

# Charakterizace modifikovaných částic siliky pomocí maloúhlového rozptylu rentgenových paprsků

Michaela Lišková

---

Bakalářská práce  
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2018/2019

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michaela Lišková**  
Osobní číslo: **T16377**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace modifikovaných částic siliky pomocí malouhlového rozptylu rentgenových paprsků**

Zásady pro vypracování:

**V rámci bakalářské práce bude vypracována literární rešerše na téma modifikace částic srážené siliky pomocí silanů a jejich charakterizace použitím různých fyzikálně-chemických metod. V rámci experimentální části budou modifikovány částice srážené siliky pomocí různých silanů a takto připravené materiály budou charakterizovány malouhlovou rentgenovou difrakcí.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**HEWITT, Norman.** *Compounding precipitated silica in elastomers* . Norwich, NY: William Andrew Pub., c2007. ISBN 978-0-8155-1528-9.

**MARK, James E., Burak ERMAN a C. M. ROLAND, ed.** *The science and technology of rubber* . 4th ed. Amsterdam: Elsevier, c2013. ISBN 978-0-12-394584-6.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 17. 5. 2019

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá modifikací srážené siliky různými organosilany a jejich charakterizací pomocí malouhlového rozptylu rentgenových paprsků. V teoretické části jsou shrnuty informace o silice, která je významným plnivem v gumárenském průmyslu, o organosilanech, materiálech důležitých k adhezi siliky s kaučukovou maticí a principu silanizace. Poslední kapitola teoretické části zahrnuje popis rentgenového záření a metody malouhlového rozptylu rentgenových paprsků. Praktická část se věnuje samotné modifikaci částic srážené siliky čtyřmi různými typy organosilanů, jejich charakterizaci metodami termogravimetrické analýzy a malouhlovým rozptylem rentgenových paprsků a následné analýze změn velikosti agregátů způsobených modifikací. Experimenty prokázaly, že silanizované částice tvoří větší agregáty oproti čisté silice.

Klíčová slova: srážená silika, organosilany, silanizace, malouhlový rozptyl rentgenových paprsků

## **ABSTRACT**

Bachelor thesis deals with modification of precipitated silica by various organosilanes and their characterization by small-angle X-ray scattering. Theoretical part summarizes the information about silica, which is important filler used in the rubber industry, about organosilanes, materials improving the adhesion of silica with rubber matrix, and principle of silanization. The last chapter of the theoretical part includes the description of X-ray radiation and the small-angle X-ray scattering. Experimental part deals with the modification of precipitated silica particles by four different types of organosilanes, their characterization by thermogravimetry and small-angle X-ray scattering and subsequent analysis of aggregate size changes caused by modification. Experiments have shown that silanization increases the size of aggregates.

Keywords: precipitated silica, organosilanes, silanization, small-angle X-ray scattering

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucímu své bakalářské práce doc. Ing. Romanu Čermákovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Poté doc. RNDr. Petru Ponižilovi, Ph.D. a Ing. Ondřeji Krejčímu, Ph.D. za čas, který mi věnovali při pomoci s praktickou částí mé práce. Davidovi a Adrianě za ochotu a rady, kdykoli o ně bylo požádáno. V neposlední řadě také mé rodině a příteli za svatou trpělivost.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

ÚVOD.....	2
<b>I TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>3</b>
<b>1 OXID KŘEMIČITÝ - SILIKA .....</b>	<b>4</b>
1.1 POVRCH SILIKY .....	4
1.2 PŘÍPRAVA SYNTETICKÉ SILIKY .....	5
1.2.1 Srážený oxid křemičitý .....	5
1.2.2 Pyrogenní oxid křemičitý .....	6
1.2.3 Další typy oxidu křemičitého .....	6
1.3 SROVNÁNÍ SILIKY SE SAZEMI .....	6
<b>2 ORGANOSILANY .....</b>	<b>8</b>
2.1 STRUKTURA ORGANOSILANŮ .....	8
2.2 REAKCE ORGANOSILANŮ .....	9
2.3 MODIFIKACE ORGANOSILANY .....	9
<b>3 SILANIZACE .....</b>	<b>10</b>
<b>4 CHARAKTERIZACE ČÁSTIC POMOCÍ MALOÚHLOVÉHO ROZPTYLU RENGENOVÝCH PAPERŮ .....</b>	<b>12</b>
4.1 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ (RTG) .....	12
4.1.1 Braggova rovnice .....	12
4.1.2 Širokoúhlý rozptyl.....	14
4.1.3 Maloúhlový rozptyl .....	14
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>18</b>
<b>5 EXPERIMENT .....</b>	<b>19</b>
5.1 PŘÍPRAVA ČÁSTIC.....	19
5.1.1 Použité materiály.....	19
5.1.2 Postup přípravy částic .....	21
5.2 CHARAKTERIZACE POMOCÍ TGA.....	21
5.2.1 Popis metody TGA.....	21
5.2.2 Postup vlastního měření .....	22
5.3 CHARAKTERIZACE POMOCÍ SAXS.....	23
5.3.1 Příprava vzorku .....	23
5.3.2 Analýza naměřených dat .....	24
5.3.3 Vyhodnocení dat .....	25
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>28</b>
6.1 REPRODUKOVATELNOST MĚŘENÍ TGA .....	28
6.2 NAMĚŘENÉ HODNOTY NA TGA.....	29
6.3 REPRODUKOVATELNOST MĚŘENÍ SAXS .....	36
6.4 NAMĚŘENÉ HODNOTY NA SAXS.....	39
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>43</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>45</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>49</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>51</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>53</b>



## ÚVOD

Elastomerní materiály jsou základem mnoha výrobků, které se podílejí na vysokém životním standardu moderní lidské společnosti. Největší množství přírodního i syntetického kaučuku ve světě je využito na výrobu pláštů pro osobní a nákladní automobily.

Základní složkou kaučukové směsi je samozřejmě sám kaučuk, další a velmi podstatnou přísadou jsou však plniva, která se do směsi přidávají ve velkém množství a upravují vlastnosti kaučuku. Jako plnivo se nejvíce využívají saze, lze s nimi bohužel dosáhnout pouze černě zbarvených výrobků. Na významu však stále více získávají anorganické částice oxidu křemičitého s obecným pojmenováním silika.

Silika je velmi rozšířený materiál v různých odvětvích průmyslu, a to díky její chemické inertnosti, vysoké tvrdosti, tepelné odolnosti či snadné dostupnosti. V gumárenských směsích se většinou užívá právě jako plnivo a to nejčastěji ve srážené formě. Přidává se například do směsí běhounu pro zlepšení jízdních vlastností. Výhodou je podstatně kratší brzdná dráha na mokré vozovce i lepší adheze pneumatiky při záběru a v zatáčkách. Snižuje také valivý odpor pneumatiky, a tím i spotřebu paliva.

Pro mnoho aplikací je třeba vylepšit adhezi mezi sráženou silikou a kaučukovou maticí. Na rozdíl od hydrofobního charakteru běžných kaučukových materiálů je povrch částic srážené siliky přirozeně hydrofilní. Za tímto účelem se využívají organosilany. Jejich schopnost spočívá ve dvojité reaktivitě – obsahují organickou i anorganickou funkční skupinu.

Po modifikaci by mělo dojít ke zmenšení velikosti agregátů, oproti čisté srážené silice. To způsobí lepší dispergovatelnost v matici kaučuku a gumárenský výrobek získá lepší vlastnosti. Jako metoda pro zkoumání vzniklých shluků nanostrukturovaných částic byl zvolen maloúhlový rozptyl rentgenových paprsků. Je to metoda nedestruktivní, vhodná pro měření parametrů částic v nanorozměrech a množství vzorku potřebné pro měření je velmi malé.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 OXID KŘEMIČITÝ - SILIKA

Zhruba třetina všech minerálů patří do skupiny silikátů. Řadí se mezi ně taktéž silika, složená z jednoho atomu křemíku a dvou atomů kyslíku (dvou prvků nejvíce se vyskytujících v zemské kůře). [1, 2]

Hlavními důvody použití siliky v různých odvětvích průmyslu je chemická inertnost, stálost, vysoká tvrdost, tepelná odolnost, dobré elektroizolační vlastnosti a lehká dostupnost. Může se vyskytovat jak v přírodních materiálech, tak i synteticky vyrobená. Přirozeně se vyskytuje v minerálech jako křemen a křemelina nebo rostlinách, například v bambusu, rýži a ječmeni. Přírodní siliku lze rozdělit na krystalickou a velmi zřídka vyskytující se amorfni. [2, 3]

Většina oxidu křemičitého použitého v chemických aplikacích má však syntetický původ. Uměle připravená silika je amorfniho charakteru, částice mají bílou barvu, vysokou čistotu, velmi malé rozměry a proto i velký měrný povrch. [2]

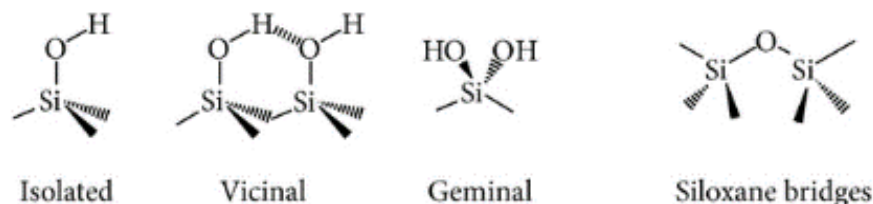
### 1.1 Povrch siliky

Na povrchu siliky jsou kromě adsorbované a vázané vody dvě další skupiny [4]:

- siloxanová  $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$
- silanolová  $\equiv\text{Si} - \text{OH}$

Silanolové skupiny jsou dle navázání trojího typu [4]:

- izolované
- geminální
- vicinální



Obrázek 1: Skupiny vyskytující se na povrchu srážené siliky [4]

Siloxanové skupiny jsou nepolární a velmi stabilní, ale pro chemickou reaktivitu povrchu nejsou nějak významné. Naopak silanolové skupiny jsou kyselejší a mohou vytvářet vodíkové můstky s mnoha sloučeninami. [1, 5]

Silika se řadí mezi tzv. bílá plniva. Ty se používají pro bílé nebo světle zbarvené výrobky. Speciální typy oxidu křemičitého vykazují velký ztužující účinek, srovnatelný s aktivními sazezi. Ostatní světlá plniva mají tuto schopnost nižší. [6]

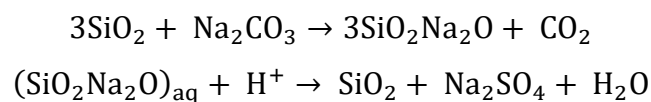
## 1.2 Příprava syntetické siliky

Syntetická silika se dá připravit několika způsoby, například srážením nebo pyrogenním způsobem [1].

### 1.2.1 Srážený oxid křemičitý

Srážená silika je nejčastěji používaným bílým plnivem v kaučukových matricích vzhledem k její vysoké měrné povrchové ploše a příznivé morfologii (struktuře srážených agregátů). [6, 7]

Vyrábí se z křemičitanu sodného reakcí s kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou. Průběh reakce je následující [1]:



Z reakce je patrné, že koncentrace  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  je při výrobě srážené siliky jedním z kvalitativních faktorů.

Po dokončení reakce následuje oddělení filtrací, promytí, sušení a mletí. Výsledný produkt se někdy indexuje podobně jako saze dle velikosti částic na [1]:

- VIHS velmi vysoká struktura
- HS vysoká struktura
- MS střední struktura
- LS nízká struktura
- VS velmi nízká struktura

Tvoří bílé, lehké částice amorfního charakteru, které obsahují 10 až 14 % chemicky vázané vody. Vyznačuje se dobrým ztužujícím účinkem na pryž. Má ale často kyselý charakter a proto zpomaluje vulkanizaci sírou. Optimální koncentrace je zhruba 30 dsk. Díky nízkému

index lomu může být přidávána do transparentních směsí. Často se povrchově upravuje organosilany. [2, 3, 15]

### 1.2.2 Pyrogenní oxid křemičitý

Pyrogenní silika je nejaktivnější světlé plnivo s velkým měrným povrchem (150 až 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Vyrábí se nejčastěji hydrolyzou par SiCl<sub>4</sub> vodní parou zředěnou vzduchem za zvýšené teploty.

Obsahuje méně než 2 % vázané vody a stopy HCl. Svou značnou kyselostí retarduje sírovou vulkanizaci. Je to nejaktivnější plnivo pro silikonový kaučuk. Do jiných se téměř nepřidává, protože je drahé. Pokud by mělo být použito do běžných kaučuků, jeho kyselost je nutné regulovat přidáním triethanolaminu, DPG apod. [6]

### 1.2.3 Další typy oxidu křemičitého

#### Silikagel

Silikagel se připravuje reakcí roztoku křemičitanu sodného s kyselinou sírovou v kyselém prostředí. Jeho vlastnosti jsou ovlivněny rychlostí reakce, pořadím, ve kterém se přidávají reakční složky a jejich koncentrací, podmínkami míchání a reakční teplotou. Míchání probíhá za daných podmínek, díky kterým se získají částice požadované velikosti, které polymerují v tzv. surový gel. Ten následně slouží k výrobě různých druhů silikagelu. [1, 8]

#### Mletý oxid křemičitý

Mletím vysoce čistého křemene, pískovce nebo křemenného písku se získávají částice mletého oxidu křemičitého. Následně se čistí proudem vzduchu, aby se odstranily příměsi, jako je kaolin, slída, živec apod. Mletý oxid křemičitý užívaný jako plnivo obsahuje více než 99 % SiO<sub>2</sub>. Má tedy vysokou čistotu, nízkou vlhkost, je chemicky inertní a má relativně malou plochu povrchu a nízkou absorpci kapalin. [1, 8]

## 1.3 Srovnání siliky se saze

Saze i silika se hodnotí dle tří základních charakteristik [9]:

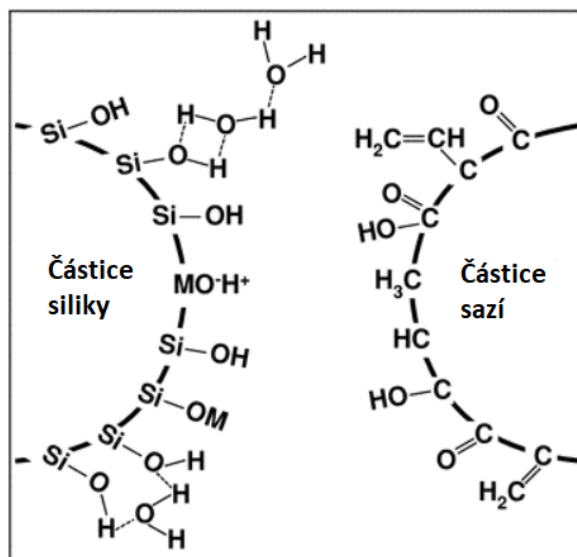
- Velikost primárních částic
- Struktura
- Povrchová aktivita

Struktura sazí je řetězovitá a rozvětvená, což má významný vliv na vlastnosti při zpracování a vulkanizaci kaučukových směsí. Naproti tomu struktura oxidu křemičitého je tvořena vodíkovými vazbami jednotlivých částic za vzniku shluků, nikoli řetězců. Tato struktura je přechodná a během míchání a použití přísad se snadno mění nebo zajiká. [1, 9]

Povrchová aktivita se týká přítomnosti funkčních skupin na povrchu sazí, které umožňují jejich navázání na polymer. Ve srovnání například s grafitem, při stejné velikosti částic, je nemožné jej použít jako výztužné plnivo, právě díky nedostatku těchto povrchových skupin. [2, 9]

Nejdůležitější však je u obou materiálů jejich měrný povrch. Vysoké hodnoty měrného povrchu předpovídají vysokou úroveň vyztužení. Hodnoty měrného povrchu siliky jsou při srovnatelné velikosti částic vyšší, než hodnoty sazí. [9]

Pro účinné ztužení je však důležitá již zmíněná přítomnost povrchových funkčních skupin, které poskytují podstatnou vazbu plnivo-elastomer. Na rozdíl od organické povahy sazí, povrch oxidu křemičitého je anorganický, pokrytý silanolovými skupinami. (viz obr. 2). [1, 2, 9]



Obrázek 2: Srovnání povrchu siliky a sazí [9]

Tyto silanolové skupiny způsobují hydrofilní reaktivitu sráženého oxidu křemičitého. Díky vázaným molekulám vody povrch siliky není schopen vytvořit silnou vazbu s organickými elastomery. To má za následek vynikající pevnost v tahu, avšak špatnou odolnost proti oděru a nadměrné zahřívání - ve srovnání se sazí. Nežádoucí vlastnosti lze vylepšit modifikací silany. [6, 9, 10]

## 2 ORGANOSILANY

Organosilany jsou molekuly složené z jednoho centrálního atomu křemíku se čtyřmi vazbami, na které jsou vázány určité substituenty. Tyto substituenty mohou být téměř jakékoliv kombinace nereaktivních, anorganicky reaktivních nebo organicky reaktivních skupin. Silany jsou nejmenší molekuly na bázi křemíku, což zajišťuje dobrou hloubku průniku do substrátu a také fungují jako adhezní či kondenzační činidla. [11, 12]

Silan, který obsahuje alespoň jednu vazbu uhlík-křemík, se označuje jako organosilan. V mnoha aplikacích je termín „silan“ obecným termínem, který se obvykle vztahuje na organofunkční alkokysilan. Termíny silan, alkokysilan, organosilan a organofunkční alkokysilan jsou používány zaměnitelně. Reagují se sebou a se všemi hydroxylovými skupinami v substrátu, často když je přítomna vlhkost, tvořící síť silikonového kaučuku. Tato tvorba silných chemických vazeb zajišťuje stabilitu. [11, 12]

Stabilita vazby C – Si je hlavním důvodem širokého využití organosilanů. Křemík je výrazně elektropozitivnější než uhlík, což vede k polarizaci vazby uhlík-křemík a k nukleofilnímu ataku dochází na křemíku. Délka vazby C – Si je významně větší než typická vazba C – C. [10]

### 2.1 Struktura organosilanů

Obecný vzorec můžeme napsat ve tvaru  $X-R-Si(OR')_3$ . Molekula organosilanu má tedy tři klíčové prvky [13]:

- **X**: Nehydrolyzovatelná organická skupina - Tato skupina může být reaktivní vůči dalším chemikáliím (např. amino, epoxy, vinyl, metakrylát, síra) nebo nereaktivní (např. alkyl).
- **R**: Hydrolyzovatelná skupina - Alkokyskupina (např. methoxy-, ethoxy- nebo isopropoxy- skupina) nebo acetoxyskupina.  
Může reagovat s různými formami hydroxylové skupiny přítomné v minerálním plnivu nebo polymeru a uvolňuje alkoholy (methanol, ethanol, propanol) nebo kyseliny (kyselina octová). Tyto skupiny mohou poskytovat spojení s anorganickými nebo organickými substráty.
- **R'**: Tzv. mezičlánek - Typicky arylový nebo alkylový řetězec (propyl-).

Díky své dvojité reaktivitě slouží organosilany jako můstky mezi anorganickými nebo organickými substráty (minerály, plniva, kovy, celulóza atd.) a organickou polymerní maticí (kaučuk, termoplasty, termosety atd.). Může výrazně zlepšit adhezi mezi nimi. [13]

## 2.2 Reakce organosilanů

Silany se nejčastěji používají jako spojovací činidlo.

S anorganickou složkou reagují poměrně snadno, zejména pokud podklad obsahuje křemík, hliník nebo většinu těžkých kovů, to pak probíhá reakce velmi rychle a dynamicky ve většině situací. Na povrchu vznikají díky hydrolyze alkoxy skupin silanoly, což je podmíněno přítomností vody. Ty následně reagují s kovovými skupinami a vznikají kovalentní vazby mezi anorganickou složkou a silanem. Poté dochází na rozhraní obou složek ke kondenzaci silanolů mezi sebou a vzniká takzvaná zesíťovaná siloxanová struktura. Aby byly vzniklé silanoly ve stabilní formě je nutné, aby povrch materiálu obsahoval hydroxylové skupiny. [12]

Interakce s organickou složkou je složitá. Je důležité, aby reaktivita silanu odpovídala dané organické složce. Pokud se organická skupina na silanu podílí například na síťování daného materiálu nebo na ztužení struktury konečného výrobku, pak je funkce silanu optimální. [12]

## 2.3 Modifikace organosilany

Pomocí silanů spojujeme materiály z rozdílných chemických materiálů a hrají tedy významnou roli v modifikaci plniv. Vzniklá vazba mezi materiály závisí například na [8]:

- reaktivitě organické složky s polymerem
- vlivu určitých faktorů na adsorpci, např. pH, rozpouštědla
- mobilitě vazebného činidla
- chemickém složení charakteru povrchu plniva
- mechanismu působení a chemické struktury vazebného činidla
- chemickém složení a reaktivitě polymerního materiálu
- mechanismu fyzikální a chemické adsorpce vazebného činidla na povrch plniva
- povrchovém napětí polymerního materiálu

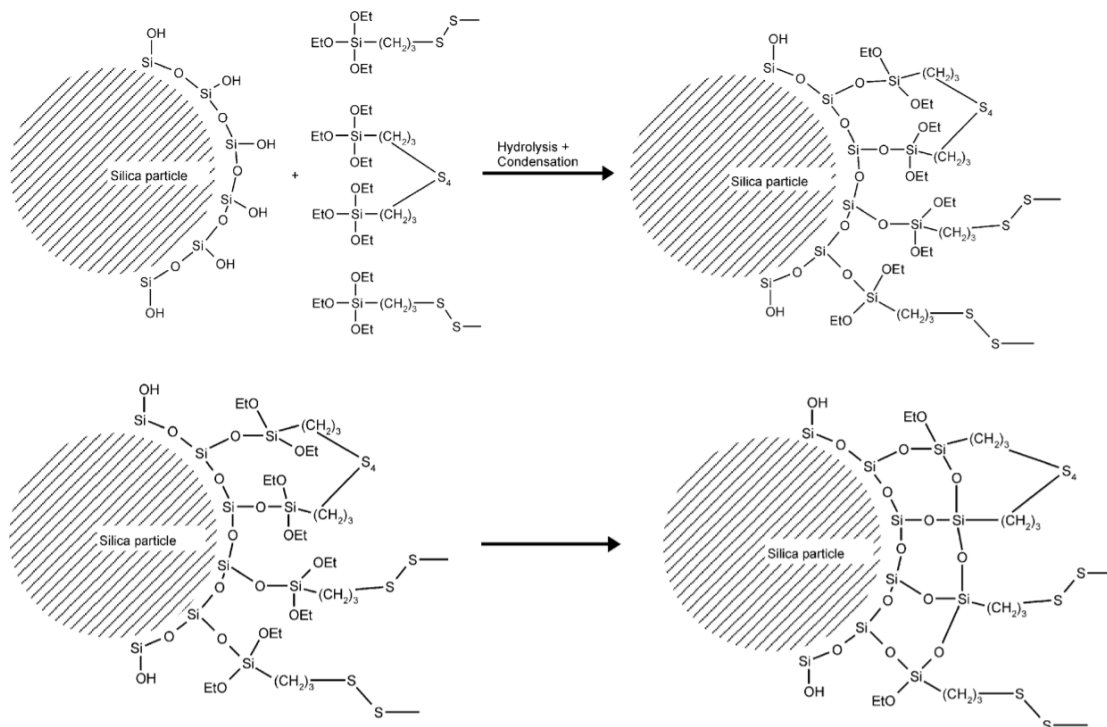


### 3 SILANIZACE

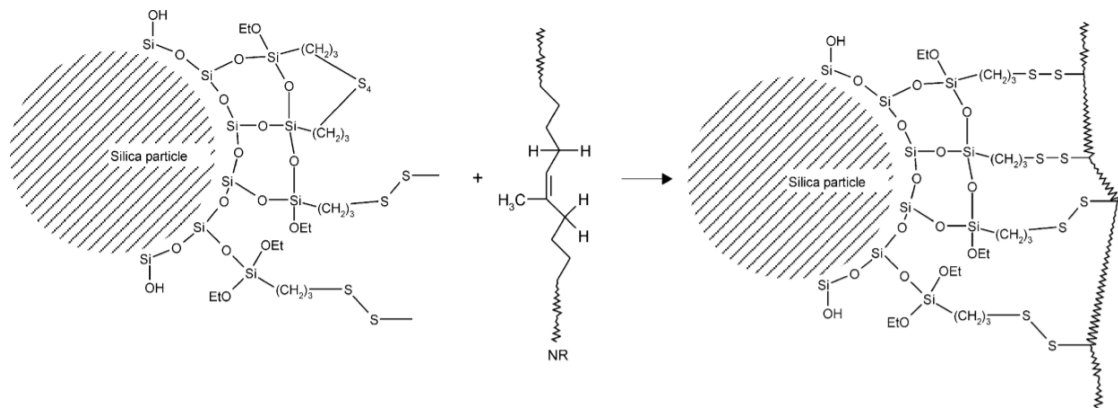
Pro dosažení nezbytného spojení mezi přirozeně hydrofilním povrchem oxidu křemičitého a hydrofobní kaučukovou maticí se, jak už bylo v předešlé kapitole zmíněno, běžně používají silany. Typ modifikace povrchu částic siliky silanem má zásadní vliv na interakci mezi plnivem a kaučukovou maticí. Na jedné straně monofunkční silany (např. triethoxyoktylsilan OCTEO) reagují pouze s OH skupinami na povrchu oxidu křemičitého a činí je hydrofobními. To snižuje vysokou povrchovou energii částic oxidu křemičitého a interakci silika-silika, což činí tato plniva kompatibilnější s kaučukovou maticí. V důsledku toho mohou být takto modifikované částice siliky dispergovány mnohem lépe v kaučukové matici. [7]

Na druhé straně, dvojfunkční silany obsahující skupiny síry (např. bis(triethoxysilyl) propyltetrasulfid TESPT) jsou schopny reagovat s povrchem oxidu křemičitého a kaučukovou maticí za vzniku vazby silikonových částic na kaučuk. To znamená, že během vulkanizace kaučuku vzniká chemické spojení mezi silanem a kaučukem, což má za následek výraznější mechanické ztužení a lepší odolnost proti oděru. [7]

Na obrázku 3 jde vidět, jak probíhá silanizace mezi silikou a silanem TESPT a navázání modifikovaných částic na kaučuk je znázorněno na obrázku 5.



Obrázek 3: Spojení TESPT s povrchem siliky [14]



Obrázek 4: Vazba částic siliky modifikovaných TESPT na kaučuk [14]

Zjednodušeně reakce probíhá tak, že skupina atomu křemíku substituovaného hydrolyzovanými alkoxy skupinami je schopná vytvořit stabilní siloxanové vazby s povrchem minerálního plniva, který obsahuje silanolové skupiny na povrchu a tím ho modifikovat. Druhá, organická, reaktivní nehydrolyzovaná skupina navázaná obvykle přes krátký alkylový řetězec na atom křemíku je většinou reaktivní s použitým elastomerem. [6]

## 4 CHARAKTERIZACE ČÁSTIC POMOCÍ MALOÚHLOVÉHO ROZPTYLU RENGENOVÝCH PAPRSKŮ

### 4.1 Rentgenové záření (RTG)

Rentgenové paprsky jsou forma elektromagnetického záření. Přírodními zdroji rentgenového záření jsou hlavně hvězdy, uměle se získává v rentgence nebo v betatronu. Vlnová délka se pohybuje v intervalu  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$  m a dle ní můžeme rozlišit dva druhy RTG záření:

- měkké:  $\lambda = 10^{-8} - 10^{-10}$  m
- tvrdé:  $\lambda = 10^{-10} - 10^{-12}$  m

Rentgenové vlnové délky jsou kratší než vlnové délky UV paprsků a jsou obvykle delší než spektra gama paprsků. [15, 16, 17]

Rentgenové záření lze rozdělit podle způsobu vzniku na brzdné a charakteristické.

#### Brzdné záření

Brzdné záření vzniká při brzdění elektronu, např. dopadem na povrch látky. Rychle letící elektrony se dopadem na anodu náhle zbrzdí a nastane přeměna jejich kinetické energie na energii fotonů elektromagnetického záření. Toto záření obsahuje fotony všech vlnových délek, počínaje tzv. mezní vlnovou délkou. Spektrum brzdného záření je spojité. [16]

#### Charakteristické záření

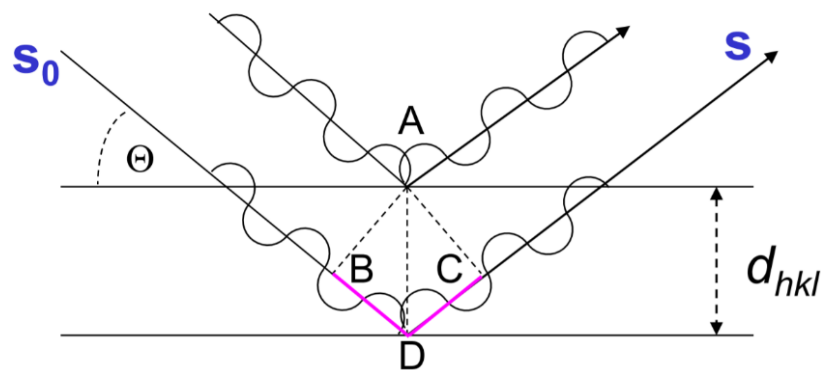
Rychlé elektrony, které mají značnou energii, mohou při brzdění v kovu předat jeho atomům takové množství energie, že dojde k uvolnění některého z vnitřních elektronů antikatody. Na toto místo přejde elektron z nejbližší slupky o vyšší energii. Díky tomu, že musí elektron snížit svou energii, dojde k vyzáření fotonu. Spektrum charakteristického záření je čarové, kde poloha čar odpovídá uspořádání elektronového obalu atomu a je pro daný kov charakteristická. [16, 17]

#### 4.1.1 Braggova rovnice

Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim. Jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v prostoru. Studium

tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [18]

Rentgenové záření se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje na částicích krystalové mřížky, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích dalších mřížkových rovin. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovným celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou rovnicí. [18]



Obrázek 5: Odraz RTG paprsků, podmínky difrakce [19]

Kde:  $s_0$  ... jednotkový vektor primárního záření

$s$  ... jednotkový vektor rozptýleného záření

Podmínky difrakce [19]:

$$BD = d \sin \theta \quad (1)$$

$$DC = d \sin \theta \quad (2)$$

$$BD + DC = n\lambda \quad (3)$$

**Braggova rovnice** [19]:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

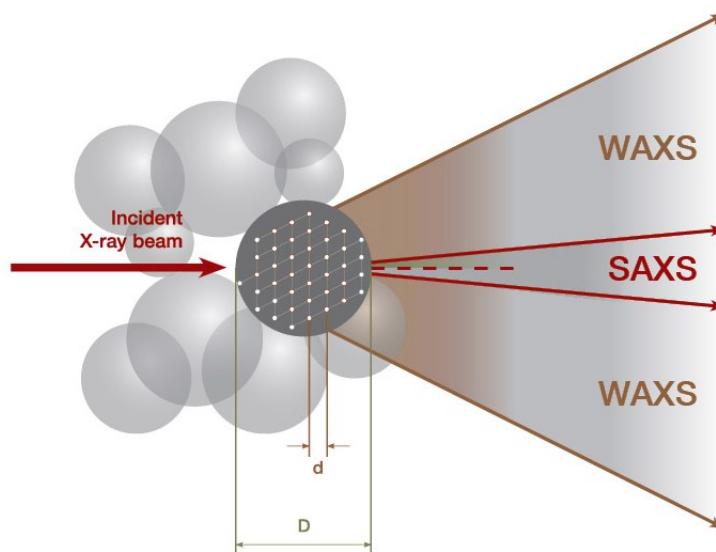
Kde:  $d$  ... mezivěrovinná vzdálenost

$\theta$  ... úhel dopadu paprsku

$\lambda$  ... vlnová délka

$n$  ... celé číslo

Rozptýlené rentgenové paprsky mohou být zaznamenány v různých úhlech. Obecně lze říci: Čím větší jsou částice vzorku, tím menší je úhel rozptylu [20].



Obrázek 6: Rozdíl mezi úhly u SAXS a WAXS [20]

#### 4.1.2 Širokoúhlý rozptyl

Používá se pro charakterizaci menších struktur, jako jsou krystalické mřížky polymerů na atomové a molekulární úrovni. Využívá se zde monochromatické rentgenové záření k vytvoření difrakčního obrazce vzorku. Jako širokoúhlý rozptyl (WAXS) se označuje rentgenová difrakce v difrakčním úhlu  $2\theta > 5^\circ$ , čímž se liší od techniky maloúhlového rozptylu rentgenového záření (SAXS) s  $2\theta < 5^\circ$ . WAXS umožňuje analýzu struktur pod velikostí nanometrů ( $d < 1 \text{ nm}$ ), jako jsou atomy a interatomové vzdálenosti. [20, 21]

#### 4.1.3 Maloúhlový rozptyl

Maloúhlový rozptyl rentgenových paprsků je nedestruktivní metoda pro zkoumání nanostruktur v kapalinách a pevných látkách.

Každý systém SAXS se skládá z rentgenového zdroje, kolimačního systému, beam stopu a detektoru. Pro zpracování a vyhodnocení naměřených dat rozptylu slouží vhodný software.

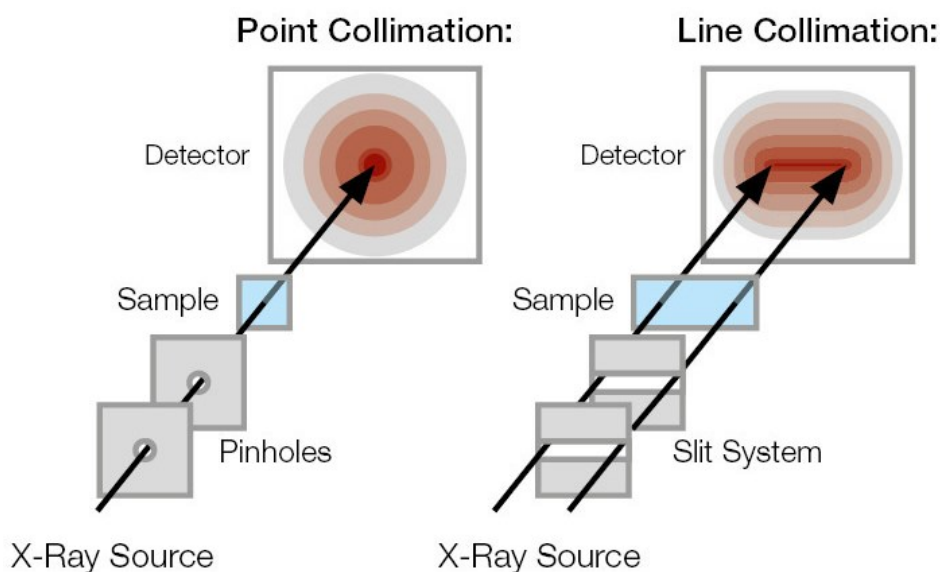
SAXS se nejčastěji používá pro určení parametrů u nanostrukturovaných vzorků, jakými jsou například tvar, velikost, vnitřní struktura, krystalinita a pórovitost. [20, 22]

### Zdroj záření

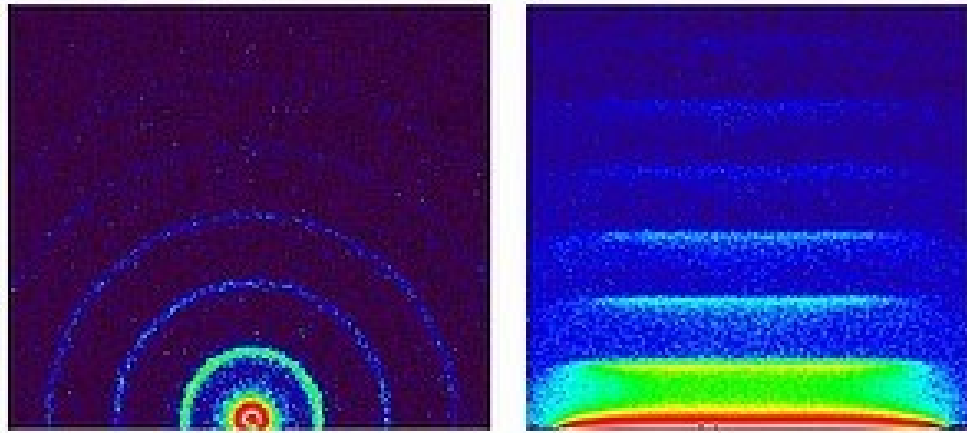
Ve většině případů je zdrojem uzavřená rentgenová trubice, mikrotrubice nebo rotující anoda. Elektrický proud ohřívá vlákno tak, že jsou emitovány elektrony. Používá se vysoké napětí (kolem 30 - 60 kV) přes vlákno a anodu tak, aby elektrony byly urychleny směrem k anodě. Když elektrony narazí na anodu, jsou zpomaleny, což způsobí emisi rentgenového záření. Intenzita rentgenové trubice (počet fotonů) je řízena hustotou počtu elektronů (proud), které zasáhly anodu. U SAXS je anoda většinou měděná. Měděné trubice pracují obvykle s výkonem 2 kW, jehož lze dosáhnout napětím 40 kV a proudem 50 mA. [23]

### Typy kolimace

Před rozptylem jsou rentgenové paprsky transformovány do dobře definovaného paprsku ve tvaru čáry nebo bodu. Tento proces se nazývá kolimace. Každý typ kolimace v systému SAXS je ideální pro různé aplikace.



Obrázek 7: Kolimace bodová a čarová [20]



Obrázek 8: Znáornění bodové a čarové kolimace ve 2D [20]

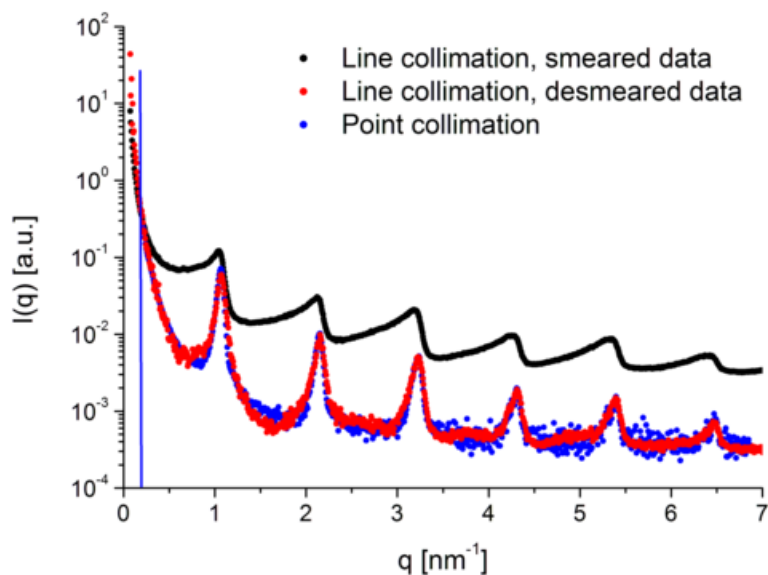
### ***Bodová kolimace***

Paprsek je tvarován na malý kruhový nebo eliptický bod. Osvětluje se pouze malá část vzorku. Rozměry jsou často  $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ . Rozptyl je tedy centrálně-symetricky rozložen kolem tohoto osvětleného bodu a 2D obraz v detekční rovině se skládá ze soustředných kruhů kolem primárního paprsku (viz. obr. 20). [23]

Vzhledem k malému objemu osvětleného vzorku je rozptýlená intenzita malá. S použitím bodové kolimace je také velmi obtížné získat úzký a čistý paprsek, což má za následek obecně špatné rozlišení. To může být trochu zlepšeno zvýšením vzdálenost mezi vzorkem a detektorem. [20, 23]

### ***Čarová kolimace***

Čarová kolimace omezuje paprsek jen v jednom rozměru, profil paprsku je tedy dlouhá, ale úzká linka s rozměry typicky  $20 \times 0,3 \text{ mm}^2$ . Objem osvětleného vzorku je mnohem větší než v bodové kolimaci (asi 50 až 100 krát) a rozptýlená intenzita (při stejné hustotě toku) je tedy o stejné množství vyšší. Doba měření je proto asi 100 krát kratší než u bodové kolimace. U čarové se pohybujeme v řádu sekund až minut a u bodové může měření trvat až hodiny. Velký objem vzorku však způsobuje podstatné rozšíření difrakčního obrazce (viz obr. 20), takže profily paprsků musí být měřeny a zpracovány do vyhodnocení dat. Při menších úhlech lze efekt rozmazání eliminovat dodatečným matematickým zpracováním, tzv. „desmearing“. Je prováděn přímo programem přes definované matematické operace. [20, 23]



Obrázek 9: Křivky bodové kolimace a čarové kolimace před a po desmearingu [23]

### Beam stop

Úkolem beam stopu je zabránit tomu, aby paprsek s vysokou intenzitou přímo zasáhl detektor – zastínění primárního paprsku. Není to jen z důvodu, že by mohl být detektor zničen, ale zejména kvůli možnému překrytí relativně slabého signálu ze vzorku primárním paprskem.

Používají se dva různé typy. První typ je vyroben z hustých materiálů, jako je olovo nebo wolfram, které blokují přímý paprsek úplně. Druhý typ je vyroben z průhledných materiálů a ty zeslabují úroveň intenzity paprsku tak, že může být detektorem bezpečně zpracován. Výhodou transparentního beam stopu je, že intenzita primárního paprsku je monitorována současně s rozptylem vzorku. [23]



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENT

Praktická část se věnuje přípravě modifikovaných částic siliky silany a jejich charakterizace pomocí TGA a maloúhlového rozptylu RTG záření.

### 5.1 Příprava částic

#### 5.1.1 Použité materiály

Pro modifikaci částic srážené siliky byly použity čtyři druhy silanů: Dynasylan OCTEO a PTEO, TESPĐ a MPS.

Jako kapalná fáze byl použit dekan, který byl po modifikaci vymyt pomocí hexanu.

#### **Dynasylan OCTEO**

Oktyltrietoxysilan je monomerní alkylfunkční silan se středním řetězcem. Je rozpustný v běžných nepolárních organických rozpouštědlech. Má nízkou těkavost a viskozitu. Může být použit jako povrchový modifikátor pro vytvoření hydrofobního povrchu na anorganických plnivech a pigmentech. Alkylová funkčnost středního řetězce vede k jedinečným vlastnostem sloučenin, pokud jsou minerály nebo pigmenty jím ošetřené zabudovány do polymerů. [24]

#### ***Základní fyzikálně chemické vlastnosti***

- Vzhled: čirá bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem
- Bod tání: - 75 °C
- Bod varu: 265 °C
- Bod vzplanutí: > 93,1 °C
- Hustota: 0,88 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)
- Rozpustnost ve vodě: nemísitelný [24]

#### **Dynasylan PTEO**

Propyltrietoxysilan je důležitou složkou sol-gelových systémů. Má nízkou viskozitu. Je považován za trifunkční, protože všechny tři alkoxy skupiny mohou hydrolyzovat. Obsahuje také propylovou skupinu, která dodává povlakům hydrofobní charakter. Hydrolyza vede k silanolovým skupinám, které při následné kondenzační reakci vytvářejí velmi stabilní siloxanové vazby. Kondenzace nastává paralelně s hydrolyzou,

jakmile vznikne určité množství silanolových skupin. Absolutní a relativní míra hydrolyzy a kondenzace závisí na řadě faktorů. Mezi nejdůležitější faktory patří pH, koncentrace, rozpouštědlo, teplota a katalyzátor. [25]

#### ***Základní fyzikálně chemické vlastnosti***

- Vzhled: bezbarvá aromatická kapalina
- Bod tání:  $< -100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod varu:  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod vzplanutí:  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Hustota:  $0,89\text{ g/cm}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Rozpustnost ve vodě: nemísitelný [25]

#### **TESPD**

#### ***Základní fyzikálně chemické vlastnosti***

- Chemický vzorec: (bis[3-(triethoxysilyl)propyl]disulfid)
- Vzhled: nažloutlá kapalina charakteristického zápachu
- Bod tání:  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod varu:  $269\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod vzplanutí:  $129\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Hustota:  $1,0\text{ g/cm}^3$  ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Molekulární hmotnost:  $448\text{ g/mol}$
- Rozpustnost ve vodě: nemísitelný [26]

#### **MPS**

(3-merkaptopropyl)trimethoxysilane se používá pro systémy síťované sírou a oxidem kovu, slouží jako spojovací činidlo pro plasty, EPDM kaučuky, polysulfidová lepidla, jako blokuující, vazebné a separační činidlo, mazivo a jako činidlo pro zesílení. [27]

#### ***Základní fyzikálně chemické vlastnosti***

- Vzhled: čirá kapalina
- Bod varu:  $213 - 215\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Bod vzplanutí:  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$

- Hustota: 1,057 g/cm<sup>3</sup> (25 °C)
- Molekulární hmotnost: 196,34 g/mol
- Rozpustnost ve vodě: nemísitelný [28]

### 5.1.2 Postup přípravy částic

Každé z připravovaných částic byly modifikovány stejným postupem, jen pokaždé s použitím jiného silanu. Postup byl následující [29]:

Navážily se 2 g siliky, které se vsypaly se do baňky s 19 ml dekanu. Ta se následně vložila na 30 minut do ultrazvukové lázně, aby došlo k částečnému rozbití agregátů siliky. Během toho se připravil roztok tvořený z 8 g silanu s 50ml dekanu. Po uplynutí 30minut se vлил roztok se silanem do baňky se silikou a ta se nechala pod zpětným chladičem 24 hodin při 120°C zahřívat v silikonové lázni.

Následně proběhlo promytí vzniklých částic. Baňka se ochladila a její obsah se následně nechal odstředit 5 minut při 6000 ot/min. Pevný podíl se promyl hexanem a opět nechal odstředit. Proces promývání byl proveden 3x.

Po promytí se částice s obsahem hexanu vložily do vakuové sušárny na 24 hodin, kde došlo k jeho odpaření a získu čistých modifikovaných částic.

Výsledné částice byly charakterizovány pomocí TGA a SAXS.

## 5.2 Charakterizace pomocí TGA

### 5.2.1 Popis metody TGA

Tato metoda se řadí mezi termodynamické metody. Základním principem je měření změn hmotností analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Tato technika se používá především k určení složení polymerů a jejich tepelné stability při teplotách do 1000 °C. Metodu můžeme využít pro materiály, které vykazují ztrátu či získ hmotnosti v důsledku rozkladu, oxidace nebo dehydratace. Ke změně hmotnosti může dojít také v důsledku adsorpce plynů (kyslík, vlhkost apod.). [17, 30]

Ze získaných grafů můžeme získat například tyto informace:

- teploty rozkladu
- tepelnou stabilitu v inertní atmosféře
- oxidační stabilitu
- obsah popela, inertního plniva, vlhkosti a zbytkového rozpouštědla

Při spojení TGA s infračervenou nebo hmotnostní spektroskopií lze velmi přesně identifikovat neznámý materiál. [17, 30]

### **Parametry ovlivňující měření**

Termogravimetrickou analýzu ovlivňuje řada faktorů, které je nutné před spuštěním experimentu zvážit. Volba těchto parametrů má zásadní vliv na výsledek analýzy resp. na tvar TG-křivky. Jde o [30]:

- přípravu vzorku (navážka, velikost částic, homogenita, napěchování vzorku)
- tvar a velikost držáku vzorku (kelímku)
- atmosféra, tlak a vlhkost v píce
- teplotní režim

#### **5.2.2 Postup vlastního měření**

Měření bylo prováděno na přístroji TGA Q50 V20.13 Build 39. Každý vzorek modifikovaných částic byl měřen 2x a poté byly změřeny i čisté silany a čistá silika, tentokrát již bez opakování.

U vzorků bylo první měření prováděno na navážce zhruba 12 mg a probíhalo do teploty 800 °C. Druhé měření proběhlo na vyšší navážce, kolem 20 mg a teplota se posunula až na 850 °C.

Byla použita pánvička z oxidu křemičitého a měření probíhalo při ohřevu rychlostí 10 °C/min až do zvolené teploty 800 °C či 850 °C.

Při měření čisté siliky a silanů se postupovalo obdobně a měření probíhalo do teploty 800 °C. U všech měřeních byla použita inertní dusíková atmosféra, s průtokem 100 ml/min.

## 5.3 Charakterizace pomocí SAXS

### 5.3.1 Příprava vzorku

Pro charakterizaci pomocí malouhlového rozptylu se z částic nejdříve připravila pasta. Jako disperzní prostředí se použil dekan a hmotnostní poměr dekanu k částicím byl 3:2.

Navážka částic na jedno měření se pohybovala kolem 1 g. Bylo by možné mít i nižší navážku, ale práce s tak malým objemem by byla zbytečně komplikovaná.

Pasta se připravila těsně před měřením, aby nedošlo k odpaření dekanu. Měření se provádělo na přístroji SAXS Anton Paar SAXSpace, a to i na částicích ve formě prášku, ale manipulace s ním byla obtížnější a výsledky hůře zpracovatelné.

Připravená pasta se převedla do kovové cely mezi dvě PET folie a uzavřela, vložila se do držáku, kdy vzdálenost mezi vzorkem a detektorem SDD byla 307,3 mm. Komora přístroje se zavřela a evakuovala.



Obrázek 10: Přístroj SAXS Anton Paar SAXSpace a vnitřní komora se vzorkem

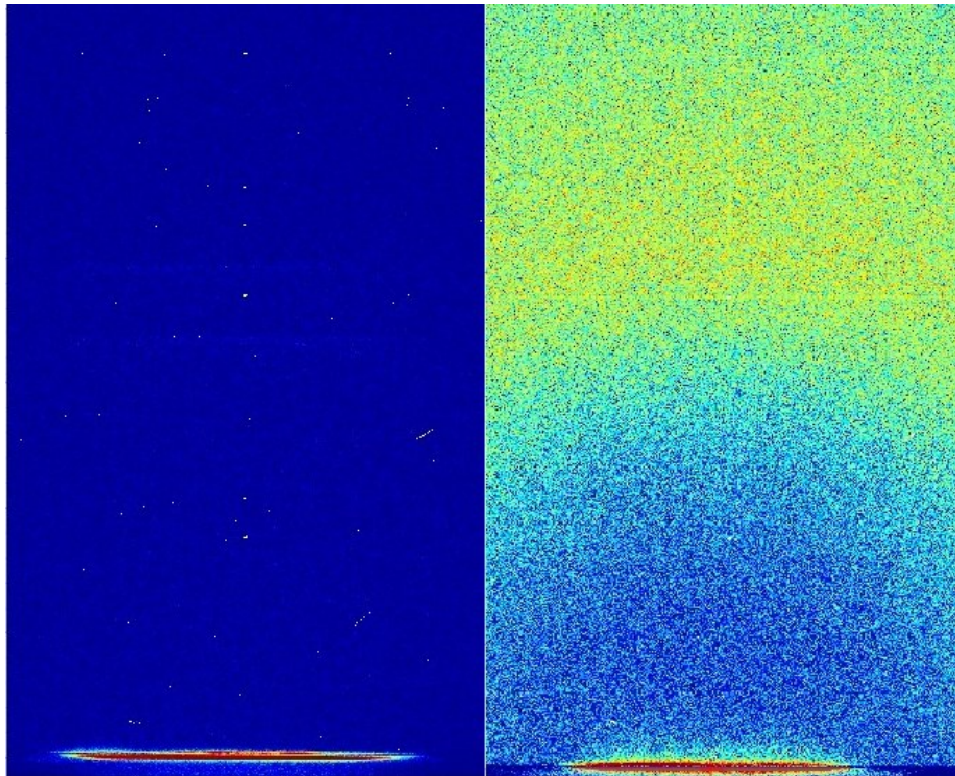
Doba expozice vzorku byla vždy 5 minut, během toho času proběhlo pět měření po šedesáti sekundách a program získaná data zprůměroval. Byl použit čarový kolimační systém, operační napětí  $U = 40$  kV a proud  $I = 50$  mA.

Pro vyšší reprodukovatelnost dat se provedlo měření na 5vzorvích měření modifikovaných částic a také u čisté siliky. Jeden vzorek byl ve formě prášku a čtyři ve formě pasty.

### 5.3.2 Analýza naměřených dat

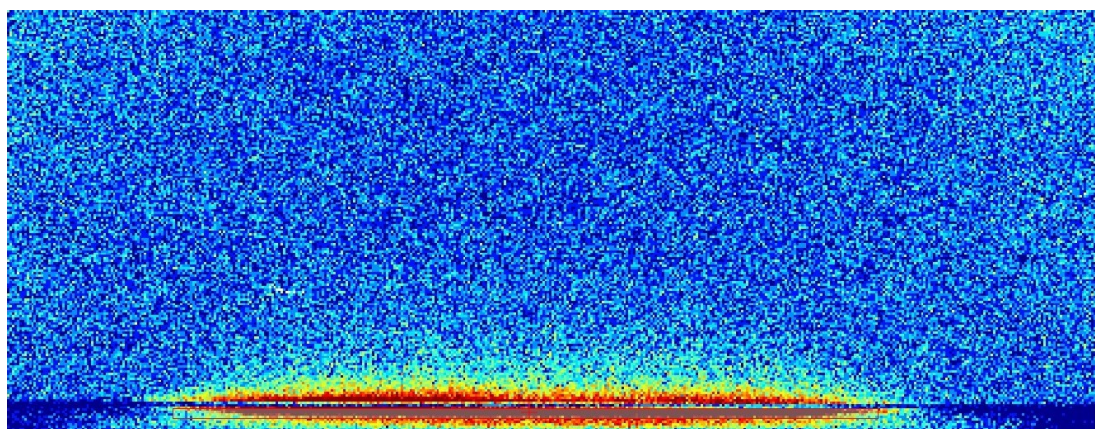
Měření přináší data, která jsou zobrazována formou 2D obrázků. Pro další analýzu je nutné data transformovat do 1D formy.

Jako první je nutné naměřit prázdnou celou.



Obrázek 11: 2D data, rozdíl mezi měřením bez cely a s prázdnou celou

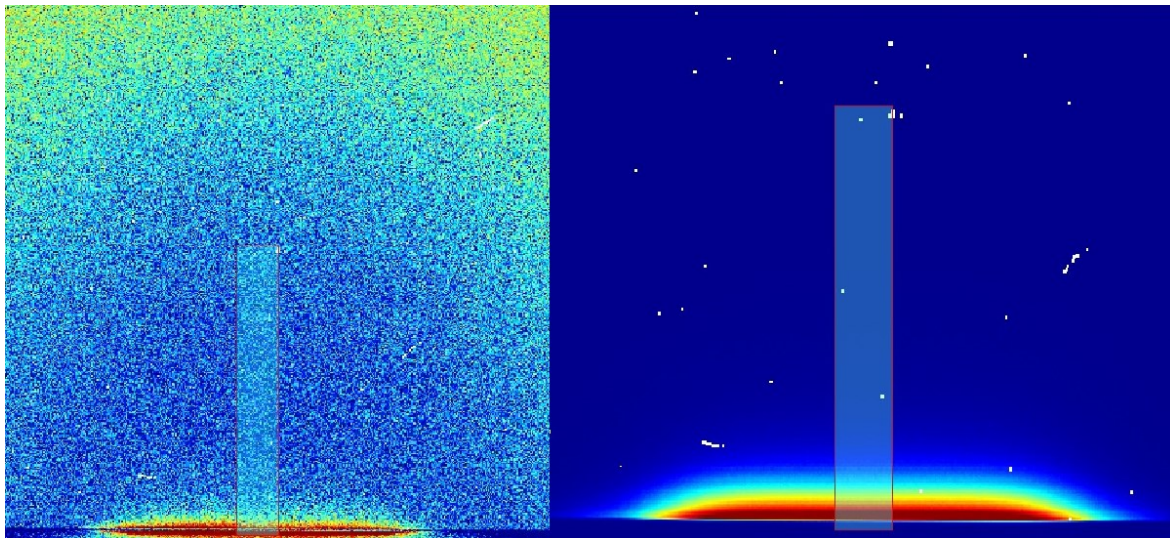
Na datech v obrázku 11 se označí oblast, kde se na ose x zhruba nachází primární paprsek. Program z označené oblasti matematicky vypočítá nejvyšší intenzitu a tím určí bod, jež vyznačuje přesnou polohu primárního paprsku.



Obrázek 12: Určení primárního paprsku

Nulový paprsek je nutné určovat z průchodu záření prázdnou celou. Když by byl stanovován z měření s celou se vzorkem, nešel by na detektoru vidět – viz obr. 13. Intenzita záření je po průchodu vzorkem nižší a tudíž by se absorboval v beam stopu.

Dále následuje tzv. Q transformace, kdy jsou data transformována do rozptylového vektoru. Je vyznačena analyzovaná oblast. Výška zvolené oblasti závisí na tom, jak velké částice jsou analyzovány – agregáty, primární částice nebo molekuly.



Obrázek 13: Vybraná oblast u prázdné cely a u vzorku částic modifikovaných TESTD

Na vybrané oblasti program provede binning (zprůměruje oblast). Při dalších krocích se již pracuje s daty v 1D.

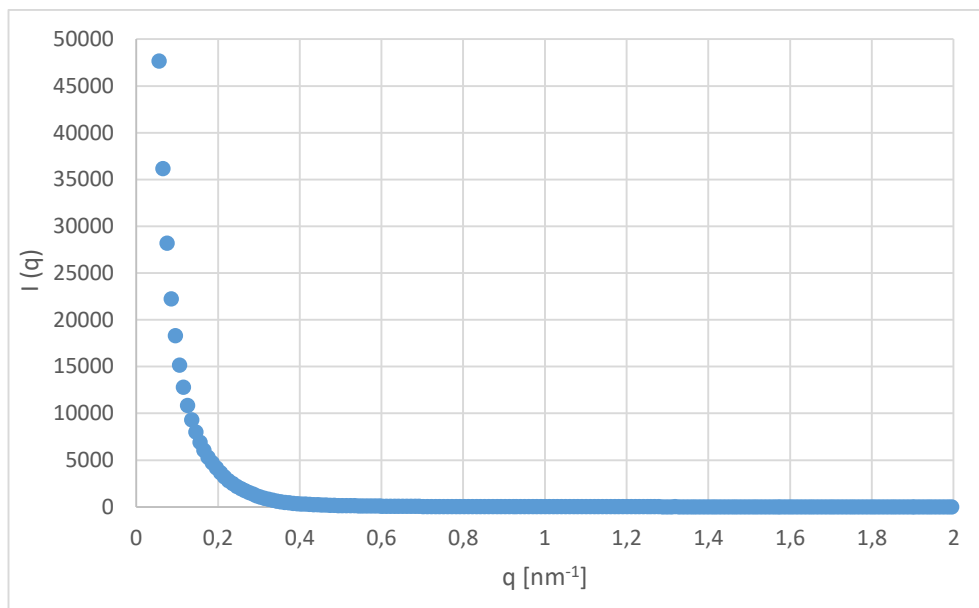
Následuje desmear, který je založen jen na matematických operacích podle algoritmu J. A. Lakeho.

Poslední operací před samotným vyhodnocením dat je odečtení pozadí. Tím se nepatrně sníží intenzita.

### 5.3.3 Vyhodnocení dat

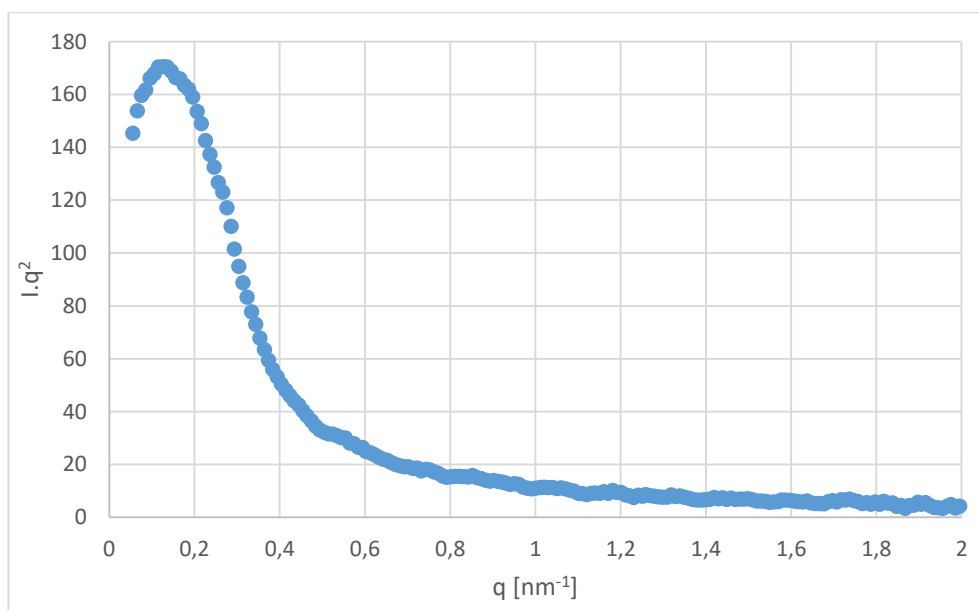
Z programu, který transformoval naměřená data, byly získány hodnoty intenzity rozptylu a rozptylového vektoru.





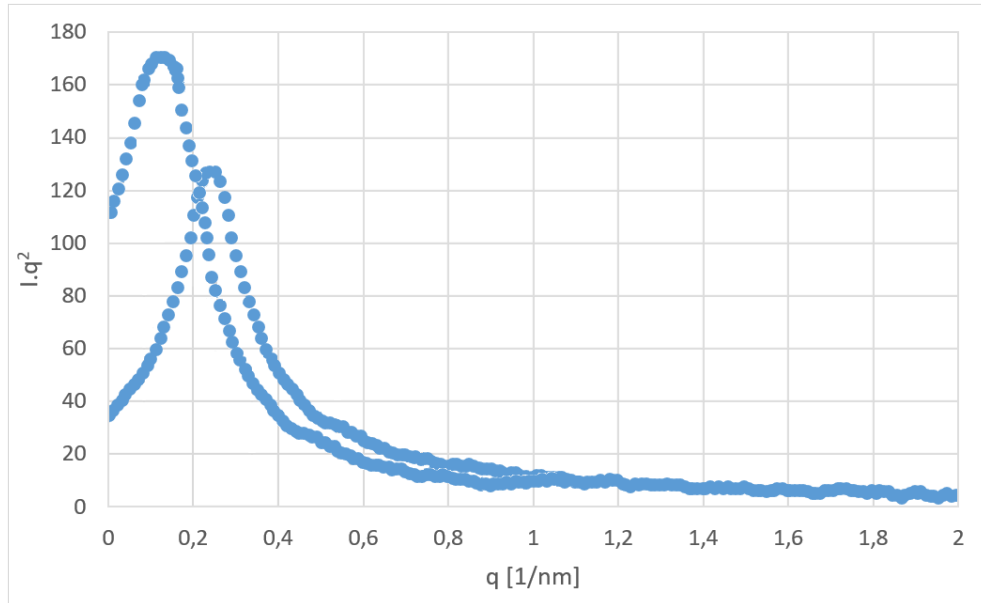
Obrázek 14: Graf závislosti intenzity rozptylu  $I(q)$  na rozptylovém vektoru  $q$

Intenzita rozptylu byla vynásobena druhou mocninou rozptylového vektoru a získaná data byla vynesena opět v závislosti na  $q$ .



Obrázek 15: Graf závislosti  $I \cdot q^2$  na rozptylovém vektoru  $q$

V grafu nazývaném Kratkeho plot, na obrázku 15, se skrývají dvě křivky – primárních částic a agregátů. Jejich teoretická vizualizace je znázorněna na obrázku 16.



Obrázek 16: Rozložení křivky na dva píky – nižší pík představuje primární částice, vyšší agregáty

Pro vyhodnocení dat byla použita analýza Kratkeho plotu [32].

$$G_i(q) = \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i q} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{q}{q_i}\right)}{2\sigma_i^2}\right) \quad (5)$$

Kde: A ... amplituda (výška píku)

$\sigma$  ... šířka píku

q ... poloha píku

Multiparametrické přizpůsobení dvou překrývajících se křivek bylo dosaženo pomocí součtu funkcí  $G_{si}$  a  $G_{agg}$  [32].

$$G(q) = G_{si}(q) + G_{agg}(q) \quad (6)$$

Poloha píku primárních částic byla zafixována na  $q_{si} = 0,314 \text{ nm}^{-1}$ , protože při modifikaci se pracovalo stále se stejnými částicemi siliky a velikost primárních částic použité srážené siliky je známá ( $R_{si} = 10 \text{ nm}$ ). Tím se snížil počet volných parametrů. Pomocí vztahu 5 byly dopočítány parametry píku agregátů.

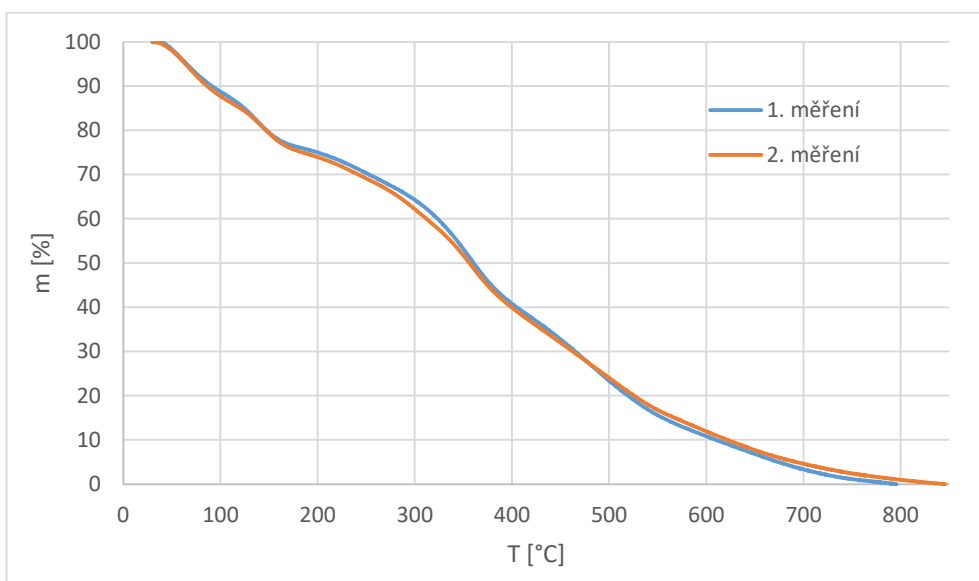
Poloměr agregátů byl následně dopočítán ze vztahu [32]:

$$R_{agg} = \frac{\pi}{q_{agg}} \quad (7)$$

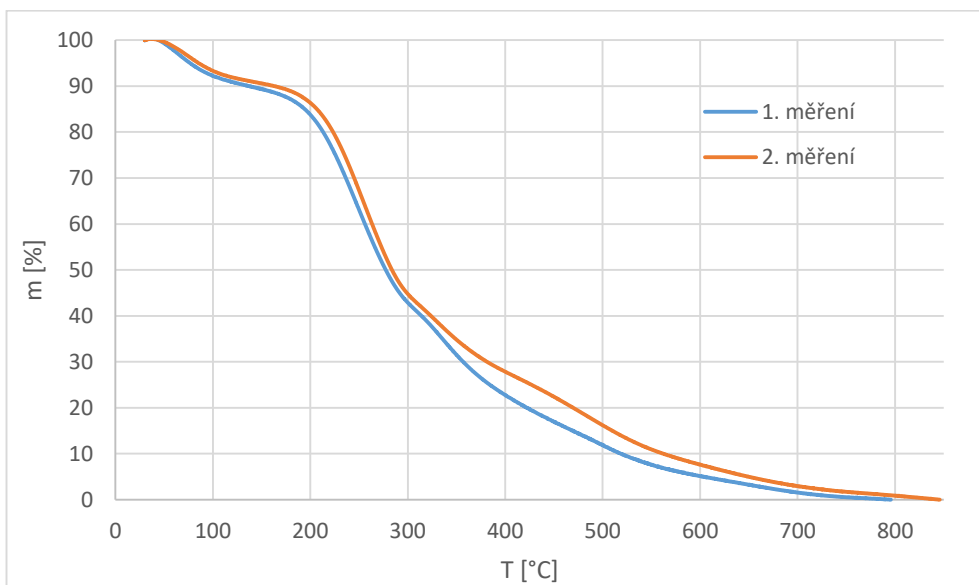
## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Reprodukovatelnost měření TGA

Jako první metoda charakterizace částic byla použita termogravimetrická analýza. Pro modifikované částice bylo měření provedeno vždy dvakrát, ale jejich průběh byl velmi podobný (viz obr. 17 a 18), proto se v následujících grafech se pro lepší orientaci uvádí pouze první ze dvou měření.



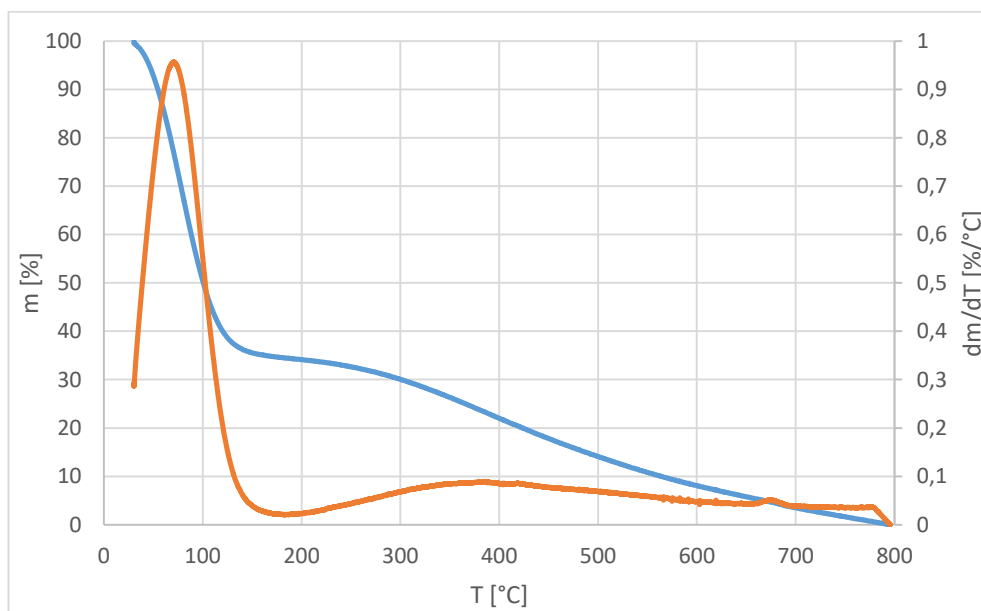
Obrázek 17: Graf ukazující reprodukovatelnost měření TGA u částic modifikovaných silanem MPS



Obrázek 18: Graf ukazující reprodukovatelnost měření TGA u částic modifikovaných silanem TESP

## 6.2 Naměřené hodnoty na TGA

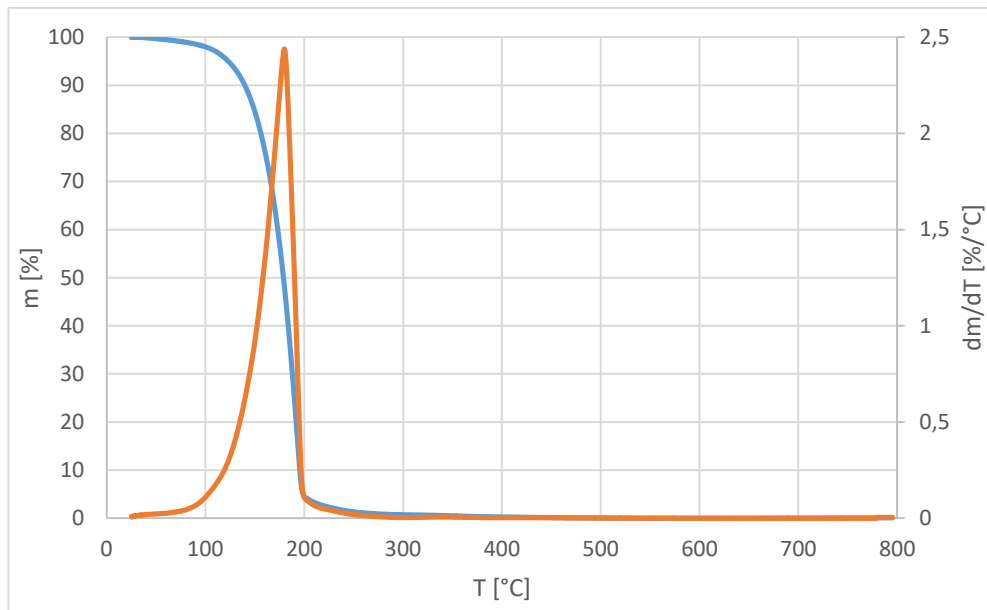
V grafech na obrázcích 19 – 27 je znázorněno, jaký vliv má na materiál zvyšující se teplota v rozmezí 30 °C až 800 °C.



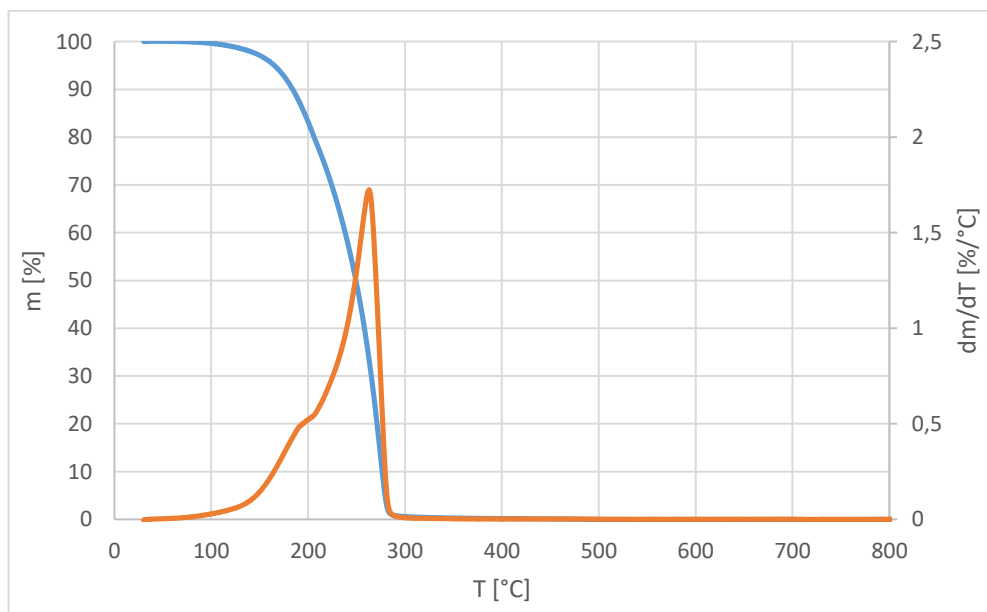
Obrázek 19: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice čisté siliky

Před měřením siliky nedošlo k jejímu vysušení, a jak bylo v první kapitole teoretické části zmíněno, její částice obsahují vázanou vodu. Díky tomu může být z grafu na obr. 19 usouzeno, že pík charakterizuje proces sušení, kdy došlo k odpaření vody vázané v materiálu. Samotná silika je anorganického charakteru, takže k tepelnému rozkladu nedošlo.

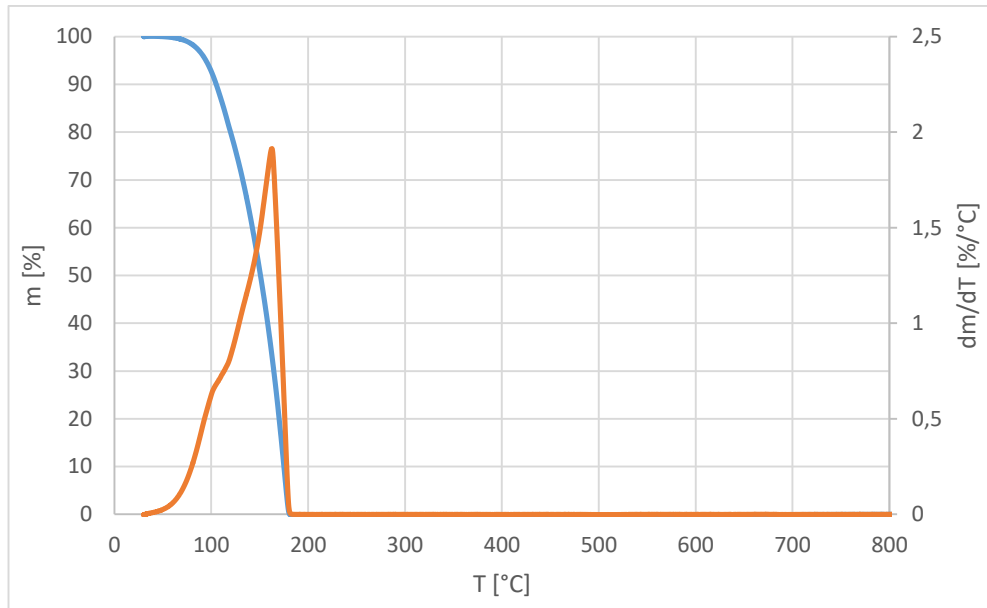
Organosilany jsou kapaliny a všechny námi použité mají teplotu varu mezi 170 – 270 °C. Grafy na obr. 20 – 23 znázorňují, při jaké teplotě, za námi stanovených podmínek měření, došlo k odpaření každého typu silanu.



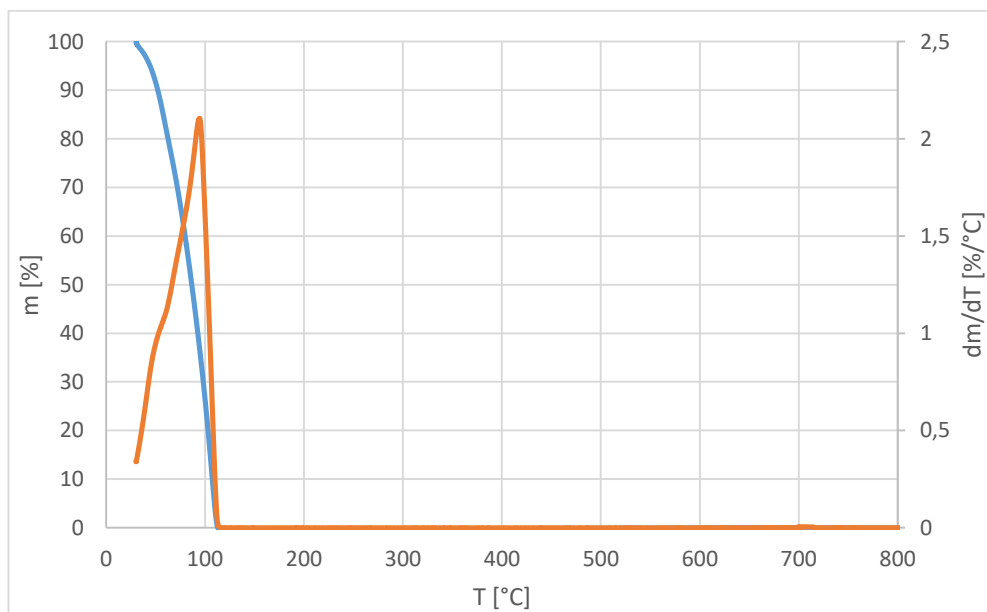
Obrázek 20: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan MPS



Obrázek 21: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan TESP



Obrázek 22: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan OCTEO

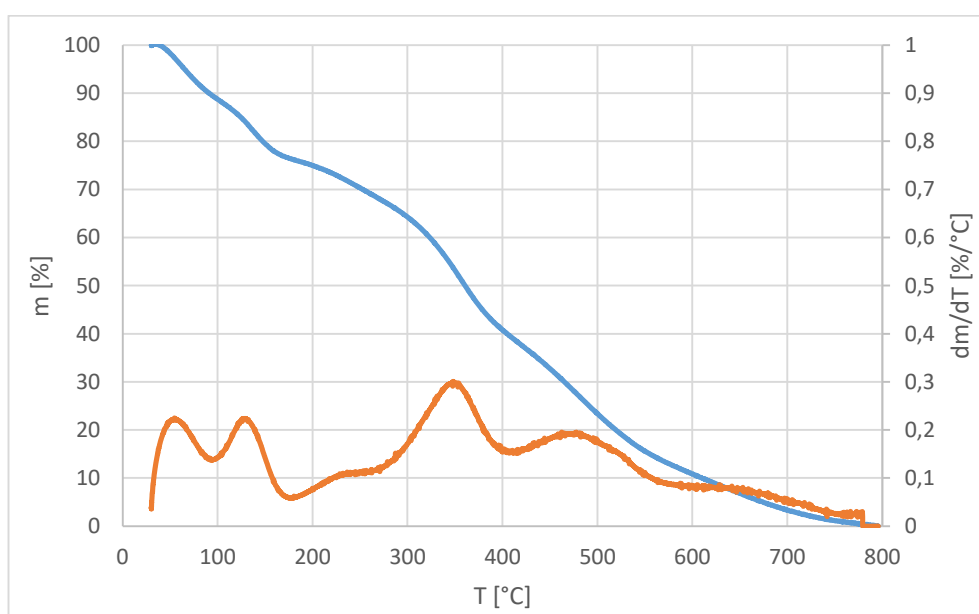


Obrázek 23: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan PTEO

Z předešlých grafů se může odvodit, že silan MPS se odpařoval při teplotě 180 °C, je to hodnota, kdy docházelo k jeho nejrychlejšímu úbytku, počátek odpařování byl již někde za teplotou 100 °C. Teoretická teplota varu silanu MPS je mezi 213 – 215 °C.

Pro silan TESPT lze z grafu odečíst jeho teplotu odpařování na 264 °C, teoretická hodnota je 269 °C, což se s tou námi naměřenou velmi shoduje. U silanů OCTEO a PTEO je naměřená hodnota opět nižší, než teoretická, jako tomu bylo u MPS. Pro OCTEO vychází dle grafu hodnota na 163 °C a pro PTEO 95 °C (teoretické hodnoty jsou uvedeny v kapitole 5.1.1).

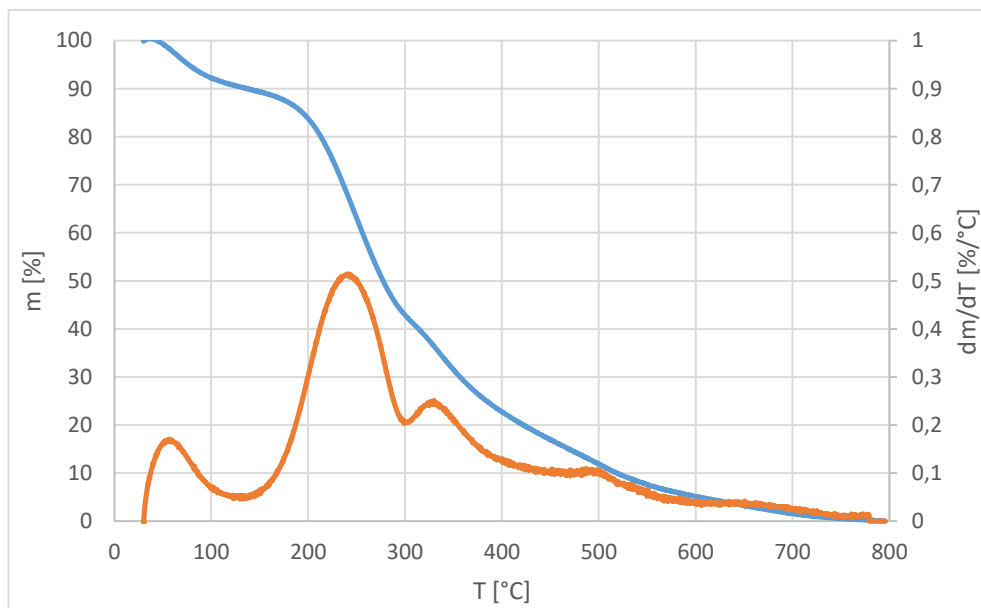
Získané informace o chování čisté siliky a silanů se využijí k vyhodnocení následujících grafů, které ukazují závislost změny hmotnosti se zvyšující se teplotou pro modifikované částice. Jak již bylo zmíněno, grafy byly sestrojeny pouze pro první ze dvou měření, protože se od sebe navzájem příliš nelišily.



Obrázek 24: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem MPS

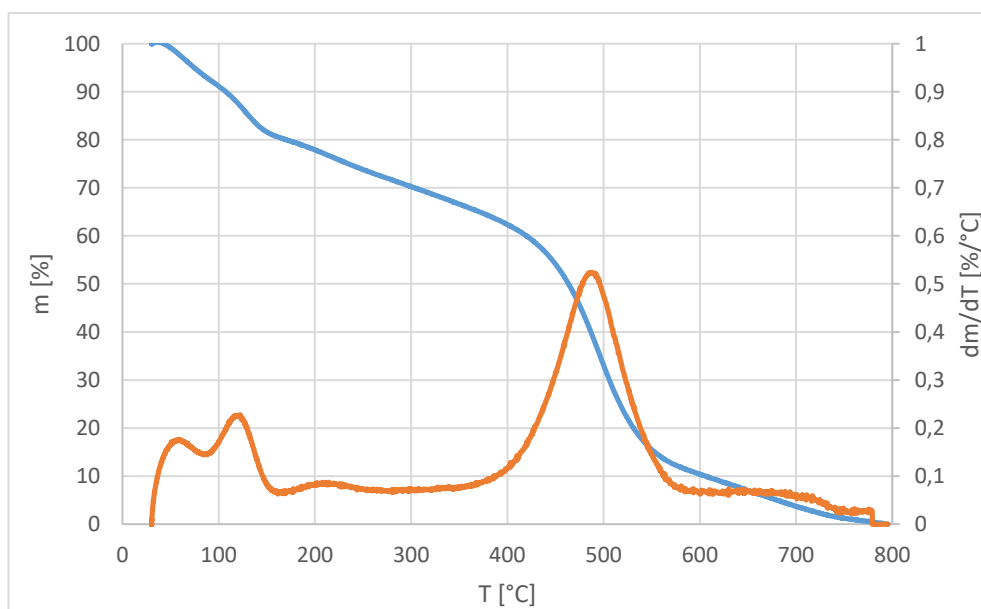
Graf na obrázku 24 ukazuje změny se zvyšující se teplotou u částic modifikovaných silanem MPS v rozmezí teplot 30 – 800 °C. Díky tomu, že pro modifikaci byla použita taktéž předem nesusušená silika, můžeme předpokládat, že nějaký podíl vody se stále vyskytovala i v částicích modifikovaných. Její odpaření představuje první z píků křivky. Druhý pík pravděpodobně naznačuje odpaření možných zbytků dekanu či volného silanu, které se nepodařilo při promývání odstranit. Teoretická teplota varu dekanu je 174 °C a pro silan MPS dle našeho měření je to 180 °C.

Modifikovaný povrch částic siliky pomocí MPS vykazoval stabilitu do 350 °C, čemuž odpovídá nejvyšší z píků. Pak dochází k porušení vazeb a organofilní povrchová vrstva podléhá obecné degradaci.



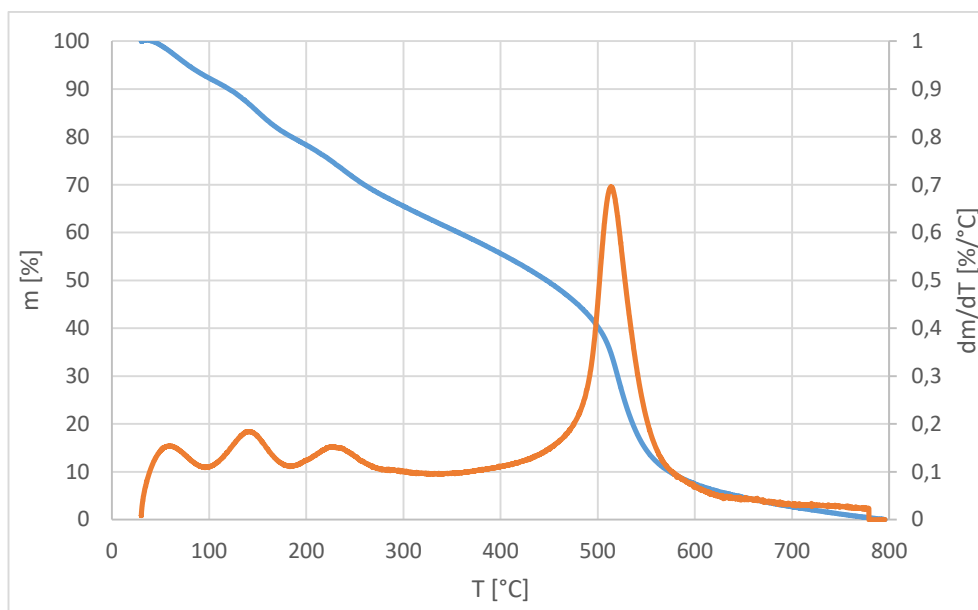
Obrázek 25: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem TESPD

Na obrázku 25 lze taktéž první pík přisoudit odpaření vody přítomné v částicích siliky modifikovaných pomocí TESPD. Druhý pík, mající maximum v teplotě 245 °C, odpovídá zhruba teplotě bodu varu čistého silanu TESPD. To je pravděpodobně způsobeno vysokým obsahem volného nenavázaného TESPD ve směsi, kdy poslední pík pak zachycuje degradaci chemicky vázaného silanu na povrchu siliky.



Obrázek 26: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem OCTEO





Obrázek 27: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem PTEO

Grafy silanů OCTEO a PTEO vypadají velmi podobně a to díky jejich struktuře, která se liší pouze o délku alifatického řetězce navázaného na atom křemíku. U obou z nich dochází opět k odpaření vody, což zachycuje první pík. Druhý by mohl odpovídat odpaření volného silanu. Nejvyšší píky se dají opět přisuzovat tepelné stabilitě samotného organofilního povrchu modifikovaných částic, která je u OCTEO 493 °C u PTEO ještě nepatrně vyšší, 515 °C.

Následující tabulky ukazují souhrn všech teplot a jim odpovídající hodnoty hmotnosti (kolik ze spalitelné části vzorku ještě zůstalo) u píku, kdy docházelo k nejrychlejšímu úbytku hmotnosti (nejvyšší pík).

Tabulka 1: Souhrnné výsledky měření TGA pro čistou siliku a silany – při maximální hodnotě  $dm/dT$

Typ částic	$(dm/dT)_{max}$ [%/°C]	T [°C]	m [%]
Silika	0,96	71	77
MPS	2,41	180	49
TESPD	1,72	263	34
OCTEO	1,89	161	35
PTEO	2,10	94	37

Tabulka 2: Souhrnné výsledky měření TGA pro modifikované částice – při maximální hodnotě  $dm/dT$

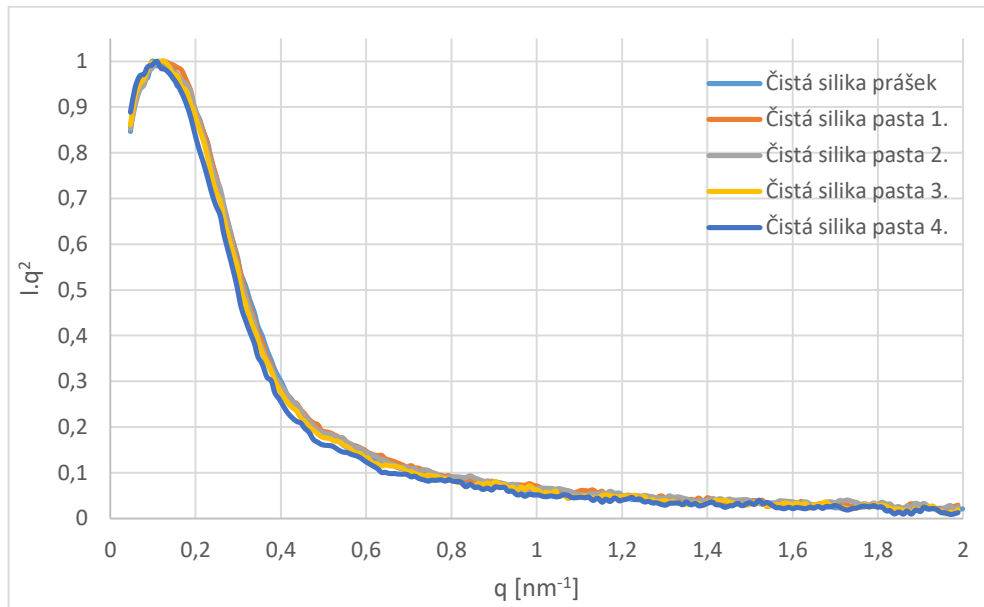
Typ částice	Č. měření	$(dm/dT)_{max}$ [%/°C]	T [°C]	m [%]
Mod. MPS	1	0,30	348	54
	2	0,28	350	52
Mod. TESPĐ	1	0,51	241	68
	2	0,55	246	69
Mod. OCTEO	1	0,52	487	40
	2	0,24	460	27
Mod. PTEO	1	0,70	514	34
	2	0,44	519	35

Měření TGA bylo provedeno jednak z důvodu ověření si, zda modifikace částic srážené siliky proběhla (prvním ukazatelem však byla změna jejich hydrofilního chování) a poté aby bylo zjištěno chování materiálu se zvyšující se teplotou.

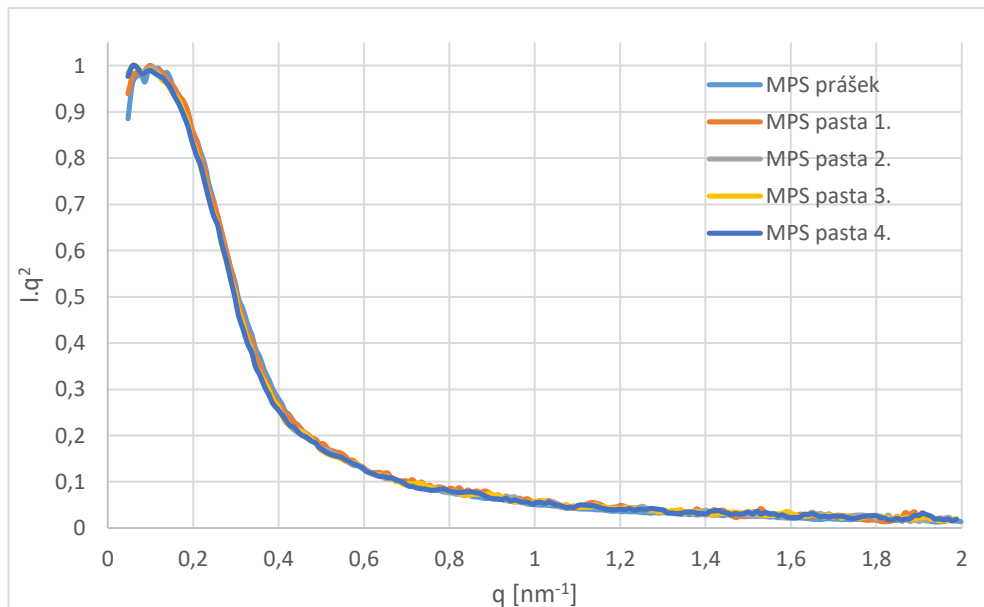
Křivky se liší podle typu silanu, jimiž byly částice modifikovány. Při zvyšování teploty dochází pravděpodobně u všech částic nejdříve k odpaření zbytkové vody, poté volného silanu či malého množství dekanu, které se nepodařilo při promývání odstranit. Nejvyšší pík vyznačuje stabilitu samotných modifikovaných částic, která se liší dle použitého silanu. Nejvyšší stabilitu vykazují částice modifikované organosilany OCTEO A PTEO. Přesné hodnoty pro všechna měření jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

### 6.3 Reprodukovatelnost měření SAXS

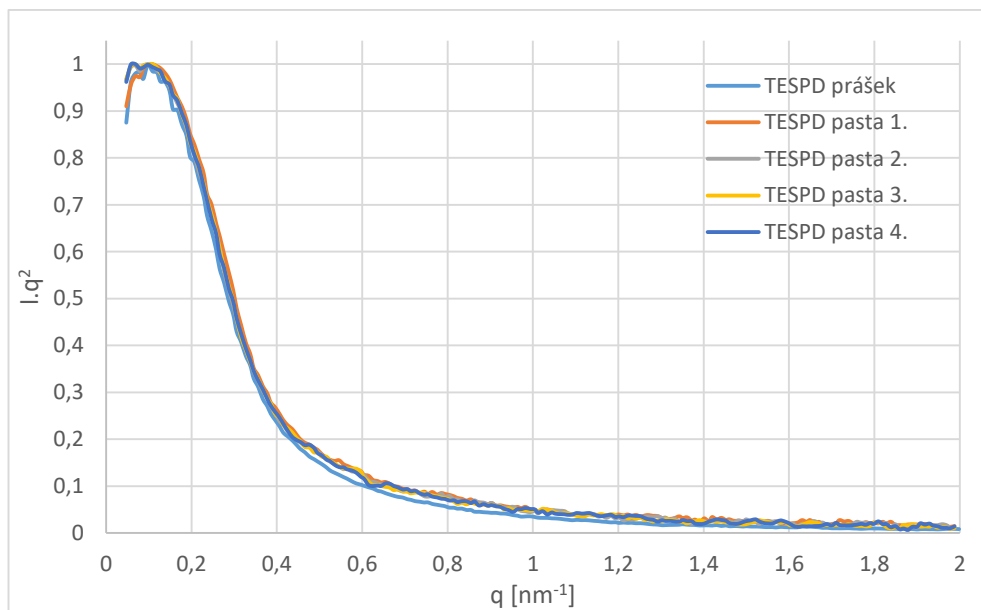
Modifikované částice, stejně tak původní částice čisté siliky, byly charakterizovány pomocí maloúhlového rozptylu rentgenových paprsků. Obrázky 28 – 32 zachycují všechna měření provedená na připravených vzorcích.



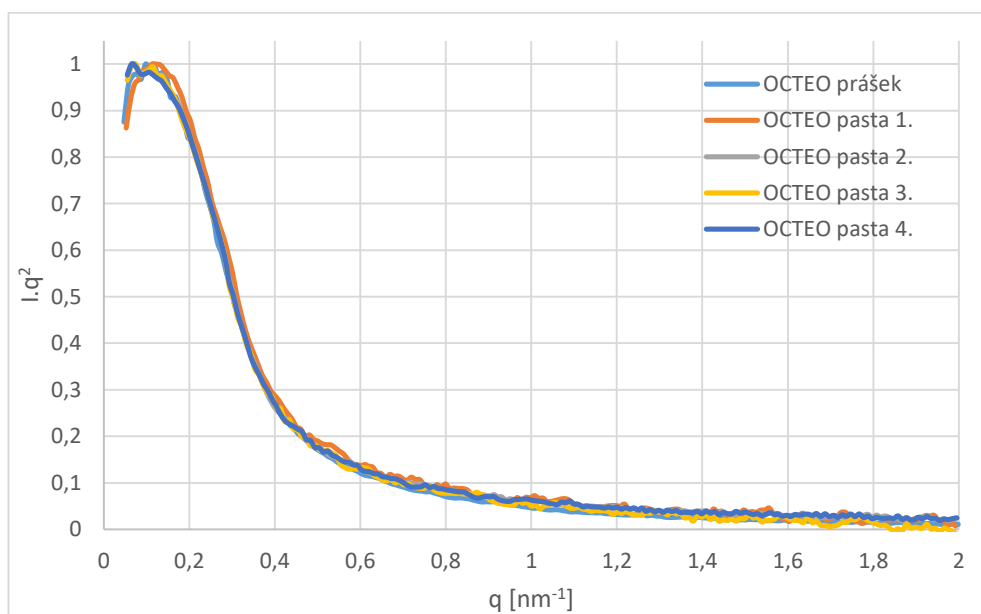
Obrázek 28: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic čisté siliky



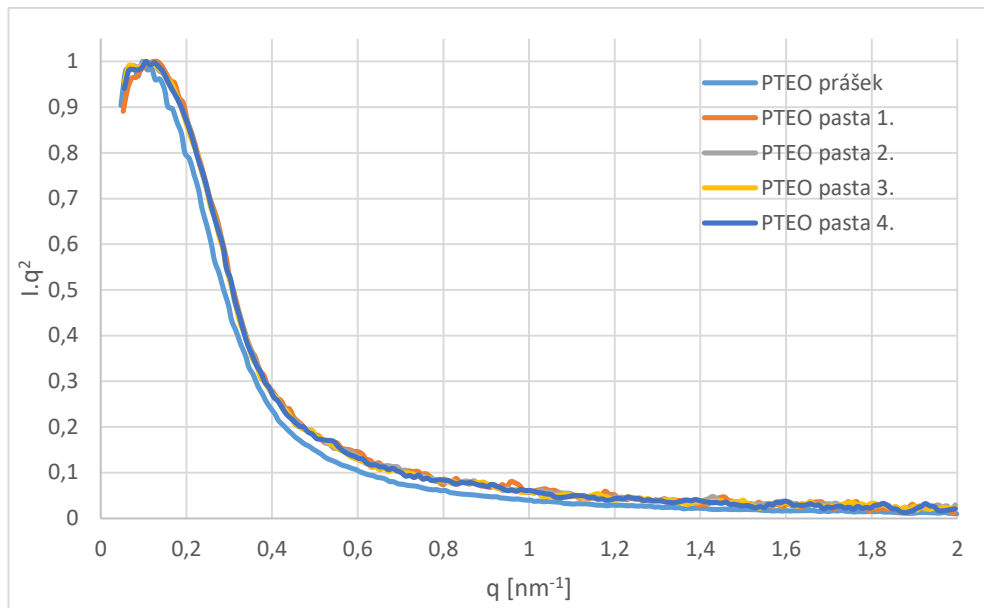
Obrázek 29: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem MPS



Obrázek 30: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem TESPd



Obrázek 31: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem OCTEO

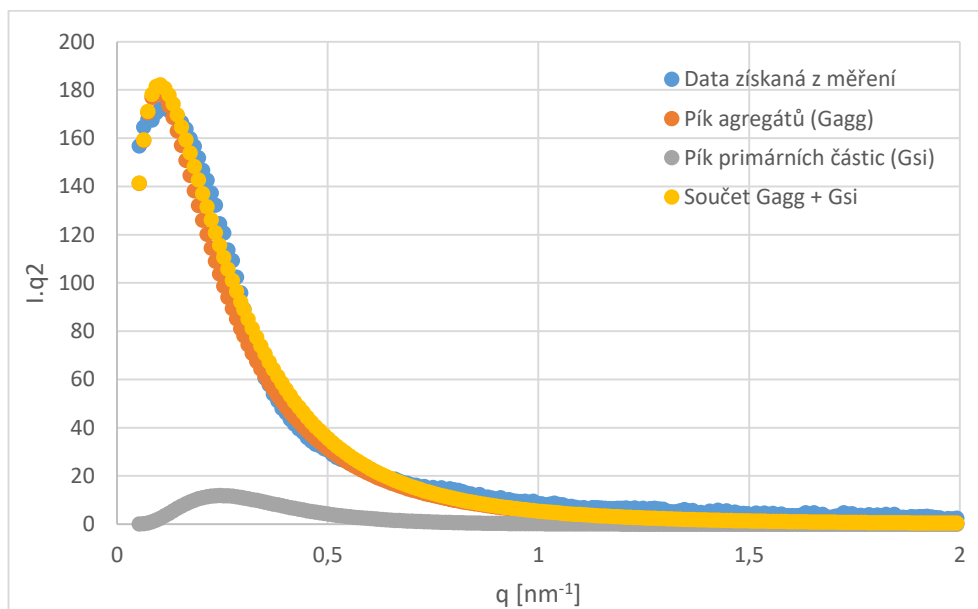


Obrázek 32: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem PTEO

V grafech je viditelné, že při opakování měření se průběh křivky téměř nemění a maximální hodnota  $I \cdot q^2$  je stále ve velmi podobné poloze (malá odchylka  $q_{\max}$ ) pro vzorky měřené ve formě pasty. V případě vzorků měřených ve formě prášku je  $q_{\max}$  posunuto k menším hodnotám.

## 6.4 Naměřené hodnoty na SAXS

Z dat ze SAXS se pro všechna měření podle vztahu 5 provedlo vyhodnocení (viz obr. 33) a ze získaných parametrů se dopočítala velikost agregátů dle vztahu 7. Pro všechna ostatní měření vypadaly grafy obdobně, proto se jako příklad uvedl jen jeden



Obrázek 33: Grafické znázornění průběhu vyhodnocení pro částice siliky modifikované TESPĐ měřené ve formě pasty

Na obrázku 33 lze vidět, jak probíhalo vyhodnocení z naměřených hodnot na SAXS. Původní hodnoty, na kterých byly provedeny operace viz obrázky 14, 15 v kapitole 5.3.3, jsou znázorněny modrou barvou. Data s šedou a červenou barvou znázorňují píky primárních částic a agregátů, které se dopočítaly ze vztahu 5 a jejich součet představuje poslední křivku, znázorněnou žlutě.

V následujících tabulkách 3 – 8 jsou zaznamenány hodnoty polohy píku agregátů a z nich dopočtené jejich poloměry pro všechna provedená měření.

Tabulka 3: Poloha píku a poloměru částic agregátů z měření ve formě prášku

Typ částic	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
Čistá silika	0,2137	14,70
Mod. MPS	0,2006	15,66
Mod. TESPĐ	0,1766	17,79
Mod. OCTEO	0,1943	16,17
Mod. PTEO	0,1816	17,30

Tabulka 3 obsahuje vypočtený poloměr agregátů jak čisté siliky, tak modifikovaných částic, které byly měřeny formou prášku. Pro výpočet poloměru se využil vztah 7. Proměnnými byly šířka a výška píku primárních částic i agregátů. Poloha píku byla proměnná pouze u agregátů, zatímco u primárních částic byla zafixována na  $0,314 \text{ nm}^{-1}$ .

Hodnota poloměru agregátů u čisté nemodifikované srážené siliky byla  $14,70 \text{ nm}$ , průměr byl tedy  $29,40 \text{ nm}$ . Chybu měření nelze určit, protože ve formě prášku bylo provedeno pouze jedenkrát. U modifikovaných částic se poloměr proti čisté silice zvýšil.

V následujících tabulkách 4 – 8 jsou zaznamenány hodnoty získané měřením na vzorcích ve formě pasty, kdy se částice siliky před měřením smíchaly s dekanem v hmotnostním poměru 2:3. Vyhodnocení probíhalo obdobně jako v případě prášku.

Tabulka 4: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice čisté siliky

Číslo měření	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
1	0,2167	14,50
2	0,2183	14,39
3	0,2169	14,49
4	0,2122	14,81
<b>Průměr</b>	<b>0,2160±0,0014</b>	<b>14,55±0,09</b>

V tabulce 4 jsou hodnoty naměřené pro čistou siliku. U prášku vyšel poloměr agregátů  $14,70 \text{ nm}$  a pro měření ve formě pasty ( $14,55\pm0,09$ ) nm. Výsledky se příliš neliší a měření se může považovat za přesné.

Tabulka 5: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem MPS

Číslo měření	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
1	0,2147	14,63
2	0,2112	14,87
3	0,2121	14,81
4	0,2113	14,87
<b>Průměr</b>	<b>0,2123±0,0008</b>	<b>14,80±0,06</b>

Pro hodnoty částic modifikovaných MPS měřených v pastě vyšel poloměr  $(14,80 \pm 0,06)$  nm a při měření v prášku 15,66 nm. Pro pastu jsou hodnoty nižší a to i pro všechna následující měření.

Tabulka 6: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem TESPĐ

Číslo měření	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
1	0,2092	15,02
2	0,2044	15,37
3	0,2018	15,56
4	0,2024	15,52
<b>Průměr</b>	<b>0,2045<math>\pm</math>0,0017</b>	<b>15,37<math>\pm</math>0,13</b>

V tabulce 6 jsou hodnoty pro částice modifikované TESPĐ, zde vyšel poloměr částic  $(15,37 \pm 0,13)$  nm a opět je tato hodnota nižší, než při měření v prášku, kde byl vypočten poloměr 17,79 nm. Hodnoty se liší více než v předchozím případě u MPS, tentokrát o téměř 2,5 nm.

Tabulka 7: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem OCTEO

Číslo měření	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
1	0,2124	14,79
2	0,2139	14,69
3	0,2078	15,11
4	0,2141	14,67
<b>Průměr</b>	<b>0,2121<math>\pm</math>0,0015</b>	<b>14,82<math>\pm</math>0,09</b>

Tabulka 8: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem PTEO

Číslo měření	Poloha [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$R_{\text{agg}}$ [nm]
1	0,2121	14,81
2	0,2141	14,68
3	0,2132	14,74
4	0,2139	14,69
<b>Průměr</b>	<b>0,2133<math>\pm</math>0,0005</b>	<b>14,73<math>\pm</math>0,04</b>



Pro částice modifikované silanem OCTEO a PTEO je situace obdobná. Opět jsou hodnoty poloměrů získané měřením v pastě nižší. Pro částice modifikované OCTEO vyšel poloměr agregátů ( $14,82 \pm 0,09$ ) nm, což se od prášku liší o 1,35 nm a pro PTEO vyšel poloměr ( $14,73 \pm 0,04$ ) nm a hodnota je tedy o 2,57 nm nižší, než pro prášek.

Předpokladem bylo, že pomocí modifikace se velikost agregátů sníží. Všechny získané hodnoty však vykazují opačnou závislost. Pro každý typ modifikovaných částic vyšla hodnota poloměru agregátů vyšší, než pro čistou nemodifikovanou siliku. Při měření v prášku byl rozdíl mezi agregáty modifikovaných částic a agregáty siliky vyšší, než při měření v pastě. Pohyboval se kolem 1 – 2,5 nm. U pasty byl tento rozdíl pouze v desetínách nanometrů.

## ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo modifikovat částice srážené siliky různými silany a jejich následná charakterizace. Před praktickou částí bylo nutné se s tématem seznámit teoreticky. První a druhá kapitola byla věnována použitým materiálům, silice a silanu, kde byly zjištěny potřebné informace o jejich přípravě a chemickém charakteru. Třetí kapitola poté popisuje proces silanizace, jeho chemismus a rozdíly při použití odlišných typů silanů. Poslední, čtvrtá kapitola teoretické části, se věnovala popisu metody maloúhlového rozptylu rentgenových paprsků, jež byla hlavní metodou při charakterizaci částic.

Experimentální část byla prvně věnována přípravě modifikovaných částic a následně jejich charakterizaci pomocí TGA a SAXS. Srážená silika byla modifikována čtyřmi typy silanů: TESPĐ, MPS a dynasilany OCTEO a PTEO. Silanizace probíhala vždy za stejných podmínek a nelišilo se ani množství použitého silanu či siliky. Po vymytí kapalně fáze a vysušení ve vakuové sušárně již neproběhly žádné další úpravy částic a následovala samotná charakterizace. Ta byla provedena pomocí TGA Q50 a SAXS Anton Paar SAXSpace.

Prvním ukazatelem úspěšné modifikace byla změna charakteru částic. Vykazovaly hydrofobní chování. Pomocí termogravimetrické analýzy bylo zjištěno, jak reagují modifikované částice, čistá silika a silany na změnu teploty. Z výsledků měření vyplynulo, že nejvyšší tepelnou stabilitu má organofilní vrstva vytvořená na částicích siliky za použití silanu PTEO. OCTEO organofilní vrstva se svou stabilitou od PTEO lišila pouze nepatrně. Podobná stabilita u OCTEO a PTEO pramení z chemické struktury, lišící se pouze o délku alifatického řetězce navázaného na atom křemíku. Pro další organofilní povrchy částic již nebyly teploty rozkladu tak vysoké.

Metoda SAXS byla použita s cílem určit velikosti agregátů primárních silikových částic, a to jak čistých, tak modifikovaných pomocí silanů. Předpoklad byl, že díky modifikaci se sníží velikost agregátů oproti velikosti u čisté srážené siliky.

U každých modifikovaných částic vyšel poloměr agregátů vyšší, než u čisté nemodifikované siliky. Stanovení bylo provedeno jednou přímo s práškem po vysušení v sušárně a čtyřikrát ve formě pasty, kdy se prášek smíchal s dekanem v hmotnostním poměru 2:3. Výsledky získané z měření v prášku se od těch získaných měřením v pastě lehce lišily.

U agregátů částic čisté srážené siliky vyšel poloměr ( $14,55 \pm 0,09$ ) nm, při měření v prášku 14,70 nm. Pro čistou siliku se tyto hodnoty příliš nelišily. U modifikovaných částic byly však rozdíly větší a při měření v prášku vyšel poloměr vždy vyšší – hodnoty s odchylkou jsou pro měření v pastě a bez odchylky pro měření v prášku. Pro částice modifikované silanem MPS vyšel poloměr agregátů ( $14,80 \pm 0,06$ ) nm a 15,66 nm, u modifikovaných TESPĐ ( $15,37 \pm 0,13$ ) nm a 17,79 nm, pro OCTEO ( $14,82 \pm 0,09$ ) nm a 16,17 nm a u silanu PTEO ( $14,73 \pm 0,04$ ) nm a 17,30 nm.

Dle výsledků největší agregáty tvořily částice modifikované silanem TESPĐ a současně měly nejnižší tepelnou stabilitu. Naopak nejmenší agregáty, mimo čistou siliku, tvořily ty modifikované dynasilanem PTEO a zároveň vykazovaly nejvyšší tepelnou stabilitu.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] WYPYCH, G.: *Handbook of Fillers*, 4nd ed., ChemTec Publishing, 2016. ISBN 978-1-895198-91-1.
- [2] ROTHON, R. N.: *Particulate fillers for polymers*, Shrewsbury: Rapra Technology, c2001, 154 s. Rapra Review Reports. ISBN 1-85957-310-X.
- [3] VANSANT, E. F., VAN DER VOORT, P. a VRANCKEN, K. C.: *Characterization and chemical modification of the silica surface*. New York: Elsevier, 1995. Studies in surface science and catalysis, 93. ISBN 0-444-81928-2.
- [4] GRINENVAL, E., BASSET, J. a LEFEBVRE, F.: *A Novel Approach to Prepare Well-Defined Silica-Supported Polyoxometalate Species by Reaction with a Chlorinated Support*. Journal of Inorganic Chemistry. [online] 2013 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/258400139\\_A\\_Novel\\_Approach\\_to\\_Prepere\\_Well-Defined\\_Silica-Supported\\_Polyoxometalate\\_Species\\_by\\_Reaction\\_with\\_a\\_Chlorinated\\_Support](https://www.researchgate.net/publication/258400139_A_Novel_Approach_to_Prepere_Well-Defined_Silica-Supported_Polyoxometalate_Species_by_Reaction_with_a_Chlorinated_Support)
- [5] ZHURAVLEV, L. T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Rusia: Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of sciences, 1999, s. 2-3.
- [6] DUCHÁČEK, V. a HRDLIČKA, Z.: *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*, Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009, 200 s., ISBN 978-80-7080-713-2.
- [7] STAUCHOVÁ, C., BALLWEG, T., HAAS, K. H., JAEGER, R., STILLER, S., SHMELIOV, A., NICOLOSI, V., MALEBENNUR, S., WÖTZEL, J., BEINER, M., LUXENHOFER, R. a MANDEL, K.: *Silanization of Silica Nanoparticles and Their Processing as Nanostructured Micro-Raspberry Powders - A Route to Control the Mechanical Properties of Isoprene Rubber Composites*, Polymer COMPOSITES, [online] January 2019, s. E732-E743 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: <https://onlinelibrary-wiley-com.proxy.k.utb.cz/doi/full/10.1002/pc.24980#>
- [8] FRÝŽELKA, V.: *Modifikace siliky pro gumárenské směsi*. Zlín, 2008. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
- [9] HEWITT, N.: *Compounding precipitated silica in elastomers*. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2007, xix, 580 s. Plastics design library. ISBN 978-0-8155-1653-8. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCPSE0003/compounding-precipitated>

- [10] WEBER, W. P.: *Silicon reagents in organic synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1983, s. 1-3., ISBN 978-3-642-68663-4
- [11] The Dow Chemical Company, *Silanes and Silicones* [online]. [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://consumer.dow.com/en-us/product-type/pt-silanes-siliconates.html>
- [12] EBNESAJJAD, S.: *Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing*. Elsevier. [online]. 2011 [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHASPTAMC/handbook-adhesives-surface/handbook-adhesives-surface>
- [13] MATERNE, T., DE BUYL, F. a WITUCKI, G. L.: *Organosilane Technology in Coating Applications* [online]. Dow Corning Corporation USA 2012 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://consumer.dow.com/en-us/document-viewer.html?ramdomVar=4022157205443145481&docPath=/documents/en-us/tech-art/26/26-14/26-1402-01-organosilane-technologyin-coating-applications.pdf>
- [14] BRINKE, J. W., DEBNATH, S. C., REUVEKAMP, L. A. E. M. a NOORDERMEER J. W. M.: *Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites*, *Composites Science and Technology* 63, [online]. University of Twente 2003, s. 1165–1174. [cit. 2019-05-07]. Dostupné z: <https://ris.utwente.nl/ws/files/72292599/Brinke03mechanistic.pdf>
- [15] LUCAS, J.: Live science, *What Are X-Rays?* [online]. 2018 [cit. 2019-03-08]. Dostupné z: <https://www.livescience.com/32344-what-are-x-rays.html>
- [16] KUSALA, J.: ČEZ, *Rentgenové záření*. [online]. 2004 [cit. 2019-03-08]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/rtg.htm>
- [17] HŘIBOVÁ, M.: *Charakterizace polymerů, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019
- [18] RYBNIKÁŘ, F.: *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. Makromolekulární látky.
- [19] KNÍŽEK, K.: *Difrakce záření, přednášky* [online]. Fyzikální ústav AV ČR. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/~knizek/prednaska/Diffraction.pdf>
- [20] Anton Paar, *SAXS nanostructure analysis* [online]. 2019 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://wiki.anton-paar.com/en/saxs-nanostructure-analysis/>

- [21] LENG, Y.: *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2008. ISBN 04-708-2298-8.
- [22] GLATTER, O. a KRATKY, O.: *Small angle x-ray scattering*. New York: Academic Press, 1982. ISBN 0-12-286280-5.
- [23] SCHNABLEGGER, H. a SINGH Y.: *The SAXS guide*. Graz: Anton Paar GmbH, 3<sup>rd</sup> edition, June 2013, ISBN 18012013.
- [24] Evonik Resource Efficiently GmbH, *Product information Dynasylan OCTEO* [online]. 2008 [cit. 2019-02-14]. Dostupné z: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/Dynasylan-OCTEO-EN.pdf>
- [25] Evonik Resource Efficiently GmbH, *Product information Dynasylan PTEO* [online]. 2008 [cit. 2019-02-14]. Dostupné z: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/Dynasylan-PTEO-EN.pdf>
- [26] CHATTERJEE, S.: *Bis(3Triethoxysilylpropyl)disulfide (TESPD)*. Faculty in-charge: Prof.V.Ramgopal Rao, [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: [http://www.cen.iitb.ac.in/chemical\\_approval/policy/153\\_policy.pdf](http://www.cen.iitb.ac.in/chemical_approval/policy/153_policy.pdf)
- [27] GOSS, CH. A., CHARYCH, D. H. A MAJDA, M.: *Application of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates*. [online]. January 1991, s. 85–88 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00001a018#citing>
- [28] SIGMA-ALDRICH: *(3-merkaptopropyl)trimethoxysilan*. Safety data sheet. [online]. May 2019 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/175617?lang=en&region=CZ>
- [29] BLUME, A.: Rohstoffe und anwendungen. Raw materials and application. *Kinetics of the silica-silane reaction*. [Online]. KGK rubberpoint, April 2011, s. 38-43 [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: <https://www.kgk-rubberpoint.de/wp-content/uploads/migrated/docs/artikel/1105.pdf>
- [30] CROMPTON, T. R.: *Polymer Reference Book*, Rapra Technology Limited, 2006, ISBN 1-85957-526-0

- [31] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KROUŽEK, J. a PABST, W.: *Termická analýza*. [online]. VŠCHT Praha 2012, [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [32] BAEZA, G. P., GENIX, A. C., DEGRANDCOURT, CH., PETITJEAN, L., GUMMEL, J., COUTY, M. a OBERDISSE, J.: *Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM*. *Macromolecules*, [online]. American Chemical Society 2013, s. 317-329 [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: <https://pubs-acsc-org.proxy.k.utb.cz/doi/pdf/10.1021/ma302248p>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

Si	Křemík.
O	Kyslík.
H	Vodík.
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Síran sodný.
SiCl <sub>4</sub>	Chlorid křemičitý.
HCl	Kyselina chlorovodíková.
DPG	Difosfoglycerát.
OCTEO	Oktyltrietoxysilan.
PTEO	Propyltrietoxysilan.
MPS	(3-merkapropropyl)trimetoxysilan.
TESPD	Bis[3-(trietoxysilyl)propyl]disulfide.
TESPT	Bis[3-(trietoxysilyl)propyl]tetrasulfide.
EPDM	Etylen-propylen-dienový kaučuk.
VIHS	Velmi vysoká struktura částic siliky.
HS	Vysoká struktura částic siliky.
MS	Střední struktura částic siliky.
LS	Nízká struktura částic siliky.
VS	Velmi nízká struktura částic siliky.
dsk	Měrná jednotka – díl ku sto dílům kaučuku.
TGA	Termogravimetrická analýza.
RTG	Rentgenové záření.
UV	Ultrafialové záření.
U	Napětí.



---

I	Proud.
$\lambda$	Vlnová délka.
d	Vzdálenost mezi rovinami.
$\theta$	Difrakční úhel.
n	Celé číslo.
$s_0$	Jednotkový vektor primárního záření.
s	Jednotkový vektor rozptýleného záření.
WAXS	Širokouhlá rentgenová difrakce.
SAXS	Maloúhlová rentgenová difrakce.
1D	Jednorozměrný.
2D	Dvojměrný.
SDD	Vzdálenost mezi detektorem a vzorkem.
I(q)	Intenzita.
q	Rozptylový vektor.
A	Amplituda – výška píku.
$\sigma$	Šířka píku.
R	Poloměr.
mod.	Modifikované.
obr.	Obrázek.
např.	Například.
atd.	A tak dále.
apod.	A podobně.
č.	Číslo.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Skupiny vyskytující se na povrchu srážené siliky [4] .....	4
Obrázek 2: Srovnání povrchu siliky a sazí [9].....	7
Obrázek 3: Spojení TESPT s povrchem siliky [14].....	10
Obrázek 4: Vazba částic siliky modifikovaných TESPT na kaučuk [14].....	11
Obrázek 5: Odraz RTG paprsků, podmínky difrakce [19] .....	13
Obrázek 6: Rozdíl mezi úhly u SAXS a WAXS [20].....	14
Obrázek 7: Kolimace bodová a čarová [20] .....	15
Obrázek 8: Znázornění bodové a čarové kolimace ve 2D [20] .....	16
Obrázek 9: Křivky bodové kolimace a čarové kolimace před a po desmearingu [23] .....	17
Obrázek 10: Přístroj SAXS Anton Paar SAXSpace a vnitřní komora se vzorkem ....	23
Obrázek 11: 2D data, rozdíl mezi měřením bez cely a s prázdnou celou.....	24
Obrázek 12: Určení primárního paprsku .....	24
Obrázek 13: Vybraná oblast u prázdné cely a u vzorku částic modifikovaných TESTD.....	25
Obrázek 14: Graf závislosti intenzity rozptylu $I(q)$ na rozptylovém vektoru $q$ .....	26
Obrázek 15: Graf závislosti $I \cdot q^2$ na rozptylovém vektoru $q$ .....	26
Obrázek 16: Rozložení křivky na dva píky – nižší pík představuje primární částice, vyšší agregáty .....	27
Obrázek 17: Graf ukazující reprodukovatelnost měření TGA u částic modifikovaných silanem MPS .....	28
Obrázek 18: Graf ukazující reprodukovatelnost měření TGA u částic modifikovaných silanem TESPĐ .....	28
Obrázek 19: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice čisté siliky.....	29
Obrázek 20: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan MPS .....	30
Obrázek 21: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan TESPĐ .....	30
Obrázek 22: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan OCTEO.....	31

Obrázek 23: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro silan PTEO .....	31
Obrázek 24: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem MPS .....	32
Obrázek 25: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem TESPĐ .....	33
Obrázek 26: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem OCTEO .....	33
Obrázek 27: Graf závislosti úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jeho derivace pro částice modifikované silanem PTEO .....	34
Obrázek 28: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic čisté siliky .....	36
Obrázek 29: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem MPS .....	36
Obrázek 30: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem TESPĐ .....	37
Obrázek 31: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem OCTEO .....	37
Obrázek 32: Graf ukazující reprodukovatelnost měření na SAXS u částic modifikovaných silanem PTEO .....	38
Obrázek 33: Grafické znázornění průběhu vyhodnocení pro částice siliky modifikované TESPĐ měřené ve formě pasty .....	39

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Souhrnné výsledky měření TGA pro čistou siliku a silany – při maximální hodnotě $dm/dT$ .....	34
Tabulka 2: Souhrnné výsledky měření TGA pro modifikované částice – při maximální hodnotě $dm/dT$ .....	35
Tabulka 3: Poloha píku a poloměru částic agregátů z měření ve formě prášku .....	39
Tabulka 4: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice čisté siliky .....	40
Tabulka 5: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem MPS .....	40
Tabulka 6: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem TESPĐ .....	41
Tabulka 7: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem OCTEO .....	41
Tabulka 8: Poloha píku a poloměru částic agregátů – měření ve formě prášku pro částice modifikované silanem PTEO .....	41