATZ, M., VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko – technologická, Fakulta chemické technologie, 1979. 264 s.
33. *Informační list*. Chemopetrol Litvínov, a.s. [Online]. [cit. 2007-04-23]. Dostupný z WWW: <http://www.chemopetrol.cz/html/index.php?s1=1&s2=7&s3=7&s4=2&s5=0&s6=0&limit=7&lng=1&user_url=&menu_id=1&m=1&typ=pp&recid_cl=379&jid=cz>
34. *Material Safety Data Sheet*. Laviosa Chimica Mineraria, S.p.A. [Online]. [cit. 2007-04-20]. Dostupný z WWW: http://www.laviosa.it/common/pdf/TDSadditivi/Dellite%2072T%20MSDS_e.pdf
35. *Material Safety Data Sheet*. Laviosa Chimica Mineraria, S.p.A. [Online]. [cit. 2007-04-20]. Dostupný z WWW: http://www.laviosa.it/common/pdf/TDSadditivi/Dellite%2067G_e.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyethylen
LDPE	nízkohustotní polyethylen
HDPE	vysokohustotní polyethylen
LLDPE	lineární nízkohustotní polyethylen
PE/EVA	kopolymer ethylenu s vinylacetátem
PP	polypropylen
MMT	montmorillonit
XRD	rentgenová difrakční analýza
RTG	rentgenografie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
AFM	mikroskopie atomárních sil
DMA	dynamická mechanická analýza
NMR	nukleární magnetická rezonance
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
PA	polyamid
d	mezivrstevní vzdálenost
Θ	úhel dopadu
n	index lomu prostředí
λ	délka vlny použitého světla
ε	poměrné prodloužení
Δl	změna délky
l_0	původní délka
k	součinitel úměrnosti

σ	napětí v tahu
E	modul pružnosti
P_k	zatížení na mezi kluzu
F_0	původní průřez měřené části zkušebního tělesa
PPMa	maleinizovaný polypropylen
D 72T	Dellite 72T
D 67G	Dellite 67G
ot	otáčky
konc	koncentrace
E^*	dynamický modul pružnosti
δ	ztrátový faktor

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Stereoizomery polypropylenu	14
Obr. 2: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení a atomárním zobrazení	19
Obr. 3: Oktaedrická síť v atomárním a polyedrickém zobrazení.	20
Obr. 4: Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1 v bočním pohledu a v pohledu kolmém na vrstvu	21
Obr. 5: Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 v bočním pohledu, společně se schematickým atomárním zobrazením	22
Obr. 6: Organofilizace jílu pomocí ion-výměnné metody	24
Obr. 7: Organofilizace jílu pomocí ion-dipólové metody	25
Obr. 8: Tři typy struktury jílových kompozitů	27
Obr. 9: Proces interkalace taveniny	28
Obr. 10: Princip rentgenové difrakce	32
Obr. 11: Tahová křivka	34
Obr. 12: Oboustranná lopatka	42
Obr. 13: RTG záznam čistého MMT (Cloisite Na ⁺)	45
Obr. 14: RTG záznam čistého PP	45
Obr. 15: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+2 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)	46
Obr. 16: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+4 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)	47
Obr. 17: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+6 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)	48
Obr. 18: RTG záznamy vzorků PP+PPMa+10 hm. % Dellite, 50 ot/min (nahore), 70 ot/min (dole)	49
Obr. 19: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite	50
Obr. 20: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite	51
Obr. 21: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite	51
Obr. 22: Graf dynamického modulu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite	52
Obr. 23: Graf dynamického modulu pružnosti vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min	53
Obr. 24: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite.....	54

Obr. 25: Graf hodnot meze kluzu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite	55
Obr. 26: Graf hodnot pevnosti v tahu pro PP+PPMa+2 hm.% Dellite	56
Obr. 27: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite.....	57
Obr. 28: Graf hodnot meze kluzu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite	58
Obr. 29: Graf hodnot pevnosti v tahu pro PP+PPMa+4 hm.% Dellite	59
Obr. 30: Graf hodnot tahového modulu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite.....	60
Obr. 31: Graf meze kluzu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite	61
Obr. 32: Graf pevnosti v tahu pro PP+PPMa+6 hm.% Dellite.....	62
Obr. 33: Graf tahového modulu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite	63
Obr. 34: Graf meze kluzu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite	64
Obr. 35: Graf pevnosti v tahu pro PP+PPMa+10 hm.% Dellite.....	65
Obr. 36: Graf tahového modulu vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min	66
Obr. 37: Graf meze kluzu vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min.....	66
Obr. 38: Graf pevnosti v tahu vyjádřeného jako funkce otáček a koncentrace plniva pro D 72T 40 min	67

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Třídění PE podle hustoty.....</i>	11
<i>Tab. 2: Typické hodnoty vlastností PP GB 003</i>	39
<i>Tab. 3: Tabulka vlastností DELLITE 72T a DELLITE 67G</i>	40
<i>Tab. 4: Složení a navážka směsí</i>	41
<i>Tab. 5: Podmínky lisování.....</i>	41
<i>Tab. 6: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 2% a D 67G 2%.....</i>	78
<i>Tab. 7: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 4% a D 67G 4%.....</i>	79
<i>Tab. 8: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 6% a D 67G 6%.....</i>	80
<i>Tab. 9: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 10% a D 67G 10%.....</i>	81
<i>Tab. 10: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 2%</i>	82
<i>Tab. 11: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 2%.....</i>	83
<i>Tab. 12: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 4%</i>	84
<i>Tab. 13: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 4%.....</i>	85
<i>Tab. 14: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 6%</i>	86
<i>Tab. 15: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 6%.....</i>	87
<i>Tab. 16: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 10%</i>	88
<i>Tab. 17: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 10%.....</i>	89

PŘÍLOHY

Tab. 6: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 2% a D 67G 2%

Směs	Dellite 72T - 2 hm.%		Dellite 67G - 2 hm.%	
	E* [MPa]	tg δ	E* [MPa]	tg δ
PP čistý	1625,7	0,0379	1625,7	0,0379
40ot/min, 10 min	1826,9	0,0444	1770,8	0,0371
40ot/min, 20 min	1778,1	0,0443	1740,1	0,0524
40ot/min, 30 min	1844,3	0,0428	1811,5	0,0388
40ot/min, 40 min	1780,4	0,0333	1824,9	0,0391
50ot/min, 40min	1806,2	0,0378	1789,3	0,0327
50ot/min, 60min	1765,8	0,0381	1807,5	0,0378
60ot/min, 10 min	1864,1	0,0466	1822,9	0,0471
60ot/min, 20 min	1860,1	0,0354	1781,9	0,0336
60ot/min, 30 min	1881,9	0,0423	1817,5	0,0466
60ot/min, 40 min	1839,3	0,0444	1837,5	0,044
70ot/min, 40 min	1850,7	0,0407	1810,2	0,0371
70ot/min, 60 min	1810,8	0,0431	1794,4	0,0348
80ot/min, 10 min	1855,3	0,0328	1811,4	0,037
80ot/min, 20 min	1687,2	0,0544	1706,8	0,0476
80ot/min, 30 min	1823,3	0,0365	1824,5	0,0365
80ot/min, 40 min	1931,1	0,0421	1897,1	0,0337

Tab. 7: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 4% a D 67G 4%

Směs	Dellite 72T - 4 hm.%		Dellite 67G - 4 hm.%	
	E* [MPa]	tg δ	E* [MPa]	tg δ
PP čistý	1625,7	0,0379	1625,7	0,0379
40ot/min, 10 min	1795,5	0,0467	1777,9	0,0438
40ot/min, 20 min	1810,9	0,051	1793,9	0,0407
40ot/min, 30 min	1776,4	0,0443	1821,2	0,0361
40ot/min, 40 min	1853,6	0,00442	1795,4	0,0407
50ot/min, 40min	1806,2	0,0378	1795,6	0,0426
50ot/min, 60min	1823,5	0,0391	1822,9	0,0471
60ot/min, 10 min	1904,8	0,0515	1851,4	0,0473
60ot/min, 20 min	1876,6	0,0347	1860,1	0,0354
60ot/min, 30 min	1854,3	0,0465	1809,6	0,0401
60ot/min, 40 min	1852,3	0,0407	1768,3	0,0451
70ot/min, 40 min	1859,7	0,0368	1795,4	0,0383
70ot/min, 60 min	1885,1	0,0389	1845,7	0,0354
80ot/min, 10 min	1875,4	0,0436	1835,6	0,0507
80ot/min, 20 min	1833,7	0,053	1912,3	0,0332
80ot/min, 30 min	1915,1	0,0343	1879,5	0,0326
80ot/min, 40 min	1970,6	0,0361	1923,1	0,0269

Tab. 8: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 6% a D 67G 6%

Směs	Dellite 72T - 6 hm.%		Dellite 67G - 6 hm.%	
	E* [MPa]	tg δ	E* [MPa]	tg δ
PP čistý	1625,7	0,0379	1625,7	0,0379
40ot/min, 10 min	1864,3	0,0399	1823,1	0,0467
40ot/min, 20 min	1871,2	0,0371	1783,7	0,0388
40ot/min, 30 min	1891,5	0,0398	1809,5	0,0412
40ot/min, 40 min	1869,3	0,0403	1841,7	0,0334
50ot/min, 40min	1870,4	0,0372	1823,5	0,0476
50ot/min, 60min	1892,9	0,0349	1870,4	0,0512
60ot/min, 10 min	1910,6	0,0492	1817,2	0,0426
60ot/min, 20 min	1926,9	0,0352	1877,3	0,0473
60ot/min, 30 min	1911,6	0,0403	1907,5	0,0325
60ot/min, 40 min	1825,8	0,0427	1904,9	0,0411
70ot/min, 40 min	1906,6	0,043	1803,4	0,0313
70ot/min, 60 min	1868,9	0,0328	1886,1	0,0395
80ot/min, 10 min	1922,4	0,0398	1909,2	0,0436
80ot/min, 20 min	1987,2	0,037	1891,3	0,0415
80ot/min, 30 min	1966,1	0,0455	1923,8	0,0397
80ot/min, 40 min	2005,5	0,0308	1944,1	0,0319

Tab. 9: Hodnoty dynamického modulu pružnosti pro D 72T 10% a D 67G 10%

Směs	Dellite 72T - 10 hm.%		Dellite 67G - 10 hm.%	
	E* [MPa]	tg δ	E* [MPa]	tg δ
PP čistý	1625,7	0,0379	1625,7	0,0379
40ot/min, 10 min	1843,1	0,0352	1830,2	0,039
40ot/min, 20 min	1865,3	0,0365	1800,1	0,041
40ot/min, 30 min	1892,8	0,0375	1798,6	0,0432
40ot/min, 40 min	1875,6	0,0384	1850,5	0,0458
50ot/min, 40min	1873,5	0,042	1842,7	0,0398
50ot/min, 60min	1880,2	0,0406	1860,5	0,0374
60ot/min, 10 min	1911,6	0,0398	1880,2	0,037
60ot/min, 20 min	1930,5	0,0378	1865,7	0,0321
60ot/min, 30 min	1915,2	0,04	1910,6	0,0366
60ot/min, 40 min	1933,3	0,0416	1905,3	0,0405
70ot/min, 40 min	1900,5	0,0356	1899,9	0,0471
70ot/min, 60 min	1910,6	0,0378	1907,2	0,0332
80ot/min, 10 min	1945,3	0,0392	1977,5	0,0377
80ot/min, 20 min	2023,6	0,0441	1982,6	0,0415
80ot/min, 30 min	1981,7	0,0445	1955,5	0,0422
80ot/min, 40 min	1990,6	0,0361	1949,6	0,0435

Tab. 10: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 2%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
72T 2%, 40ot/min, 10 min	1016,77	8,24	34,15	15,48	26,2
72T 2%, 40ot/min, 20 min	987,49	8,24	34,53	12,25	32,09
72T 2%, 40ot/min, 30 min	987,11	8,24	34,49	12,68	30,66
72T 2%, 40ot/min, 40 min	1047,4	8,24	36,38	21,51	28,36
72T 2%, 50ot/min, 40min	1267,77	8,45	37,24	9,20	36,38
72T 2%, 50ot/min, 60min	1239,56	6,99	34,80	7,10	34,39
72T 2%, 60ot/min, 10 min	1270,03	8,24	34,98	17,78	34,25
72T 2%, 60ot/min, 20 min	1295,51	8,24	36,67	10,88	35,26
72T 2%, 60ot/min, 30 min	1231,86	8,24	37,07	11,07	35,98
72T 2%, 60ot/min, 40 min	1369,23	8,24	36,04	11,00	36,75
72T 2%, 70ot/min, 40 min	1355,67	6,98	36,41	7,29	35,84
72T 2%, 70ot/min, 60 min	1397,47	5,46	33,66	5,67	32,89
72T 2%, 80ot/min, 10 min	986,45	8,24	34,48	11,27	32,41
72T 2%, 80ot/min, 20 min	971,86	8,24	34,06	13,47	28,09
72T 2%, 80ot/min, 30 min	959,95	8,24	34,01	14,80	28,58
72T 2%, 80ot/min, 40 min	1076,46	8,24	36,80	10,11	34,46

Tab. 11: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 2%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
67G 2%, 40ot/min, 10 min	861,59	8,88	29,59	13,02	25,24
67G 2%, 40ot/min, 20 min	825,18	9,13	29,53	11,24	27,77
67G 2%, 40ot/min, 30 min	885,86	8,45	30,57	13,48	24,82
67G 2%, 40ot/min, 40 min	891,41	9,69	32,25	12,01	30,66
67G 2%, 50ot/min, 40min	1277,96	8,07	37,49	8,47	36,96
67G 2%, 50ot/min, 60min	1374,07	6,76	36,60	6,89	36,30
67G 2%, 60ot/min, 10 min	1213,02	8,50	32,93	20,90	34,97
67G 2%, 60ot/min, 20 min	1116,50	8,63	31,29	9,54	32,15
67G 2%, 60ot/min, 30 min	1126,51	8,51	32,37	9,81	29,89
67G 2%, 60ot/min, 40 min	1193,56	9,12	32,51	11,39	33,25
67G 2%, 70ot/min, 40 min	1277,69	6,28	33,96	6,56	33,34
67G 2%, 70ot/min, 60 min	1185,76	6,95	33,71	7,12	33,172
67G 2%, 80ot/min, 10 min	882,37	9,18	31,53	12,08	29,43
67G 2%, 80ot/min, 20 min	915,35	8,63	31,74	9,38	27,15
67G 2%, 80ot/min, 30 min	931,54	8,29	31,50	9,14	26,64
67G 2%, 80ot/min, 40 min	1045,73	8,13	35,27	11,15	28,68

Tab. 12: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 4%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
72T 4%, 40ot/min, 10 min	1033,06	7,90	30,77	8,99	31,94
72T 4%, 40ot/min, 20 min	1026,77	8,50	33,51	10,59	31,88
72T 4%, 40ot/min, 30 min	1005,92	7,89	34,70	8,38	32,38
72T 4%, 40ot/min, 40 min	1031,44	8,14	33,17	8,27	33,51
72T 4%, 50ot/min, 40min	1400,14	6,39	36,08	6,94	35,55
72T 4%, 50ot/min, 60min	1247,48	5,50	30,40	5,71	29,94
72T 4%, 60ot/min, 10 min	1336,26	10,04	34,71	14,51	31,62
72T 4%, 60ot/min, 20 min	1293,65	10,33	33,39	14,27	32,01
72T 4%, 60ot/min, 30 min	1316,13	8,66	34,56	10,16	34,26
72T 4%, 60ot/min, 40 min	1285,23	8,32	34,72	9,44	34,99
72T 4%, 70ot/min, 40 min	1195,47	5,75	29,79	5,99	29,03
72T 4%, 70ot/min, 60 min	1279,00	6,01	33,40	6,26	33,21
72T 4%, 80ot/min, 10 min	1030,28	8,39	34,94	9,47	32,38
72T 4%, 80ot/min, 20 min	1020,42	8,43	34,16	9,66	33,45
72T 4%, 80ot/min, 30 min	1021,30	8,83	34,72	11,29	32,53
72T 4%, 80ot/min, 40 min	1034,50	9,15	35,33	11,95	32,82

Tab. 13: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 4%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
67G 4%, 40ot/min, 10 min	815,91	9,00	28,27	12,97	21,60
67G 4%, 40ot/min, 20 min	840,26	8,99	29,04	10,51	27,56
67G 4%, 40ot/min, 30 min	862,35	8,87	29,78	11,99	27,05
67G 4%, 40ot/min, 40 min	863,07	9,17	31,00	11,01	28,20
67G 4%, 50ot/min, 40min	1172,05	7,12	33,14	7,38	32,78
67G 4%, 50ot/min, 60min	1236,00	6,30	31,40	6,38	31,14
67G 4%, 60ot/min, 10 min	1346,97	8,28	29,57	9,64	28,92
67G 4%, 60ot/min, 20 min	1276,65	7,82	28,15	8,47	30,02
67G 4%, 60ot/min, 30 min	1181,13	8,92	30,86	10,62	30,07
67G 4%, 60ot/min, 40 min	1095,23	8,96	28,78	11,11	29,45
67G 4%, 70ot/min, 40 min	1230,56	6,79	33,02	6,94	32,73
67G 4%, 70ot/min, 60 min	1051,79	6,43	30,86	6,74	30,30
67G 4%, 80ot/min, 10 min	879,32	8,13	29,10	9,52	25,01
67G 4%, 80ot/min, 20 min	929,78	8,63	35,64	16,38	28,58
67G 4%, 80ot/min, 30 min	819,21	9,23	29,19	12,06	26,51
67G 4%, 80ot/min, 40 min	843,71	8,64	29,20	15,44	24,87

Tab. 14: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 6%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
72T 6%, 40ot/min, 10 min	1088,57	7,55	34,18	8,32	32,88
72T 6%, 40ot/min, 20 min	1048,33	7,77	34,22	9,15	32,97
72T 6%, 40ot/min, 30 min	1053,98	8,10	34,34	9,88	33,05
72T 6%, 40ot/min, 40 min	1052,26	8,73	34,78	11,36	30,93
72T 6%, 50ot/min, 40min	1351,06	6,68	34,52	7,02	34,00
72T 6%, 50ot/min, 60min	1232,55	6,00	30,83	6,32	30,13
72T 6%, 60ot/min, 10 min	1348,15	9,54	33,24	12,89	29,68
72T 6%, 60ot/min, 20 min	1355,36	8,17	34,49	10,04	32,44
72T 6%, 60ot/min, 30 min	1296,36	8,44	34,81	11,08	32,46
72T 6%, 60ot/min, 40 min	1321,65	8,25	35,01	10,39	32,14
72T 6%, 70ot/min, 40 min	1363,46	5,30	31,22	5,77	30,61
72T 6%, 70ot/min, 60 min	1281,25	4,91	29,02	5,03	28,47
72T 6%, 80ot/min, 10 min	1138,45	7,56	35,69	9,06	33,08
72T 6%, 80ot/min, 20 min	1054,95	8,47	34,83	11,88	28,38
72T 6%, 80ot/min, 30 min	910,13	9,89	33,11	11,70	30,68
72T 6%, 80ot/min, 40 min	906,95	9,70	33,77	17,16	28,01

Tab. 15: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 6%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
67G 6%, 40ot/min, 10 min	919,11	8,26	30,32	10,93	25,85
67G 6%, 40ot/min, 20 min	865,72	8,97	29,59	11,54	26,86
67G 6%, 40ot/min, 30 min	894,69	9,00	30,49	11,32	24,50
67G 6%, 40ot/min, 40 min	848,26	8,51	28,75	11,10	23,12
67G 6%, 50ot/min, 40min	640,88	6,22	21,42	6,86	20,96
67G 6%, 50ot/min, 60min	1260,22	6,85	34,88	7,28	34,17
67G 6%, 60ot/min, 10 min	1031,71	8,63	27,72	16,21	24,34
67G 6%, 60ot/min, 20 min	1139,16	9,06	29,47	11,72	26,82
67G 6%, 60ot/min, 30 min	1137,42	9,42	30,85	11,17	25,76
67G 6%, 60ot/min, 40 min	1173,70	9,17	30,72	13,21	25,00
67G 6%, 70ot/min, 40 min	1196,67	6,06	33,06	6,22	32,88
67G 6%, 70ot/min, 60 min	1229,03	6,67	33,82	6,86	33,67
67G 6%, 80ot/min, 10 min	899,90	8,43	30,19	10,45	24,22
67G 6%, 80ot/min, 20 min	905,09	9,51	32,29	12,19	29,01
67G 6%, 80ot/min, 30 min	910,39	9,26	32,36	11,30	30,34
67G 6%, 80ot/min, 40 min	882,73	9,82	32,24	18,79	27,47

Tab. 16: Výsledky tahové zkoušky pro D 72T 10%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
72T 10%, 40ot/min, 10 min	1152,63	6,79	33,68	8,44	32,09
72T 10%, 40ot/min, 20 min	1096,56	7,92	33,15	8,45	31,96
72T 10%, 40ot/min, 30 min	1152,80	7,26	34,39	8,40	28,90
72T 10%, 40ot/min, 40 min	1173,57	7,01	34,00	7,32	33,05
72T 10%, 50ot/min, 40min	1407,51	5,31	30,50	5,53	31,23
72T 10%, 50ot/min, 60min	1308,94	5,46	30,80	5,71	32,48
72T 10%, 60ot/min, 10 min	1345,89	7,88	31,71	9,10	28,73
72T 10%, 60ot/min, 20 min	1352,23	7,59	34,44	9,50	30,20
72T 10%, 60ot/min, 30 min	1389,16	8,38	32,92	10,16	30,52
72T 10%, 60ot/min, 40 min	1401,84	8,3	34,69	9,15	34,00
72T 10%, 70ot/min, 40 min	1339,37	4,71	29,80	4,75	32,05
72T 10%, 70ot/min, 60 min	1417,88	4,23	29,77	4,33	32,69
72T 10%, 80ot/min, 10 min	1208,97	6,48	32,75	6,97	31,53
72T 10%, 80ot/min, 20 min	1170,46	7,08	34,62	8,49	32,81
72T 10%, 80ot/min, 30 min	1124,70	7,89	34,37	9,81	32,14
72T 10%, 80ot/min, 40 min	1223,88	7,38	34,17	7,82	22,40

Tab. 17: Výsledky tahové zkoušky pro D 67G 10%

Směs	Tahový modul (MPa)	Protažení při mezi kluzu (%)	Mez kluzu (MPa)	Protažení při přetržení (%)	Pevnost v tahu (MPa)
PP čistý	733,17	11,44	30,77	102,52	12,72
67G 10%, 40ot/min, 10 min	1111,42	7,17	33,08	8,76	30,64
67G 10%, 40ot/min, 20 min	1074,55	7,46	32,95	8,25	31,69
67G 10%, 40ot/min, 30 min	1043,95	8,34	33,85	10,73	32,84
67G 10%, 40ot/min, 40 min	1016,80	8,38	33,05	9,42	31,35
67G 10%, 50ot/min, 40min	1353,61	5,12	29,10	5,31	29,85
67G 10%, 50ot/min, 60min	1221,31	4,96	29,20	5,11	31,15
67G 10%, 60ot/min, 10 min	1395,27	6,81	32,97	6,85	25,65
67G 10%, 60ot/min, 20 min	1312,43	8,16	34,80	10,69	32,30
67G 10%, 60ot/min, 30 min	1323,24	8,17	34,77	9,69	33,09
67G 10%, 60ot/min, 40 min	1369,61	8,34	33,59	10,71	31,04
67G 10%, 70ot/min, 40 min	1322,40	4,56	28,61	4,69	31,45
67G 10%, 70ot/min, 60 min	1354,21	4,16	28,10	4,36	31,53
67G 10%, 80ot/min, 10 min	1116,73	7,24	33,77	8,28	30,76
67G 10%, 80ot/min, 20 min	1060,82	7,95	34,03	8,37	31,84
67G 10%, 80ot/min, 30 min	1121,17	6,94	33,75	7,17	32,40
67G 10%, 80ot/min, 40 min	1008,36	7,85	32,68	8,73	31,51