

Vývoj vodivých polymerních materiálů aplikovatelných v průmyslové výrobě

Bc. Lukáš Svoboda

Diplomová práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Lukáš Svoboda
Osobní číslo: T20797
Studijní program: N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Vývoj vodivých polymerních materiálů aplikovatelných v průmyslové výrobě

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma vodivé polymerní materiály s antistatickými a disipativními vlastnostmi. 2. Připravte vhodný postup vývoje polymerních materiálů na bázi PE, PP, PLA, PVC a jiných polymerů vykazující dané vodivostní parametry. 3. Charakterizujte zvolený postup přípravy uvedených materiálů vzhledem k laboratorní i poloprovozní výrobě. 4. Získané data přehledně zpracujte a kriticky vyhodnoťte s ohledem na možné uplatnění v praxi, v komerční sféře.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Sarazin, P., Roy, X. a Favis, B. D. Controlled preparation and properties of porous poly (L lactide) obtained from a cocontinuous blend of two biodegradable polymers. *Biomaterials*, 25, 2004, 5965.
 2. Willemse, R. C. Cocontinuous morphologies in polymer blends, stability. *Polymer*, 40, 1999, 2175.
 3. Willemse, R. C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J. a Goits A. D. Cocontinuous morphologies in polymer blends, a new model. *Polymer Papers*, 39. 1997, 5879. PII, S0032 3861(97)10200 2.
 4. Meissner, B. *Fyzika polymerů SNTL PRAHA*, 1982.
 5. 6517A Electrometer/High Resistance Meter. In Keithley 2013.
- [6] Časopisecké a knižní zdroje dostupné prostřednictvím knihovny UTB ve Zlíně a další odborná literatura na základě doporučení bakalářské práce.

Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Eva Domincová Bergerová, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo –diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem předložené diplomové práce bylo vyvinout materiál vykazující disipativní či antistatické vlastnosti s aplikací pro komerční účely např. podlahoviny, obalové materiály, popř. další využití v elektronickém průmyslu. Snahou bylo nalezení optimálních podmínek pro zabudování vodivého plniva (polypyrrolem modifikovaná celulóza) do polymerní matrice, v důsledku čehož by došlo k odvádění elektrického náboje. Pro nalezení vhodného způsobu inkorporace vodivého plniva do polymerní matrice byla využita tzv. ko-kontinuální struktura či fáze, díky které lze docílit homogenity materiálu. Uvedené podmínky přípravy takto vyvinuté kompozitní směsi bylo potřebné ověřit nejen v laboratorním, ale i v poloprovozním měřítku s kritickým vyhodnocením závěrů pro zavedení do praxe.

Klíčová slova: antistatické vlastnosti, disipativní vlastnosti, vodivost, rezistivita, celulóza, polypyrrol, ko-kontinuální struktura, polyvinylchlorid, polyetylen, kyseliny polymléčná

ABSTRACT

The aim of the submitted diploma thesis was to develop a material exhibiting dissipative or antistatic properties with application for commercial use such as flooring, packaging materials, or further use in the electronics industry. The aim was to find optimal conditions for the incorporation of a conductive filler (polypyrrole-modified cellulose) into the polymer matrix, as a result of which an electric charge would be dissipated. To find a suitable way of incorporating a conductive filler into the polymer matrix, the so-called co-continuous structure or phase was used, thanks to which homogeneity of the material can be achieved. The above conditions for the preparation of the composite mixture developed in this way had to be verified not only on a laboratory but also on a pilot scale with a critical evaluation of the conclusions for implementation into practice.

Keywords: antistatic properties, dissipative properties, conductivity, resistivity, cellulose, polypyrrole, co-continuous structure, polyvinyl chloride, polyethylene, polylactide

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych rád poděkoval mé vedoucí diplomové práce paní RNDr. Evě Dominové Bergerové, Ph.D. za cenné rady, nekonečnou trpělivost a vstřícnost, která mi byla poskytnuta při tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Jaroslavu Císařovi za pomoc a rady při řešení problémů v experimentální části práce.

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

OBSAH

OBSAH	8
ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELEKTRICKÁ VODIVOST MATERIÁLŮ	12
1.1 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ.....	13
1.1.1 RELATIVNÍ PERMITIVITA.....	14
2 VODIVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY	17
2.1 VODIVÉ POLYMERNÍ MATRICE.....	18
2.1.1 POLYACETYLEN.....	18
2.1.2 POLYFURAN.....	19
2.1.3 POLYPYRROL.....	19
2.1.4 POLYTHIOFEN.....	21
2.2 NEVODIVÉ POLYMERNÍ MATRICE.....	21
2.2.1 VYSOKOHUSTOTNÍ POLYETYLEN (HDPE).....	22
2.2.2 KYSELINA POLYMLÉČNÁ, POLYLAKTID (PLA).....	22
2.2.3 POLYVINYLCHLORID (PVC).....	23
2.2.4 ETYLENVINYLACETÁT (EVA).....	23
2.2.5 POLYKAPROLAKTON (PCL).....	24
2.3 ELEKTRICKY VODIVÁ PLNIVA.....	24
2.3.1 SAZE.....	25
2.3.2 GRAFIT.....	25
2.3.3 KARBONOVÁ VLÁKNA.....	25
2.3.4 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE.....	25
2.3.5 KOVY.....	26
2.4 PERKOLAČNÍ TEORIE.....	27
2.4.1 KO-KONTINUÁLNÍ STRUKTURA.....	28
3 CELULÓZA	31
3.1 MODIFIKACE CELULÓZY.....	31

II PRAKTICKÁ ČÁST	33
4 CÍL PRÁCE	34
5 MATERIÁL, METODIKA A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	35
5.1 MATERIÁL	35
5.2 METODIKA.....	37
5.2.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	37
5.2.2 TAHOVÉ ZKOUŠKY	39
5.2.3 STANOVENÍ POVRCHOVÉ A OBJEMOVÉ REZISTIVITY	42
5.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ.....	44
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ	45
6.1 INKUBAČNÍ TEST PRO OVĚŘENÍ VZNIKU KO-KONTINUÁLNÍ FÁZE	45
6.2 MÍCHÁNÍ SMĚSÍ.....	47
6.2.1 PŘÍPRAVA MASTERBATCHŮ	48
6.2.2 PŘÍPRAVA VODIVÝCH POLYMERNÍCH SMĚSÍ	49
6.3 LISOVÁNÍ.....	55
7 VÝSLEDKY A DISKUSE	58
7.1 STANOVENÍ HOMOGENNOSTI VODIVÉ SLOŽKY V POLYMERNÍ MATICI	58
7.2 STANOVENÍ ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	59
7.3 STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	64
8 POLOPROVOZNÍ PODMÍNKY	73
ZÁVĚR	78
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	80
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	85
SEZNAM OBRÁZKŮ	87
SEZNAM TABULEK.....	90

ÚVOD

Poptávka po elektricky vodivých materiálech s požadovanými vlastnostmi se neustále zvětšuje, neboť zde narůstá potenciál pro zavádění polymerních látek k různému využití v průmyslu, či v jiných oblastech. V současné době je snahou aplikovat „levnější“ polymerní matrice do elektronických zařízení. Nespornou výhodou elektricky vodivých polymerů je v porovnání s kovy, jejich nízká hmotnost. Příkladem lze uvést kryty pro specifická elektronická zařízení, které jsou vyráběny z kovu a nemohou být nahrazeny čistými polymerními materiály, neboť jejich elektrický odpor (měrný elektrický odpor – rezistivita) se pohybuje v rozmezí $10^{11} - 10^{21} \Omega \cdot \text{cm}$ a tudíž by docházelo k elektromagnetickému a frekvenčnímu rušení blízkých zařízení. Tady právě mohou být uplatněny elektricky vodivé polymery, respektive polymerní směsi, které mají nižší hmotnost než kovy. [1]

Elektricky vodivé polymery musí splňovat široké spektrum kritérií, jako např. přijatelné mechanické vlastnosti, dobrou zpracovatelnost, tepelnou odolnost a definovaný elektrický odpor. [1]

Vodivé polymery často nespĺňujú všetky jmenovaná kritéria, a proto se pozornost zaměřuje na vodivá plniva a jejímu způsobu distribuce do polymerní matrice. Nevýhodou vodivých aditiv je jejich vysoká cena a též nesnadné začlenění do polymerní matrice, neboť pro dosažení disipativního či alespoň antistatického chování, musí být polymerní matrice vysoce plněná. Jednou z možností, jak docílit snížení obsahu vodivého plniva, a přitom zajistit požadované elektrické vlastnosti, je využití tzv. ko-kontinuální struktury či fáze, která po vhodně nastavených podmínkách může způsobit homogenní dispergaci vodivé složky v polymerní matrici. Uvedený přístup se např. uplatňuje i v oblasti biomedicíny: rozložení bioresorbovatelných polymerů v daném kompozitním materiálu (patent CZ3033966B6) [2]. Pro výše uvedené důvody, jsme se pokusili vzpomenutý systém ko-kontinuální struktury aplikovat a uplatnit v našich podmínkách pro docílení minimalizace vodivého plniva v heterogenním materiálu, popř. na rozhraní dvou fází. Základem bylo získání vhodného propojení za pomoci další polymerní látky vykazující, ale odlišné hydrofilní či hydrofobní vlastnosti oproti hlavní matrici. Uvedená ko-kontinuální struktura tak může napomoci k homogennímu rozložení vodivé složky v polymerní matrici v daleko menším zastoupení, než bez vzpomínaného přístupu. [3]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTRICKÁ VODIVOST MATERIÁLŮ

Elektrická vodivost materiálů udává, do jaké míry vede daný materiál elektrický proud. Je to vlastnost materiálu, která může být ovlivněna přidavkem vodivých plniv a získat tak materiál s požadovanou elektrickou vodivostí. [4, 5]

Pro porozumění elektrické vodivosti materiálu je nutné si nejdříve definovat dva pojmy, které jsou s tím spojené, a to elektrickou vodivost neboli konduktanci a měrnou elektrickou vodivost neboli konduktivitu. Obecně nám elektrické vlastnosti materiálu říkají, jakým způsobem se daný materiál chová v elektrickém poli. [4, 5]

Elektrická vodivost neboli konduktance je fyzikální veličina, která nám udává schopnost vést elektrický náboj materiálem při daném napětí. Je převrácenou hodnotou elektrického odporu a lze ji definovat podle vztahu 1. [4, 5]

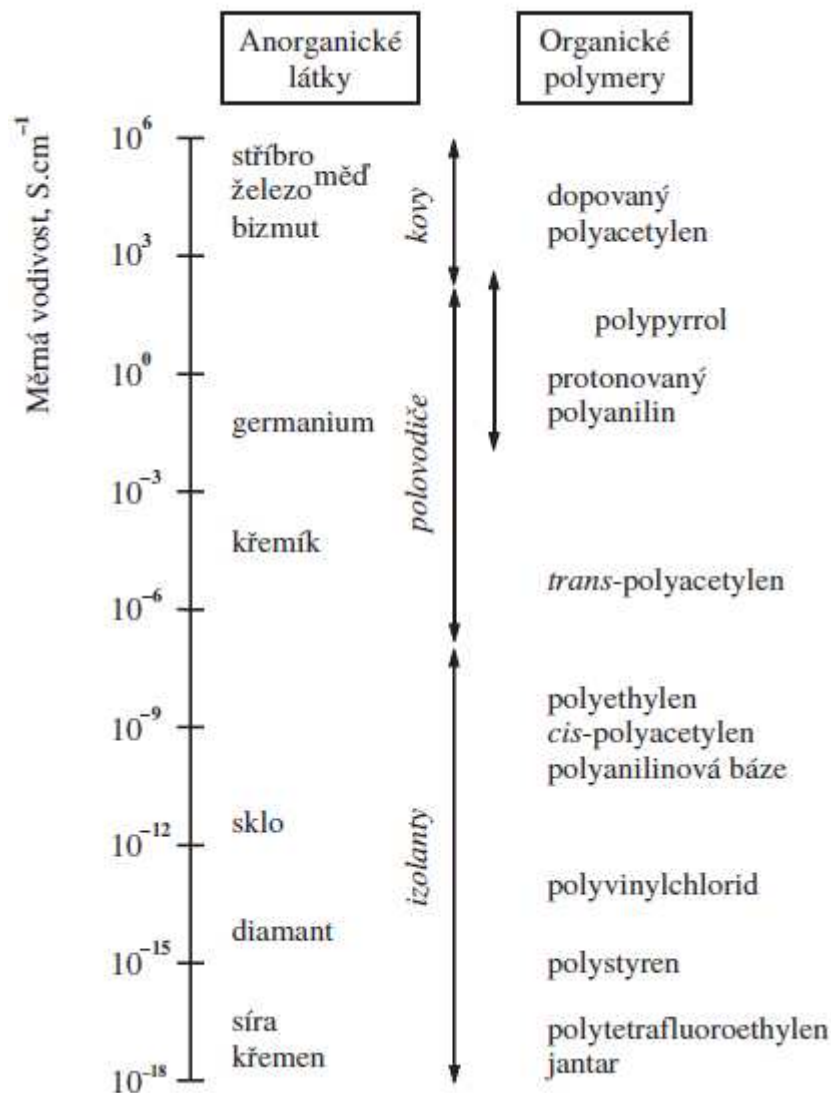
$$G = \frac{I}{U} \text{ [S]} \quad (1)$$

G – elektrická vodivost [S]

U – elektrické napětí [V]

I – elektrický proud [A]

Měrná elektrická vodivost neboli konduktivita popisuje schopnost materiálu vést elektrický náboj. Jednotka Siemens (S) se poté vztahuje na jednotku vzdálenosti. Je převrácenou hodnotou měrného elektrického odporu neboli rezistivity. Měrná elektrická vodivost nám umožňuje kvantifikovat materiály do celkem tří skupin, a to na vodiče (kovy), polovodiče a izolanty (dielektrika) obr. 1. [4 – 6]



Obr. 1 Měrná elektrická vodivost vybraných látek [6]

1.1 Dielektrické vlastnosti polymerních materiálů

Slovo dielektrikum je odvozeno z řečtiny, kdy předpona „dia“ znamená přes nebo napříč. Dielektrický materiál lze tedy označit jako materiál, který umožňuje průchod elektrického pole, ale není nosičem elektrického náboje. Dielektrika jsou nevodivé látky stejně jako izolátory. Ovšem výraz dielektrikum se používá k posouzení vlivu střídavých elektrických polí na daný materiál, zatím co izolátor se používá k vyjádření elektrické povahy materiálu, který je vystaven elektrickému poli. Dielektrika mohou být vlivem elektrostatického pole polarizovány. Kladné náboje jsou otočeny směrem k působícímu poli a záporné náboje jsou orientovány ve směru opačném. [7, 8]

Dielektrické vlastnosti polymerních materiálů čím dál častěji nahrazují běžně používané materiály s dielektrickými vlastnostmi založené na anorganické a keramické bázi, a to

v důsledku jejich vyšší elasticity, vhodných mechanických vlastností, lepší zpracovatelnosti a vysoké dielektrické stabilitě. Nutno ovšem podotknout, že polymerní dielektrika mají o dost nižší teplotní stabilitu a také dosahují nižších dielektrických konstant, než dielektrika na anorganické nebo keramické bázi, což ovlivňuje jejich aplikaci. Polymery s polárními řetězci tzv. feroelektrické polymery vykazují vyšší hodnoty dielektrické konstanty. [7]

Na polymerní dielektrika jsou kladeny vysoké požadavky, jako jsou tepelná stabilita, nezávadnost k životnímu prostředí, elektrická stabilita, malá navlhavost, vysoké průrazné napětí, nízká dielektrická konstanta či nízký ztrátový činitel. [7]

Schopnost materiálu uchovávat elektrickou energii v přítomnosti elektrického pole vyjadřuje relativní permitivita.

1.1.1 Relativní permitivita

Dielektrické vlastnosti polymerních materiálů se nejčastěji vyjadřují pomocí relativní permitivity, konkrétně komplexní permitivity (ε^*). Komplexní permitivita je definována jako:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2)$$

kde ε^* je komplexní permitivita, ε' udává reálnou složku permitivity (neboli dielektrická konstanta) a představuje klíčový parametr polymerních dielektrik, jejíž velikost je funkcí množství polarizovaných elektrických nábojů a také stupně pohyblivosti daných nábojů polymeru (pohyblivost náboje a dielektrická konstanta jsou teplotně závislé) a ε'' představuje imaginární část komplexní permitivity (ztrátový faktor).

Z důvodu elektrické polarizace vznikající z pohybů elektrických dipólů v polymerním řetězci a v důsledku translačních pohybů elektrických nábojů, závisí reálná permitivita a ztrátový faktor pro polymery na frekvenci vlnění. [8 – 10]

Reálná složka permitivity je potom dána jako:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u\varepsilon''(u)}{u^2\omega^2} du \quad (3)$$

Pro ϵ' také platí:

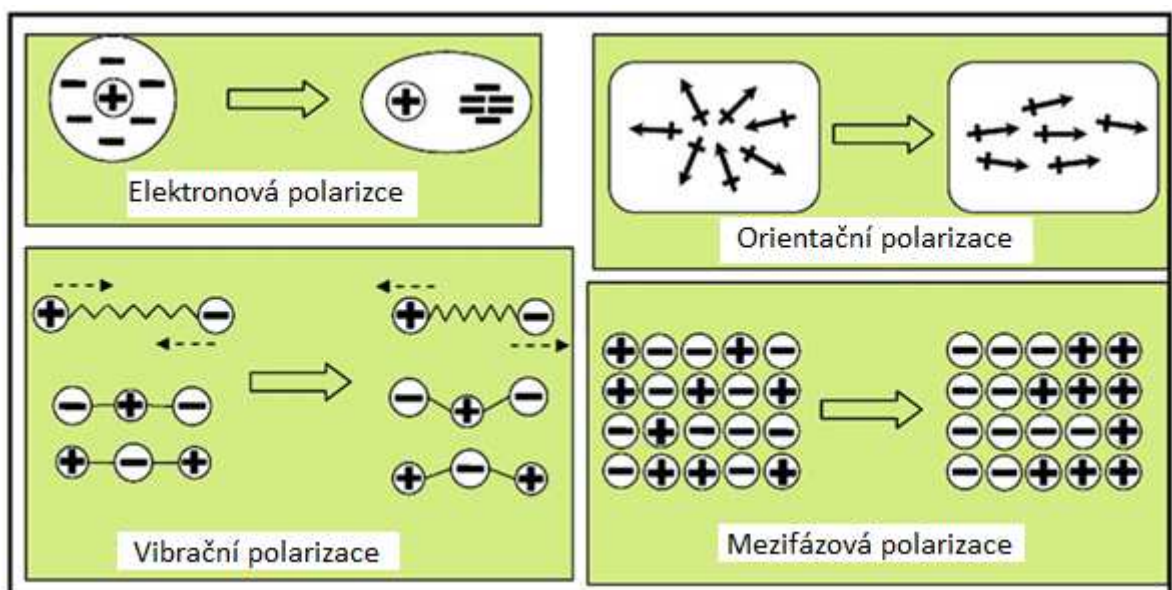
$$\epsilon' = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (4)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$) a ϵ_r představuje relativní permitivitu (dielektrická konstanta) určuje schopnost materiálu ukládat energii z aplikovaného elektrického pole. [9]

Jak již bylo zmíněno, termín dielektrikum se používá pro označení schopnosti materiálu uchovávat energii vlivem polarizace. Jsou-li materiály vystaveny vnějšímu elektrickému poli, vykazují polarizaci v důsledku dielektrického posunu. Mechanismus polarizace lze rozdělit do čtyř skupin:

- Elektronová polarizace
- Orientační polarizace
- Vibrační polarizace
- Mezifázová polarizace

Na následujícím obr. 2 lze shlédnout jednotlivé mechanismy polarizací. K elektronové polarizaci dochází v každém atomu nebo molekule, a vytváří tak dipólový moment. Orientační (dipólová) polarizace se vyskytuje u materiálů, které vykazují permanentní dipólové momenty jako je například voda. [9]



Obr. 2 Mechanismy polarizace [9]

Dielektrické vlastnosti polymeru souvisí s rezonančními (deformačními, pružnými) a relaxačními procesy. Rezonanční procesy přímo závisí na dvou polarizacích, a to na elektronové polarizaci, kdy se atomy v přítomnosti elektrického pole mění na indukované dipóly a na atomové polarizaci. Relaxační procesy souvisejí se třemi typy relaxačních procesů, jako je dipólová relaxace (permanentní a indukované dipóly se vlivem polarizace postupně natáčí), iontová relaxace (dochází k polarizaci iontů v mezerách struktury) a dielektrická relaxace. [11]

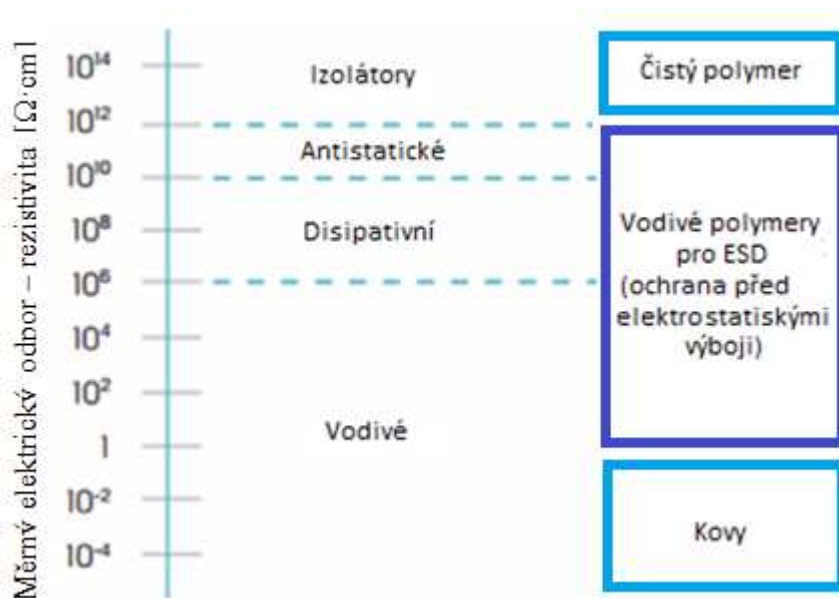
Dielektrické vlastnosti krystalických polymerů jsou značně omezeny, a to v důsledku potlačení pohybu dipólů v krystalických oblastech. [11]

Nepolární polymery jako je polypropylen (PP), polyetylen (PE) nebo polytetrafluoretylen (PTFE), vykazují v čistém stavu nízké hodnoty reálné permitivity (rozmezí 2 – 3), a to díky nepřítomnosti dipólů a iontů. Dobré polymerní dielektrika mají neměnnou dielektrickou konstantu. Vyšších hodnot uvedené veličiny dosahují polymery s polarizovatelnými skupinami jako např. polystyren (PS) nebo polykarbonát (PC). Nejvyšší hodnoty permitivity pak mají polární polymery, jako například polyamidy, které vykazují dielektrické konstanty větší než 3. [7, 11, 12]

2 VODIVÉ POLYMERNÍ MATERIÁLY

Vodivé polymerní materiály lze rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří polymery, jejichž polymerní řetězec je sám o sobě vodivý. Druhou skupinu tvoří nevodivé polymerní matrice, které slouží pouze jako tzv. „lepidlo“ jednotlivých vodivých složek, čímž vzniká elektricky vodivý kompozitní materiál. [7 – 9]

Podle velikosti elektrického odporu lze materiály rozdělit celkem do čtyř skupin, a to na nevodivé (izolátory), antistatické, disipativní a vodivé. Konkrétní hodnoty elektrických odporů, podle kterých rozdělujeme polymerní materiály, můžeme pozorovat na obrázku 3. [13]



Obr. 3 Rozdělení materiálu podle hodnot měrného elektrického odporu [13]

Elektrický odpor (měrný elektrický odpor – rezistivita) vodivých materiálu se uvádí v rozmezí 10^{-4} – 10^6 $\Omega \cdot \text{cm}$. Díky nízkému odporu, dochází ke snadnému proudění elektronů přes a po povrchu materiálu. Snadno tak vedou elektrický proud.

Disipativní vlastnosti materiálu umožňují pomalejší a kontrolovanější postup elektrického náboje materiálem. Mezi disipativní materiály řadíme materiály s měrným elektrickým odporem (rezistivitou) v rozmezí 10^6 – 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$.

Za antistatické materiály označujeme materiály, které zabraňují hromadění elektrického náboje, a to třením nebo kontaktem s jiným materiálem. Velikost měrného elektrického odporu (rezistivity) těchto typů materiálu se uvádí v rozmezí 10^{10} – 10^{12} $\Omega \cdot \text{cm}$.

Izolátory oproti výše zmíněným druhům materiálů, zabraňují nebo omezují přístup elektrického náboje skrz, či po jeho povrchu. Jsou to materiály s velkým měrným elektrickým odporem (více než $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) a je tedy obtížné z nich odvést elektrostatický náboj, který v tomto důsledku zůstává na materiálech velmi dlouho. [14]

V následující kapitole budou charakterizovány některé z vybraných vodivých i nevodivých polymerů, podobně jako některých druhů plniv, se kterými se lze setkat při průmyslové výrobě vodivých polymerních materiálů.

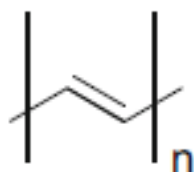
2.1 Vodivé polymerní matrice

Vodivost v polymerním řetězci vzniká chemickou vazbou, která vytváří nepárový $p\pi$ -elektron na atomu uhlíku. Orbitaly po sobě jdoucích jednotlivých atomů uhlíku se překrývají, dochází k delokalizaci elektronů podél polymerního řetězce, a tím dochází k přenosu náboje podél řetězce polymeru. Nutno ovšem podotknout, že aby vznikl polymer s vysokou vodivostí, je potřebné jej během polymerace dopovat přidáním nosiče náboje. Dopování probíhá pomocí donorů elektronů, jako je například sodík nebo draslík (dochází k redukci, n – doping) nebo pomocí elektronových akceptorů, jako jsou I_2 , AsF_5 , nebo FeCl_3 . Polymerní řetězec se nabíjí kladně nebo záporně, přičemž dopant tvoří opačně nabitě ionty (Na^+ , K^+ , I^{3-} , I^{5-} , AsF_6^- , FeCl_4^-). Pomocí dopingu lze zvýšit vodivost polymeru z $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ až na $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Vodivost je dána charakterizací řetězce, tedy počtem atomů v opakující se jednotce meru. Díky tomu polymery vykazují polovodivé nebo i vodivé vlastnosti. Mezi nejpoužívanější vodivé polymerní matrice se řadí polyacetylen, polyfuran, polypyrrol a polythiofen. [7 – 9]

2.1.1 Polyacetylen

Polyacetylen je nejstarší, a také svou strukturou nejjednodušší vodivý polymer. Strukturální vzorec lze pozorovat na obr. 4. Vyrábí se polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. Vzniká dlouhý uhlíkový řetězec se střídajícími se jednoduchými a dvojnými vazbami. Vyskytuje se ve dvou formách, a to v *cis* a *trans*. *Trans*-polyacetylen je oproti *cis*-polyacetyleny termodynamicky více stabilní. Samotná vodivost polyacetyleny je přímo úměrná jeho krystalinitě. Dopovaný polyacetylen může dosahovat vodivosti až $10^9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Typickými dopanty polyacetyleny jsou I^{3-} , AsF_6^- , BF_4^- , K^+ a mohou tvořit až 20 hm% čistého polyacetyleny. Velkou nevýhodou polyacetyleny je jeho malá odolnost vůči vodě a vzdušnému kyslíku, což značně snižuje jeho využití. I přes jeho zmíněné

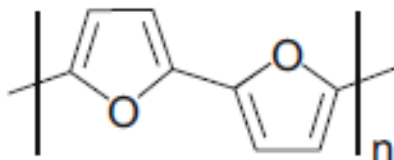
nevýhody můžeme polyacetylen nalézt v elektrodách, bateriích, či fotovoltaickém zařízení. [15,16]



Obr. 4 Chemická struktura polyacetyleny [7]

2.1.2 Polyfuran

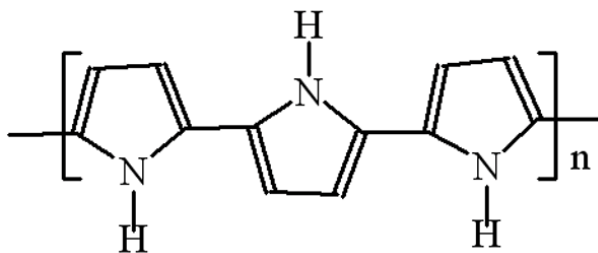
Polyfuran, znázorněný na obr. 5, představuje jeden z dalších typů polymerních materiálů, který se řadí mezi vodivé polymery. Skládá se z opakujících se furanových kruhů a je možné jej připravit dvojitým způsobem, chemicky či elektrochemicky ve vodném nebo organickém médiu. Nejčastěji se polyfuran připravuje redukcí 2,5 – dibromfuranu na platinové elektrodě v roztoku acetonitrilu obsahující Bu_4NClO_4 . Chemicky lze polyfuran získat například oxidační kationovou polymerací furanu za přítomnosti Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru. Mezi nejčastější využití polyfuranu patří senzor vzdušné vlhkosti či jako antistatický obalový materiál pro elektronické součástky. [17, 18]



Obr. 5 Chemická struktura polyfuranu [7]

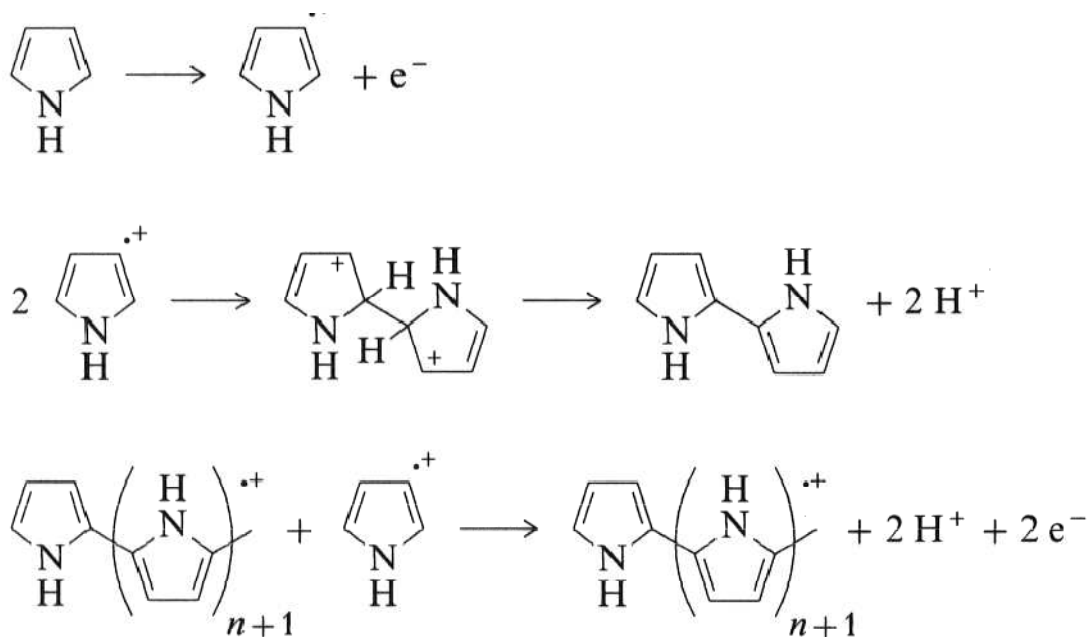
2.1.3 Polypyrrol

Polypyrrol, jakožto monomer je v přírodě všudypřítomný, tvoří stavební kameny chlorofylu, hemoglobinu, žlučových pigmentů a metabolitů plísní. Jedná se heterocyklický polymer tvořený pyrrolovými cykly, které jsou k sobě vázány v α polohách. Chemickou strukturu polypyrrolu lze pozorovat na obr. 6. [7, 8]



Obr. 6 Chemická struktura polypyrrolu [18]

Polypyrrol lze připravit elektrochemicky i chemicky, jak ve formě prášků, tak i ve formě tenkých filmů. Přípravuje se nejčastěji anodickou polymerací pyrrolu ve vhodném rozpouštědle (vodném nebo organickém) a elektrolytu (dopant), kdy část soli přítomné v elektrolytu, je přímo začleněna do polypyrrolu ve formě aniontu. Uvádí se, že na každé tři pyrrolové jednotky je začleněn jeden anion. Příprava polypyrrolu je znázorněna na obr. 7. Proud prochází roztokem a na anodě (kladně nabitá elektroda) dochází k elektrodepozici. Následně dochází k oxidaci monomeru pyrrolu na anodě za vzniku radikálových kationtů, které reagují s jinými pyrrolovými monomery nebo radikálovými kationty a vytvářejí nerozpustné polymerní řetězce na povrchu elektrody. Nejdříve vzniká oxidací volný radikálový kationt, poté následuje kopulační reakce a poté deprotonizace a jednoelektronová oxidace, která regeneruje radikálový kationový systém. [7 – 9]



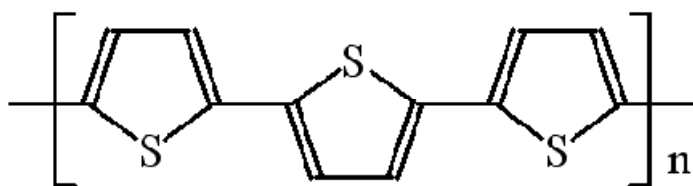
Obr. 7 Příprava polypyrrolu [6]

Polypyrrol má oproti polyacetyleny vyšší chemickou odolnost a vykazuje lepší mechanické vlastnosti. [7 – 9]

Polypyrrol se díky své povaze a neměnným vlastnostem (elektrická vodivost je stabilní i při 200 °C) nejčastěji používán v tištěných obvodech, v sekundárních bateriích, elektrochromních zobrazovacích zařízeních, ve světelných diodách, kondenzátorech, ale i v biomedicíně, zejména jako náhražka nervových tkání, podporuje buněčnou adhezi a růst různých typů buněk, lze jej tedy uplatnit i v tkáňovém inženýrství. [7, 9, 18]

2.1.4 Polythiofen

Polythiofen svou strukturou připomíná polypyrrol, ale místo dusíku ve vzorci obsahuje síru (obr. 8). Oproti polypyrrolu lépe odolává vzdušnému kyslíku. Polythiofen lze připravit třemi způsoby, a to chemickou oxidací (polykondenzací s organokovovými činidly), Gringradovou reakcí a elektrochemickou oxidací (anodickou). [8]



Obr. 8 Chemická struktura polythiofenu [19]

Polythiofeny se nejčastěji používají jako antistatické nátěry, fólie, při výrobě diod a tranzistorů a také v elektronice citlivé na světlo, neboť mohou reversibilně měnit barvu zároveň se změnou redoxního stavu. [19]

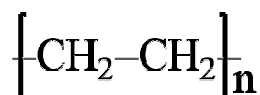
2.2 Nevodivé polymerní matrice

Existuje celá řada nevodivých polymerních matric, které jsou schopny spojit vodivé složky a vytvořit tak elektricky vodivý kompozit. Můžeme je rozdělit podle celé řady kritérií, např. podle polarity, způsobu přípravy, množství krystalinity a další. Nejčastěji se pro nevodivé polymerní matrice, které jsou následně plněné vodivými plnivými či polymery, používají nejvíce rozšířené tzv. komoditní polymerní materiály, jako například polyolefiny, polystyren (PS), akrylobutadyen styren (ABS) nebo etylen vinyl acetát (EVA). Podle požadovaných výsledných vlastností lze použít i jiné, např. polyvinylchlorid (PVC), polykaprolakon (PCL) či kyselinu polymléčnou (PLA). V předložené práci jsme pracovali s následujícími nevodivými polymerními matricemi.

2.2.1 Vysokohustotní polyetylen (HDPE)

HDPE představuje nepolární polymer hydrofóbnějšího charakteru řadící se do skupiny polyolefinů. Jedná se o jeden z nejvíce rozšířených polymeru pro výrobu obalových materiálů. Má lineární strukturu, krátké boční řetězce a dosahuje vysokého stupně krystalinity (60 – 80 %). Odolává jak kyselinám, tak i zásadám. Díky menším bočním řetězcům dosahuje oproti nízkohustotnímu polyetylen (LDPE) vyšší pevnosti v tahu. Strukturní vzorec HDPE je znázorněn na obr. 9. Vyrábí se iontovou polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. [20,21]

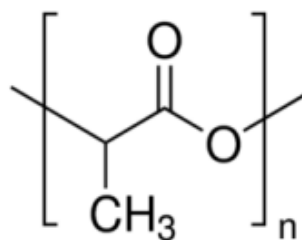
Jakožto s třetím nejvíce zpracovávaným polymerem, se můžeme s HDPE potkat v celém spektru aplikací. Kromě již zmíněných obalů, se z HDPE dále vyrábí hadičky, trubky, pevné dózy, sudy, uzávěry lahví, kolíky na prádlo a další. [20, 21]



Obr. 9 Chemická struktura HDPE [20]

2.2.2 Kyselina polyléčná, polylaktid (PLA)

Jedná se o biodegradabilní materiál připravený polykondenzací kyseliny mléčné, která se nejčastěji získává z cukrové třtiny, kukuřice nebo brambor. K degradaci dochází hydrolýzou kyseliny mléčné na vodu, oxid uhličitý a humus. Biodegradabilita PLA je ovlivněna stupněm krystalinity, molekulovou hmotností a podmínek okolního prostředí. PLA je také biokompatibilní a lze jej tak použít pro biomedicínské aplikace jako např. chirurgické nitě, materiál pro fixaci kostí, jako nosiče léčiv s řízeným uvolňováním nebo skelety uplatňující se v tkáňovém inženýrství. Na obr. 10 lze shlédnout strukturní vzorec PLA. [22 – 24]

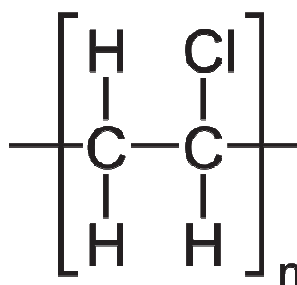


Obr. 10 Chemická struktura PLA [24]

2.2.3 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid získal vysoké uplatnění zejména díky své nehořlavé povaze, vycházející ze své struktury (přítomnost halogenu ve vzorci, obr. 11). Jedná se o polární polymer, který je kvůli náchylnosti k tepelné degradaci (nastává již při 140 °C) obtížně zpracovatelný. PVC je také náchylné k UV degradaci a z tohoto důvodu se musí přidávat, jak tepelné, tak i UV stabilizátory. [25, 26]

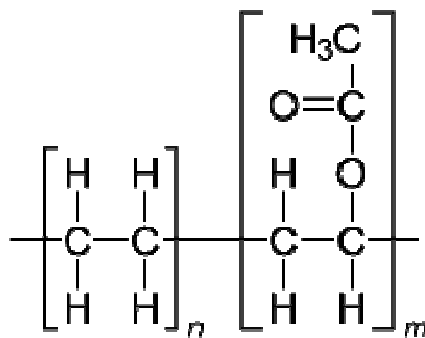
Nejčastěji se PVC připravuje suspenzní polymerací, kdy se kapičky monomeru, obsahující iniciátor, suspendují ve vodě, která odvádí vznikající teplo při exotermní reakci. Oproti tomu se pasty PVC připravují emulzní polymerací. PVC je jeden z nejrozšířenějších polymerů a své uplatnění nalezne ve všech oborech ať už ve stavebnictví, obuvnickém průmyslu či medicíně. [27]



Obr. 11 Chemická struktura PVC [25]

2.2.4 Etylvinylacetát (EVA)

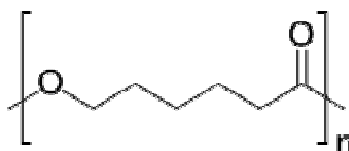
Etylvinylacetát představuje kopolymer etylenu a vinylacetátu (obr. 12). Jde o vysoce elastický, houževnatý a čirý polymer. Nejčastěji se používá v potravinářském průmyslu. Neposkytuje ovšem dobré bariérové vlastnosti a je nutné ho kombinovat s jinými typy polymerů. Jeho výsledné vlastnosti jsou dány obsahem vinylacetátu. Se vzrůstajícím množstvím vinylacetátu roste čírost kopolymeru a zároveň klesají jeho bariérové vlastnosti vůči plynům a vlhkosti. EVA se nejčastěji používá jako tlumící výplně sportovního náčiní, medicínské implantáty či jako náhrada korkových zátek. [28]



Obr. 12 Chemická struktura EVA [28]

2.2.5 Polykaprolakton (PCL)

Polykaprolakton se řadí mezi biokompatibilní a biodegradabilní materiály. Jedná se o esterový semikrystalický polymer, vyrábějící se polymerací otevíráním ϵ -kapronových monomerních kruhů, jehož strukturním vzorec je uvedený na obr. 13. Teplota skelného přechodu (T_g) se udává okolo 60 °C a teplota tání (T_m) je v rozmezí 59 – 64 °C. Nejčastějším místem použití jsou biomedicínské aplikace. Používá se pro řízené uvolňování léčiv nebo jako medicínské implantáty. [29]



Obr. 13 Chemická struktura PCL [29]

2.3 Elektricky vodivá plniva

Vodivá plniva způsobující elektrickou vodivost nevodivých polymerních materiálů se vyskytují jak v podobě vláken, vloček, nanotrubiček, tak i kulovitých částicích. Jedná se převážně o materiály na bázi kovů a uhlíku, jako jsou saze, uhlíková vlákna, uhlíkové nanotrubičky a grafit. Mezi nejpoužívanější kovová plniva se řadí měděné, hliníkové, ocelové a stříbrné vločky, vlákna, či prášek. [7, 9]

2.3.1 Saze

Kromě toho, že se saze často používají jako ztužující i neztužující plnivo kaučukových směsí a UV stabilizátor, tak je lze použít i jako plnivo zvyšující elektrickou vodivost polymeru. Měrný elektrický odpor sazí se uvádí v oblasti $10^{-2} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Saze vznikají tepelným rozkladem organických látek, kdy vzniklé radikály se rekombinují do cyklických struktur v kapalném stavu. Vzniklé kapičky se spojují ve větší celky, které se následně spékají do dendrických agregátů. Saze lze vyrobit třemi způsoby. Podle způsobu vzniku se také rozdělují na kanálové, retortové a termické saze. Nejvíce používané a vyráběné jsou retortové saze, které vznikají částečnou oxidací směsi zemního plynu, odpadních olejů a dehtu. Vyrábí se při teplotách $1200 \text{ }^\circ\text{C} - 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ kdy, s rostoucí teplotou klesá velikost primárních částic. Druhým nejvíce vyráběným typem sazí jsou saze termické, které vznikají tepelným rozkladem zemního plynu v nepřítomnosti kyslíku dvoukomorovým způsobem. Nejvíce vodivé saze, a tudíž nejvíce používané jako vodivé plnivo do polymerních směsí jsou, saze acetylenové, které se připravují termickým rozkladem acetylenu. [30, 31]

2.3.2 Grafit

Grafit se řadí mezi další vodivé plniva. Nejčastějším způsobem přípravy je vysokoteplotní zpracování ($2500 - 3000 \text{ }^\circ\text{C}$) kalcinovaného ropného koksu a černouhelné dehtové smoly, které obsahují vysoce grafitizované formy uhlíku. Vysoká teplota odpařuje těkavé látky, čímž se získává produkt vysoké čistoty (99 % a více). Rezistivita grafitu se udává v rozmezí $10^{-5} - 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Grafitová krystalická mřížka je složena z vrstev rovnoběžných dvourozměrných grafenových listů. [30]

2.3.3 Karbonová vlákna

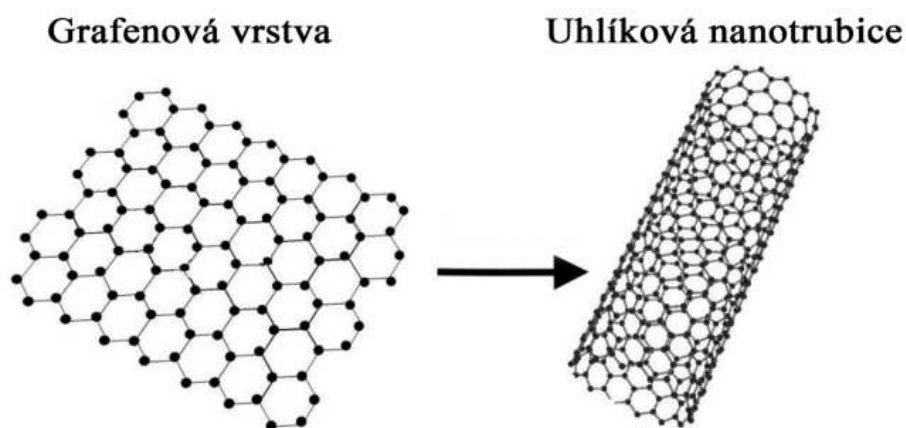
Karbonová vlákna se připravují pyrolýzou, nejčastěji polyakrylonitrilu a ropné smoly. Díky svým dobrým mechanickým vlastnostem, malou tepelnou roztažností a nízkou hustotou, se nejčastěji používají jako výztužný materiál, jejichž hodnota rezistivity je shodná s hodnotou rezistivity kovů ($10^{-6} - 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$). [30]

2.3.4 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky představují duté trubičky v řádech nanometrů vyrobené z jednotlivých listů grafitu (obr. 14). Díky své vysoké vodivosti (rezistivita

je rovna rezistivitě kovů v rozmezí $10^{-6} - 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) a velkému specifickému povrch, se uhlíkové nanotrubic řadí mezi nejlepší polymerní plniva. Jejich nevýhodou je ovšem vysoká cena. Pro správnou distribuci a schopnost vytvořit vodivou síť, je nutné zvolit správný poměr mezi průměrem a délkou jednotlivých nanotrubiček. Nižší práh perkolace je dosažen u uhlíkových nanotrubic, které disponují větším průměrem a délkou. [30]

Uhlíkové nanotrubic lze připravit celkem čtyřmi způsoby, a to pomocí obloukového výboje, laserové ablace, plovoucí metody nebo chemickou depozicí z plynné fáze. Nejčastější metodou pro přípravu uhlíkových nanotrubic, se používá metoda posledně zmíněná, tedy metoda chemické depozice z plynné fáze, kdy páry uhlovodíků (propan, zemní plyn, acetylen, atd.), jsou vedeny přes kovovou slitinu nebo čistý kov jako např. Fe, Co, Fe-Ni, Fe-Cu, sloužící jako katalyzátor. Celý proces probíhá v reaktoru s fluidním ložem při teplotě $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. [30]



Obr. 14 Grafen a jednostěnná uhlíková nanotrubiice [32]

2.3.5 Kovy

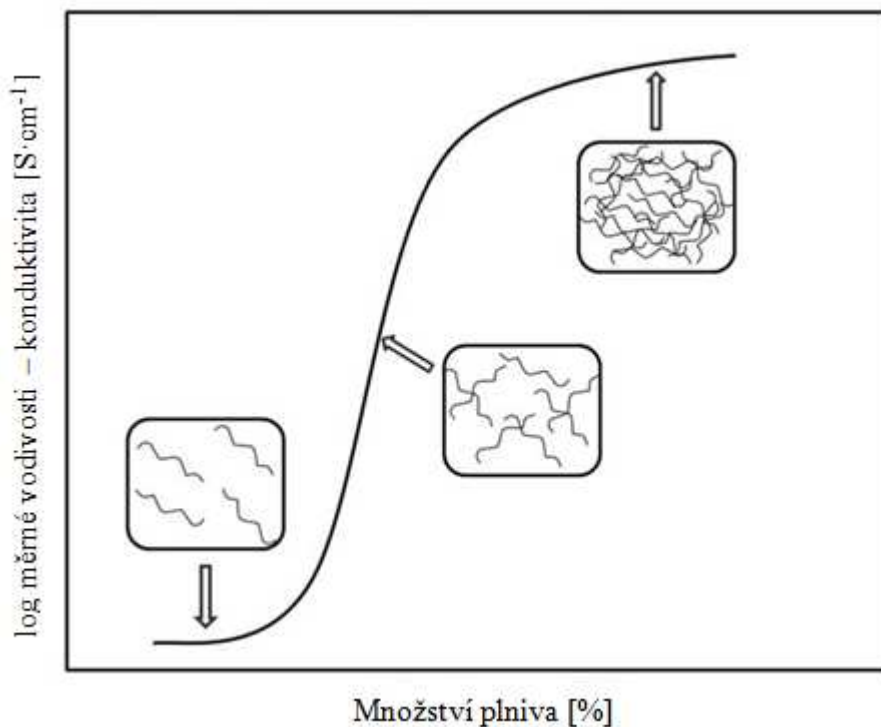
Kovy jako plnivo polymerních materiálů slučují výhody obou diametrálně odlišných typů materiálů. Umožňují připravit kompozit, jehož vlastnosti se blíží kovovým materiálům, a lze jej zpracovat plastikářskými metodami. Ovšem rozdílné vlastnosti, hustoty a špatná distribuce kovových částí v polymerní matici, značně komplikují jejich zpracování. [30]

Elektrická vodivost polymeru plněného vodivými aditivami je určena množstvím daného vodivého plniva. Dosažení konkrétního množství daného aditiva stanovuje tzv. perkolační teorie.

2.4 Perkolační teorie

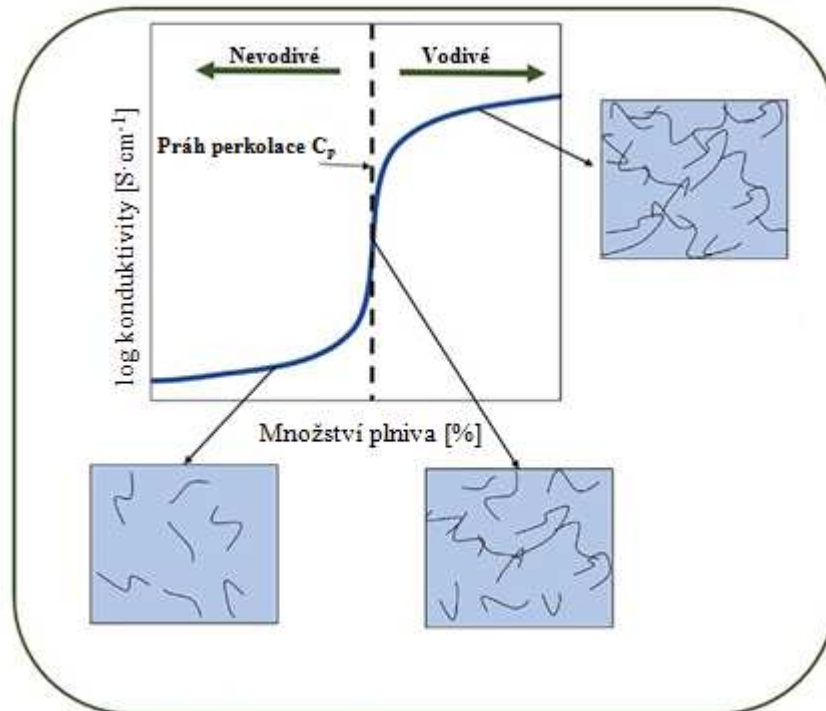
Perkolační teorie slouží k lepšímu porozumění elektrické vodivosti polymerů aditovaných vodivými plnivými. Určuje se tzv. práh perkolace (C_p), což je pomyslný bod, při kterém je v matici polymeru dostatečné množství plniva, které je schopno vytvořit vodivou síť. Tato vodivá síť poté umožňuje průchod elektrického náboje napříč maticí polymeru. [27, 30]

V závislosti na množství plniva můžeme určit tři stupně elektrické vodivosti daného kompozitu. Při nízkých koncentracích se částice plniva nedotýkají a chovají se jako vodivé ostrůvky odizolované polymerní maticí. V této fázi vykazuje kompozit elektrickou vodivost, která je rovna elektrické vodivosti matrice. Zvýšením koncentrace plniva v polymerní matici, se částice aditiva shlukují, přibližují se a je více pravděpodobné, že se dostanou do vzájemného kontaktu. Pokud je většina částic v kontaktu se sousedními částicemi, vznikají vodivé můstky a můžeme tuto koncentraci označit jako kritickou, která je nazývána prahem perkolace. Množství vodivého plniva v závislosti na vodivosti polymerní matrice můžeme pozorovat na následujícím obr. 15. [30, 33]



Obr. 15 Závislost elektrické vodivosti kompozitu na množství přidaného elektricky vodivého plniva [30]

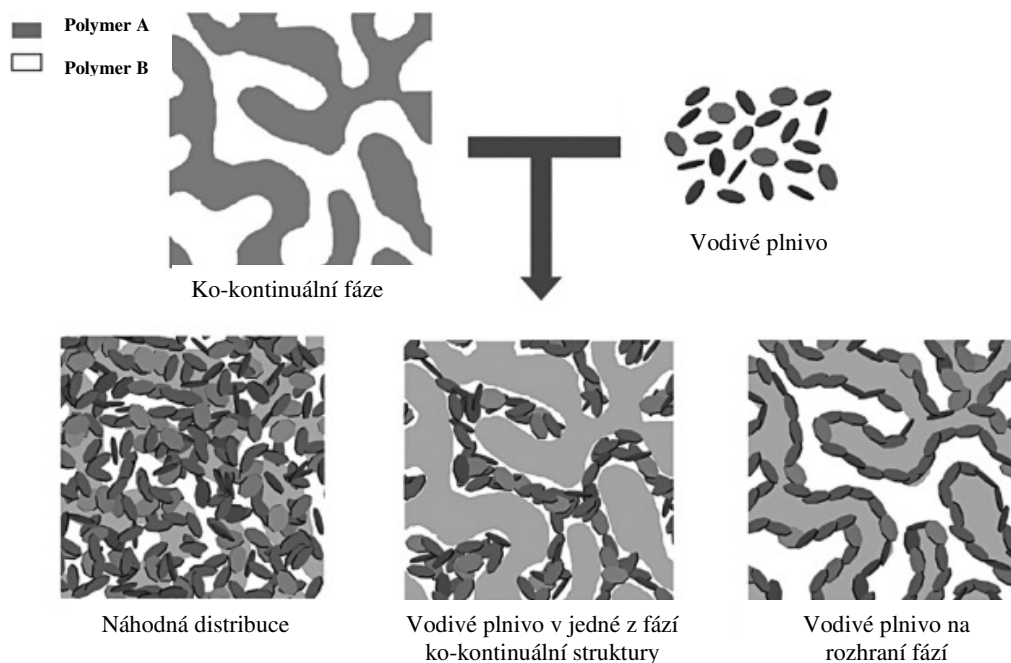
Dosáhneme-li prahu perkolace, elektrická vodivost kompozitu se výrazně zvýší již malým přidáním vodivého plniva v důsledku zvýšení počtu vodivých můstků. Elektrická vodivost kompozitu se přiblíží vodivosti daného plniva (obr. 16). [30, 33]



Obr. 16 Závislost měrné konduktivity polymerních kompozitů na koncentraci vodivého plniva; C_p je práh perkolace [34]

2.4.1 Ko-kontinuální struktura

U heterogenního polymerního systému tvořící tzv. ko-kontinuální strukturu, dochází k dvojitému perkolačnímu efektu neboli dvojité perkolaci. Je to jev, při kterém jsou vodivá plniva součástí tzv. ko-kontinuální fáze. Díky nehomogenní disperzi plniva v polymerní směsi, dochází k vytvoření vodivé dráhy při nižším plnění plniva. Nejmenšího prahu perkolace u ko-kontinuální struktury je dosaženo je-li vodivé plnivo distribuováno na rozhraní dvou fází. K lepšímu porozumění problematiky je uveden následující obr. 17. [35]

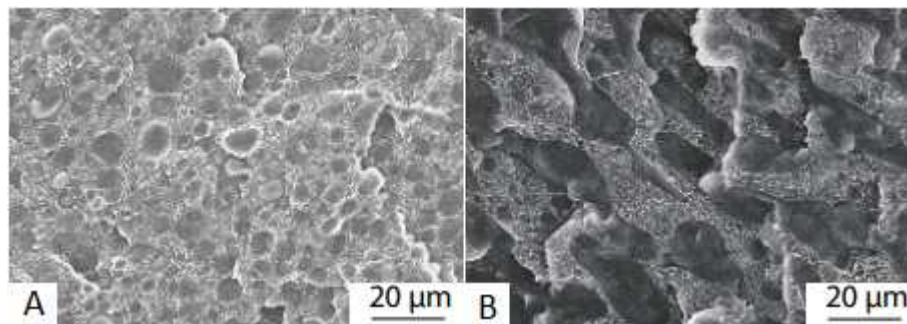


Obr. 17 Příklady distribuce plniva v ko-kontinuální struktuře polymerní směsi [35]

Spojení dvou nebo více nemísitelných polymerů za vytvoření ko-kontinuální struktury vede ke zlepšení výsledných vlastností kompozitu. Kompozitní materiál poté může dosahovat lepších zpracovatelských, mechanických, anebo elektrických vlastností za použití vodivých typů polymerů, ve srovnání s použitím pouze jednoho či druhého typu polymeru. Ko-kontinuální struktura či fáze může vznikat dvojím způsobem, a to buď vzájemným mícháním nemísitelných polymerů (hydrofobní a hydrofilní) v tavenině, anebo fázovou separací částečně mísitelných polymerů synodálním rozkladem. [36 – 39]

Při míchání nemísitelných směsí dochází nejprve k vytvoření podlouhlých vláknitých struktur dispergované složky v matrici. Při dlouhé době míchání se podlouhlé vláknité struktury rozpadají na kapičky, což není žádoucí. Aby k rozpadu dispergované složky na kapičky nedocházelo, je nutné, přidání malého množství kompatibilizátoru. Typ kompatibilizátoru se volí podle typů jednotlivých nemísitelných polymerů. Kompatibilizátor snižuje mezifázové napětí dispergované složky a tím zabraňuje rozpadu podlouhlých vláknitých struktur na kapičky. Konkrétní příklad můžeme pozorovat na obr. 18, který znázorňuje snímky z elektronového mikroskopu stejné směsi polymerů. Na obr. 18 A lze spatřit ko-kontinuální fázi bez použití kompatibilizátoru, kde se dispergovaná složka rozpadla na jednotlivé kapičky. Na obr. 18 B je viditelné použití kompatibilizátoru,

který zabránil rozpadu dispergované složky na kapičky. Dispergovaná složka zůstává ve formě podlouhlých vláknitých struktur. [40, 41]



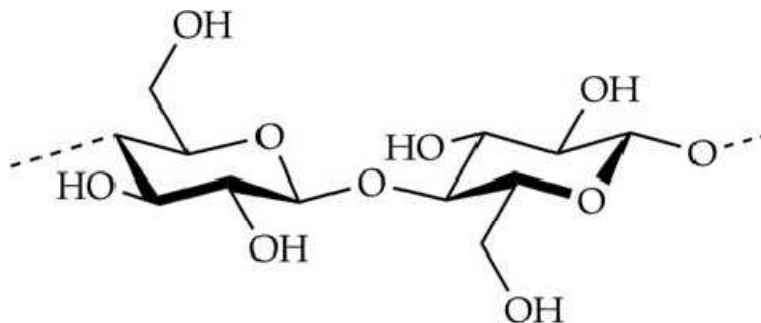
Obr. 18 A – Ko-kontinuální fáze bez použití kompatibilizátoru, B – Ko-kontinuální fáze s použitím kompatibilizátoru [40]

Ko-kontinuální fáze se nejčastěji využívá pro zlepšení mechanických vlastností výsledné polymerní směsi. V předložené práci, jejímž cílem bylo dosažení vhodných optimálních podmínek zpracování materiálu vykazující antistatických či disipativních vlastností, byl zkoumán přístup přes tzv. ko-kontinuální strukturu či fázi. Tak by mohlo být docíleno vhodného zpracování materiálu s menším množstvím vodivého plniva a jeho homogenní distribuce zajišťující dostatečný přenos elektrického náboje.

3 CELULÓZA

Celulóza se řadí mezi biopolymery a je zastoupena v celém spektru živých organismů. Největší část celulózy lze nalézt v rostlinách, či řasách, můžeme ji ale také nalézt v bakteriích, jejichž celulóza se v poslední době využívá převážně v medicíně, kde může být použita např. jako náhrada kůže při léčení popálenin či jako různé formy obvazů. [37]

Jedná se o lineární polysacharid s β 1-4 vázanou D – glukózou, kde intra a intermolekulární vodíkové vazby určují uspořádání celulózových řetězců (obr. 19). Celulóza je i přes svou hydrofilitu nerozpustná ve vodě a ve většině organických rozpouštědel, a to díky silné vodíkové vazbě mezi hydroxylovými skupinami sousedních molekul. Rozpustnosti celulózy ve vodě dosáhneme tzv. esterifikací, kdy je hydroxylová skupina nahrazena skupinou organickou (metyl, hydroxyetyl nebo hydroxypropyl). Celulóza poté může vytvářet vodný roztok a následným síťováním i hydrogel. Jedná se o semikrystalický biopolymer, který má dobré mechanické vlastnosti, a to zejména vysokou pevnost v tahu a vysoký Youngův modul pružnosti. [42, 43]



Obr. 19 Chemická struktura Celulózy [30]

Vlastnosti výsledné celulózy se liší s ohledem na primární zdroj suroviny (biomasy) a způsobu její přípravy. Nejčastěji se celulóza připravuje sulfátovým způsobem. [43]

3.1 Modifikace celulózy

Celulózu lze modifikovat vodivými polymery, v důsledku své nasákavosti. Vzniká tak elektricky vodivá celulóza, která si zachovává své dřívější vlastnosti. Lze ji tedy použít na

stejně aplikace, jako nemodifikovanou celulózu, aniž by se změnila mechanická vlastnosti výsledného produktu, ale s výhodou vodivých vlastností.

Nejčastějšími vodivými polymery, kterými lze celulózu modifikovat jsou poly(3,4-ethyldioxythiophene) – (PEDOT) a polypyrrol (PPy). Pro modifikaci celulózy vodivým polymerem PEDOT je zapotřebí nejdříve upravit samotnou celulózu pomocí sulfonovaných barviv, díky nimž se zvýší afinita mezi vodivým polymerem PEDOT a celulózou. Sulfonované barvivo zároveň slouží i jako dopant, čímž se elektrická vodivost ještě více umocňuje. Při modifikaci celulózy PPy není potřeba vlákno celulózy nikterak upravovat. Oproti PEDOT má ovšem PPy menší chemickou stabilitu a v přítomnosti alkalického prostředí u něj dochází k deprotonizaci, a tím k poklesu vodivosti. [44]

V předložené práci byla použita polypyrrolem modifikovaná celulóza dodaná společností COC s.r.o. (Rybitví – Pardubice). Její modifikace byla provedena za využití tzv. polymerace in situ, kdy polypyrrol dopovaný tosylátem při polymeraci vzniká přímo na povrchu celulózových vláken. Maximální vodivost modifikované celulózy nastala při 40 % obsahu polypyrrolu. Výsledná rezistivita takto připravené celulózy následně vykazovala hodnotu $5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. [44]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo připravit vhodný postup vývoje polymerních materiálů vykazující disipativní či antistatické vlastnosti s aplikací pro komerční využití. Pro naplnění hlavního cíle bylo potřeba splnit následující dílčí cíle:

- Vypracovat literární rešerši na téma vodivé polymerní materiály se zaměřením na jejich elektrické i mechanické vlastnosti.
- Připravit vhodný postup vývoje materiálů na bázi polymerů vykazující disipativní či antistatické chování, deklarovaný potřebnými testy a zkouškami.
- Charakterizovat zvolený postup přípravy uvedených materiálů vzhledem k laboratorním i poloprovozním podmínkám s následným kritickým vyhodnocením závěrů pro zavedení do komerční sféry.

5 MATERIÁL, METODIKA A PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

5.1 Materiál

Pro vytvoření vhodných materiálů s požadovanými elektrickými vlastnostmi, bylo nejprve nutné vyvinout koncentrát (masterbatch), který bude přidáván do polymerní matrice a pomůže tak k tvorbě vodivých polymerních vzorků. V rámci předložené práce byl vyvinut masterbatch (MB) obsahující dva typy hydrofilnějšího polymeru (viz. dále) a vodivého plniva, na bázi různých druhů celulózy (dodané společností COC s.r.o.) obr. 20.:

- GreenCel 1190HT (nemodifikovaná celulóza); ozn. Cel 1
- PPy GreenCel 1190HT s FeCl_3 ; ozn. PPy-Cel 2A
- PPy Technocel FM8 (kratší vlákna, délka 5 – 10 μm , průměr 1 – 5 μm); ozn. PPy-Cel 3



Obr. 20 Dodané vzorky modifikované celulózy, nalevo PPy GreenCel 1190HT s FeCl_3 ozn. PPy-Cel 2A; napravo PPy Technocel FM8 ozn. PPy-Cel 3

Pro vytvoření MB bylo potřebné použít hydrofilnější polymer, který bude s modifikovanou celulózou schopný v polymerní matrici následně vytvořit homogenní materiál s požadovanými elektrickými vlastnostmi. Jako hydrofilnější polymer pro uvedený účel byl zvolen polykaprolakton PCL (Sigma Aldrich, M_n 80 000, 2 – Oxepanone



Obr. 22 Ukázky vzorků hydrofóbnější polymerní matrice; A – vysokohustotní polyetylen HDPE, B – kyselina polyléčná PLA, C – polyvinylchlorid PVC

Tab. 1 Hodnoty elektrických vlastností hydrofóbnějších polymerních matric [42, 44]

Polymerní matrice	Povrchová rezistivita [$\Omega/\text{čt}$]	Objemová rezistivita [$\Omega \cdot \text{cm}$]
HDPE	$> 10^{14}$	$> 10^{17}$
PLA	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$
PVC	$> 10^{13}$	$> 10^{15}$

5.2 Metodika

Pro charakterizaci vyvinutého polymerního koncentrátu a následného materiálu s požadovanými elektrickými vlastnostmi byly použity uvedené metody: SEM analýza pro stanovení míry dispergace vodivého plniva v polymerní matrici, dále pak tahové zkoušky pro určení mechanických vlastností materiálu a v neposlední řadě byly použity techniky pro stanovení jejich povrchové a objemové rezistivity.

5.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

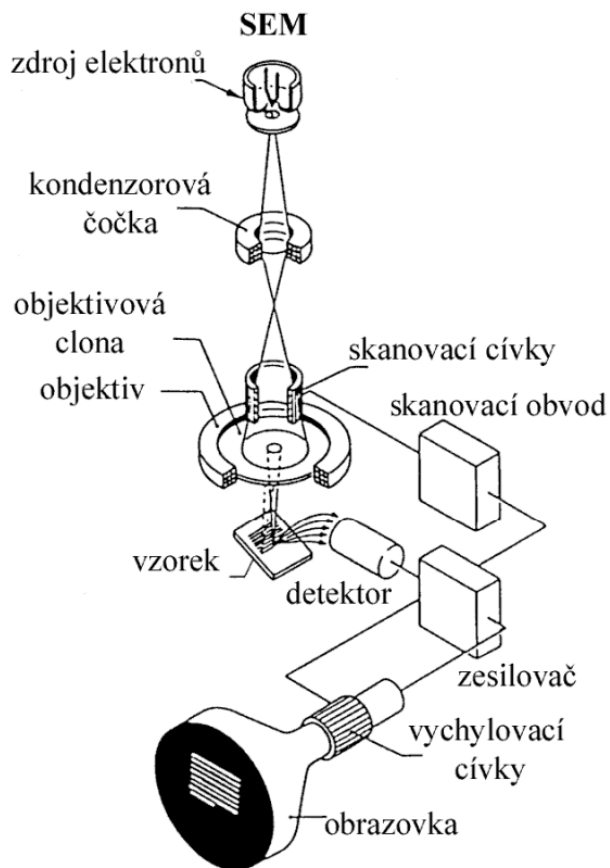
Zobrazovací technika SEM (z anj. scan electronic microscopy) je vhodná pro stanovení morfologie sledovaného materiálu. V našem případě jsme uvedenou metodu zvolili pro sledování dispergace vodivého plniva (PPy-Cel modifikované celulózy) ve vzorku polymerní matrice, tedy do jaké míry je vzorek homogenní v případě vodivé složky. Mikroskop analyzuje daný materiál na lomu zkušebního tělíška, kdy je zkušební vzorek před samotnou analýzou zlomen v kapalném dusíku. Nebylo potřeba jejich pokovování.

Pro uvedenou analýzu byl použit mikroskop Phenom Pro s disponujícím zvětšením 20 – 100 000x zobrazeném na obrázku 23.



Obr. 23 Stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom (Pro)

K tvorbě obrazu využívá SEM sekundárního odrazu paprsku elektronů (elektrony uvolněné po dopadu primárního paprsku), jedná se tedy o nepřímou zobrazovací metodu. Sekundární elektrony dopadají na detektor a tím vytváří snímek topografie povrchu zkoumaného materiálu. SEM se skládá z elektronového děla, systému elektromagnetických čoček a clon pro fokusaci proudu elektronů nad vzorkem, separátorového stolku a detektoru záření sekundárních a odražených elektronů. Schéma skenovacího elektronového mikroskopu můžeme pozorovat na následujícím obrázku 24. [40, 41]



Obr. 24 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [41]

5.2.2 Tahové zkoušky

Pro zjištění mechanických vlastností připravených materiálů byly provedeny tahové zkoušky na zařízení Testometric MT 350-5CT (obr. 25) podle normy ČSN EN ISO 527-1, kdy testovaný vzorek (vyseknuté tělísko ve tvaru oboustranné lopatky) byl protahován konstantní rychlostí.



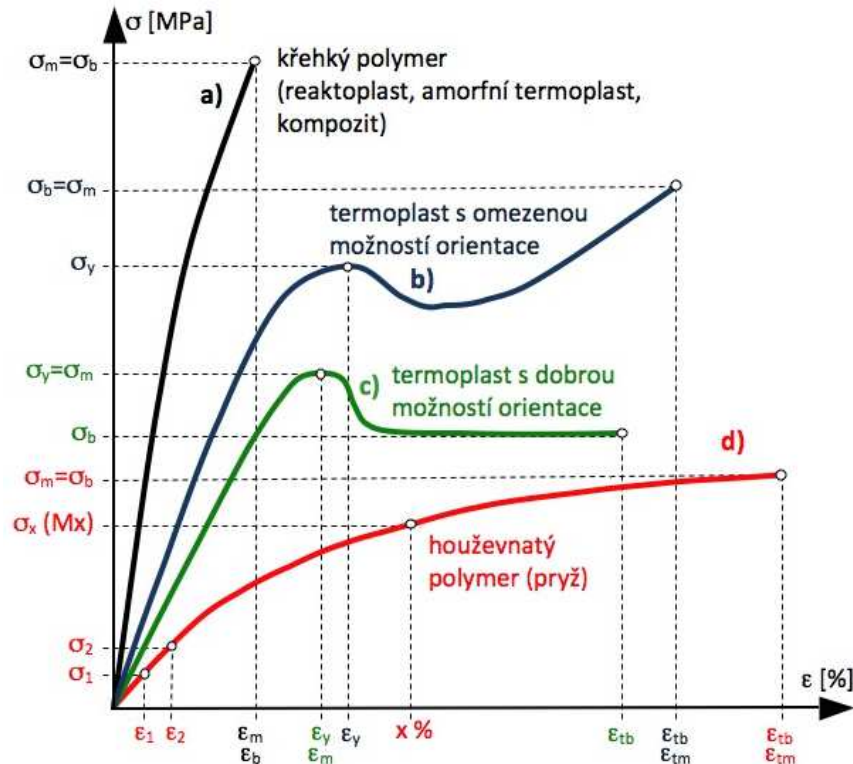
Obr. 25 Tahové zařízení Testometric MT 350-5CT (Testometric)

Jedná se o statickou zkoušku, kdy je měřena závislost napětí na poměrném prodloužení (deformaci) při jednoosém protahování. Výsledkem měření je poté tzv. deformační křivka (obr. 26), která nám poskytuje celou řadu informací o zkušebním tělese, jako mez pevnosti, napětí na mezi kluzu, napětí při přetržení, Youngův modul pružnosti a další. Napětí je stanoveno podle následující rovnice (6) a poměrné prodloužení je vypočteno podle rovnice (7). [42]

$$\sigma = \frac{F}{S_0} [MPa] \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

σ – napětí [MPa], F – síla [N], S_0 – plocha průřezu nezdeformovaného tělesa [mm²], ΔL_0 – zvětšení počáteční měřené délky [mm], L_0 – počáteční měřená délka [mm]



Obr. 26 Deformační křivka jednotlivých typů polymerů [42]

Mez pevnosti (σ_m) odpovídá maximálnímu napětí při nejvyšší dosažené síle (F_{max}), která byla naměřena v průběhu zkoušky. Lze ji vypočítat podle vztahu (8) a ne vždy je rovna napětí, při kterém dojde k přetržení zkušebního tělesa.

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{S_0} [MPa] \quad (8)$$

σ_m – mez pevnosti [MPa], F_{max} – maximální dosažená síla [N], S_0 – plocha průřezu nezdeformovaného tělesa [mm²]

Napětí na mezi kluzu (σ_y) odpovídá napětí, při kterém dochází k trvalé deformaci zkušebního tělesa. **Napětí při přetržení (σ_b)** poté odpovídá napětí, při kterém dojde k přetržení zkušebního tělíska.

Další veličinou, kterou lze stanovit z deformační křivky je **Youngův modul pružnosti (E)**, který je mírou tuhosti zkušebního tělesa. Čím vyšší hodnota Youngova modulu pružnosti je, tím vyšší je jeho tuhost. Stanovuje se z oblasti Hookova zákona, tedy z oblasti

deformační křivky, kde je patrná lineární závislost napětí na poměrném prodloužení. Je směrnici lineární části deformační křivky a lze ho vypočítat podle vztahu (9). Polymery vykazují nelineární průběh deformační křivky již v jejím počátku, na základě jejich viskoelastickému chování. Z tohoto důvodu se Youngův modul pružnosti stanovuje ze dvou hodnot napětí σ_1 a σ_2 , které odpovídají hodnotám poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ a $\varepsilon_2 = 0,25 \%$. [42]

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} [MPa] \quad (9)$$

E – Youngův modul pružnosti [MPa], σ_1 – napětí odpovídající 0,05 % poměrného prodloužení [MPa], σ_2 – napětí odpovídající 0,25 % poměrného prodloužení [MPa], ε_1 – 0,05 % poměrného prodloužení, ε_2 – 0,25 % poměrného prodloužení

Z deformační křivky lze také stanovit poměrné prodloužení na mezi kluzu (ε_y), poměrné prodloužení na mezi pevnosti (ε_m), či poměrné prodloužení při přetržení (ε_b). [42]

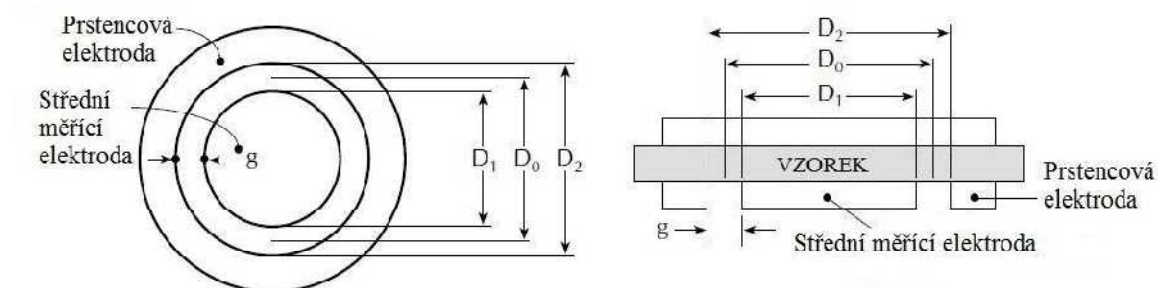
5.2.3 Stanovení povrchové a objemové rezistivity

Pro stanovení elektrických vlastností připravených materiálů byla měřena povrchová a objemová rezistivita na zařízení skládající se z elektrodového systému Keihtley 8009 a elektrometru Keihtley 6517A uvedeném na obrázku 27. Měření rezistivity probíhalo podle normy ČSN EN 61340-2-3.



Obr. 27 Soustava pro měření povrchové a objemové rezistivity, nalevo elektrometr Keithley 6517A, napravo elektrodové zařízení Keithley 8009

Elektrody testovací fixtury Keithley 8009 jsou kruhového tvaru a vyrobeny z nerezové oceli. Umožňují měření jak povrchové, tak i objemové rezistivity, či poté jejich převrácené hodnoty jakožto vodivosti. Parametry elektrod popisuje obrázek 28. [43]



Obr. 28 Parametry elektrody [43]

Průměr měřicí elektrody $D_1 = 50,8$ mm, vnitřní průměr stínící elektrody $D_0 = 53,975$ mm, $D_2 = 57,15$ mm, vzdálenost mezi elektrodami $g = 3,175$ mm, velikost vzorku musí být v rozmezí $63,5 - 101,6$ mm s maximální tloušťkou $h = 3,2$ mm.

5.3 Přístrojové vybavení

- Míchání: Hnětič měřicí W50 ETH PL, (Plastograph)
- Lisování: hydraulický lis LabEcon 300, (Funtune Press)
- Mikroskopie: Stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom SEM (PRO)
- Měření povrchové a objemové rezistivity: Alektrometr Keihtley 6517A, elektrodové zařízení Keihtley 8009
- Poloprovoz: Míchací dvoušnekový vytlačovací stroj LabTech, (Scientific)

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

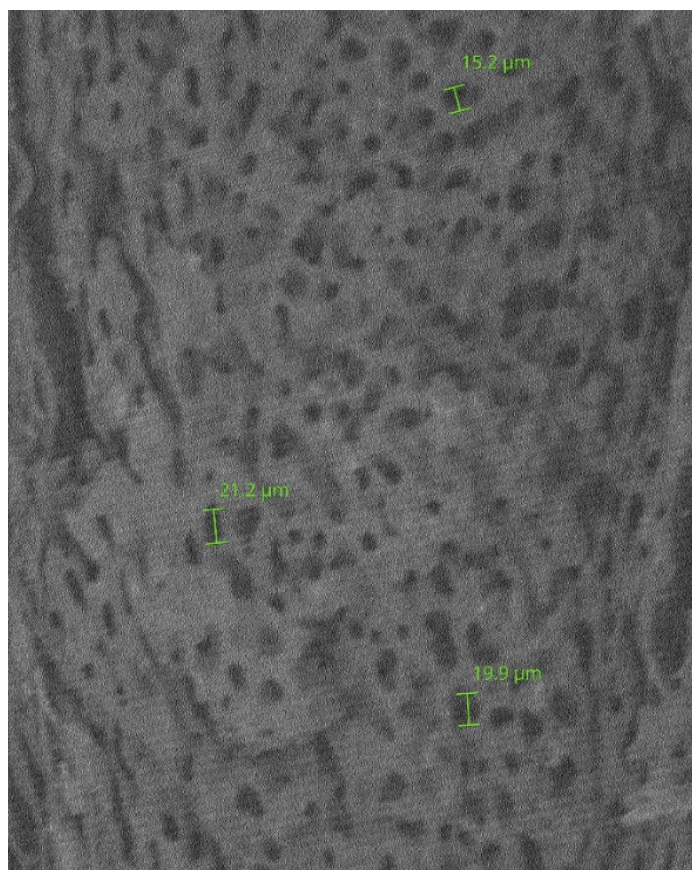
Při vývoji vodivých polymerních materiálů bylo připraveno a odzkoušeno více než 100 polymerních směsí lišící se obsahem vodivého plniva, polymerní matricí a procesními podmínkami.

Po prvních neúspěších o zabudování vodivého plniva (PPy-Cel) do čisté polymerní matrice, kdy modifikovaná celulóza polypyrrolem (PPy) nebyla v matrici správně dispergována, byl zvolen postup přípravy vzorků přes tzv. ko-kontinuální fázi (kap. 2.4.1.). Ko-kontinuální fáze společně s celulózovým nosičem, zvýšila efekt přenosu elektrického náboje pomocí vodivého polymeru (PPy) v polymerní matrici.

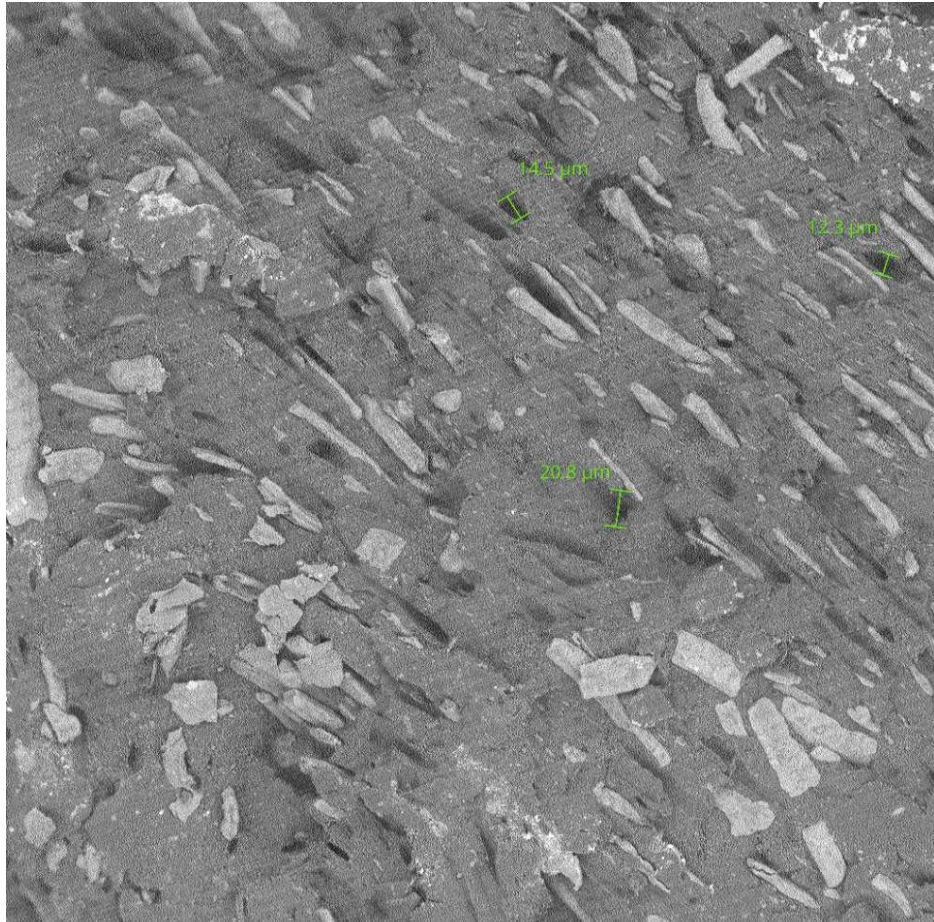
Pro zjištění vhodného množství PCL nebo EVA potřebného do polymerní matrice, byl proveden tzv. inkubační test vedoucí ke vzniku pórů (podle četnosti pórů lze vyhodnotit, zda došlo ke vytvoření ko-kontinuální fáze daného materiálu).

6.1 Inkubační test pro ověření vzniku ko-kontinuální fáze

Ke stanovení ko-kontinuální fáze bylo sledováno množství vytvořených pórů po předchozí inkubaci vzorků ve zvoleném rozpouštědle, čímž došlo k „vymytí“ hydrofilního polymeru (PCL, EVA) tvořící ko-kontinuální fázi z polymerní matrice. Inkubace vzorku v rozpouštědle probíhala na třepačce, při teplotě 40 °C po dobu 72 h. Byly použity 4 typy rozpouštědel a to chloroform, roztok kyseliny chlorovodíkové, dichlormetan a hexan. Na obrázcích 29, 30 lze pozorovat, že při vymytí hydrofilnějšího polymeru chloroformem byly vytvořeny tzv. cestičky, čímž se docílilo homogenní dispergace PPy-Cel v polymerní matrici a byl tak usnadněn přenos elektrického náboje. Ze získaných výsledků vyplynulo, že optimální poréznost, tedy množství hydrofilnějšího polymeru v hydrofóbnější matrici tvořící ko-kontinuální fázi je 40 – 60 %. Uvedený závěr koreluje i s literaturou [45, 46, 47], která uvádí, že ideální ko-kontinuální fáze je taková, pokud se poréznost materiálu pohybuje v oblasti 40 – 60 %. Velikost pórů se u našich vzorků pohybovala v rozmezí 15 – 50 μm (obr. 29, 30).



Obr. 29 SEM snímek vzorku obsahující
50% HDPE + 50% PCL (zvětšení 450 x)



Obr. 30 SEM snímek vzorku obsahující
25% HDPE + 25% PCL + 50% MB 1 (zvětšení 450 x)

6.2 Míchání směsí

Míchání a příprava směsí probíhala na Hnětiči W50 ETH PL (obr. 31). Hnětič disponuje tangenciálně uspořádanými hnětadly a velikostí míchací komory 55 cm³.



Obr. 31 Hnětič W50 ETH PL (Plastograf)

V první fázi míchání byl připraven masterbatch (MB) obsahující hydrofilní polymer polykaprolakton (PCL) nebo etylenvinylacetát (EVA) s celulózou modifikovanou polypyrrolem (PPy-Cel), jakožto vodivým plnivem. V druhé fázi míchání byl takto připravený MB vmíchán do nevodivé hydrofobní polymerní matrice HDPE nebo PVC nebo PLA. Při míchání směsí s PVC byl ještě navíc do směsi přidáván polyétersulfon (PES), jakožto kompatibilizátor. Jednotlivé zastoupení surovin ve směsi a procesní podmínky jsou uvedeny v následujících tabulkách 2 – 4.

6.2.1 Příprava masterbatchů

V první fázi míchání byly připraveny masterbatche (MB) obsahující hydrofilnější polymer polykaprolakton (PCL) nebo etylenvinylacetát (EVA) a polypyrrolem modifikovanou celulózou (PPy-Cel), jakožto vodivé plnivo. Řadou pokusů bylo zjištěno, že pro vytvoření vhodného MB, který by v polymerní matrici následně zajistil požadované elektrické vlastnosti, bylo nezbytné, aby MB obsahoval okolo 30 % hydrofilnějšího polymeru a 70 % PPy-Cel (tab. 2).

V tabulce 2 jsou uvedeny podmínky přípravy 4 masterbatchů lišící se množstvím hydrofilnějšího polymeru a druhem modifikované celulózy.

Tab. 2 Procesní podmínky přípravy masterbatchů

Číslo vzorku	MÍCHÁNÍ				
	NAVÁŽKA [g]	SLOŽENÍ [%]	TEPLOTA [°C]	OTÁČKY [rpm]	ČAS [min]
MB 1	12 (PCL) / 28 (PPy-Cel 2A)	30 (PCL) / 70 (PPy-Cel 2A)	100	100	15
MB 2	12 (EVA) / 28 (PPy-Cel 2A)	30 (EVA) / 70 (PPy-Cel 2A)	140	100	15
MB 3	25 (PCL) / 25 (PPy-Cel 3)	50 (PCL) / 50 (PPy-Cel 3)	100	100	15
MB 4	25 (EVA) / 25 (PPy-Cel 3)	50 (EVA) / 50 (PPy-Cel 3)	140	100	15

Takto připravené MB 1 a 2 vykazovaly rezistivitu v oblasti $1 \Omega \cdot \text{cm}$ pro MB 1 respektive $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ pro MB 2. Oba tyto MB lze zařadit mezi vodivé materiály (obr. 3). MB 3 a 4 vykazovaly poté vyšší hodnoty rezistivity, a to $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ pro MB 3 a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ pro MB 4. Uvedené koncentráty (MB 3 a 4) tedy vykazovaly disipativní chování. Vyšší hodnoty rezistivity u MB 3 a MB 4 byly způsobeny nižším obsahem PPy-Cel 3 v hydrofilnějším polymeru, neboť jsme se domnívali, že díky svým kratším vláknům se bude lépe inkorporovat do polymerní matrice a distribuce homogenní složky bude homogenní. Ovšem lepších výsledků bylo dosaženo v případě PPy-Cel 2A.

6.2.2 Příprava vodivých polymerních směsí

V druhé fázi míchání směsí byly připravené MB zamíchány do hydrofóbnější matrice polymeru HDPE nebo PLA či PVC, čímž se docílilo poměrně dostatečné dispergace vodivého plniva PPy-Cel na základě vzniku ko-kontinuální fáze. Jak již bylo zmíněno, bylo připraveno více než 100 směsí (vzorků). V předložené práci jsou uvedeny převážně podmínky přípravy vzorků, které splňovaly dostatečné elektrické vlastnosti v oblasti disipace či antistatiky, popř. spadaly do oblasti vodivé. Některé z připravených vzorků jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Receptura připravených vzorků dle typu použitého MB

Číslo vzorku	Receptura připravených vzorků
1	Čisté HDPE
2	70 % HDPE + 30 % PPy-Cel
3	50 % HDPE + 50 % PPy-Cel
4	45% HDPE + 15% PCL + 40% MB 1
5	45% HDPE + 15 % EVA + 40% MB 2
6	35% PLA + 15% PCL + 50% MB 1
7	35% PLA + 15% EVA + 50% MB 2
8	35% PVC (70 ShA) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
9	35% PVC (70 ShA) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2
10	35% PVC (78 ShA) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
11	35% PVC (78 ShA) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2
12	35% PVC (85 ShA) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
13	35% PVC (85 ShA) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2
14	35% PVC (Ž) + 15% PCL + 10% PES + 40% MB 1
15	35% PVC (M) + 15% PCL + 10% PES + 40% MB 1
16	35% PVC (Ž) + 15% EVA + 10% PES + 40% MB 2
17	35% PVC (M) + 15% EVA + 10% PES + 40% MB 2
18	35% PVC (Ž) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
19	35% PVC (M) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
20	35% PVC (Ž) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2
21	35% PVC (M) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2
22	45% HDPE + 15% PCL+ 40% MB 3
23	45% HDPE + 15% EVA + 50% MB 4
24	35% PLA + 15% PCL + 50% MB 3
25	35% PLA + 15% EVA + 50% MB 4
26	35% PVC (Ž) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 3
27	35% PVC (Ž) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 4
28	35% PVC (M) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 3
29	35% PVC (M) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 4

Pro zoptimalizování podmínek míchání, bylo zjištěno, že MB obsahující hydrofilnější materiály PCL a EVA zapříčinily ve výsledné směsi s hydrofóbnějšími maticemi

vytvoření tzv. ko-kontinuální fáze, čímž bylo docíleno vhodnější distribuce PPy-Cel a přenosu elektrického náboje v celém vzorku homogenně. Podmínky, které byly použity pro přípravu vzorků k získání optimálních vodivých vlastností materiálu, jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Procesní podmínky přípravy polymerních směsí na hnětiči

Číslo vzorku	MÍCHÁNÍ			
	NAVÁŽKA [g]	TEPLOTA [°C]	OTÁČKY [rpm]	ČAS [min]
1	-	-	-	-
2	35 (HDPE) / 15 (PPy-Cel 2A)	160	100	10
3	25 (HDPE) / 25 (PPy-Cel 2A)	160	100	15
4	20,25 (HDPE)/6,75 (PCL)/18 (MB 1)	160	100	10
5	20,25 (HDPE) / 6,75 (EVA)/18 (MB 2)	160	100	10
6	15,75(PLA)/6,75(PCL)/22,50 (MB 1)	180	100	10
7	15,75 (PLA) / 6,75 (EVA)/22,50 (MB 2)	180	100	10
8	15,75 (PVC,70 ShA)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 1)	165	100	10
9	15,75 (PVC,70 ShA)/2,25 (EVA)/4,5(PES)/22,5(MB 2)	165	100	10
10	15,75 (PVC,78 ShA)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 1)	165	100	10
11	15,75 (PVC,78 ShA)/2,25(EVA)/4,5(PES)/22,5(MB 2)	165	100	10
12	15,75 (PVC,85 ShA)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 1)	165	100	10
13	15,75 (PVC,85 ShA)/2,25(EVA 33-15)/4,5(PES)/22,5(MB 2)	165	100	10
14	15,75 (PVC,Ž)/6,75(PCL)/4,5(PES)/18(MB 1)	160	100	10
15	15,75 (PVC,M)/6,75(PCL)/4,5(PES)/18(MB 1)	165	100	10
16	15,75 (PVC,Ž)/6,75(EVA 33-15)/4,5(PES)/18(MB 2)	160	100	10
17	15,75 (PVC,M)/6,75(EVA 33-15)/4,5(PES)/18(MB 2)	165	100	10
18	15,75 (PVC,Ž)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 1)	165	100	10
19	15,75 (PVC,M)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 1)	165	100	10
20	15,75 (PVC,Ž)/2,25(EVA 33-15)/4,5(PES)/22,5(MB 2)	165	100	10
21	15,75 (PVC,M)/2,25(EVA 33-15)/4,5(PES)/22,5(MB 2)	165	100	10
22	15,75(HDPE)/6,75(PCL)/22,50 (MB 3)	180	100	10
23	20,25 (HDPE)/6,75 (EVA 33-15)/18 (MB 4)	160	100	10
24	15,75(PLA)/6,75(PCL)/22,50 (MB 3)	180	100	10
25	15,75 (PLA)/6,75 (EVA 33-15)/22,50 (MB 4)	180	100	10
26	15,75 (PVC,Ž)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 3)	165	100	10
27	15,75 (PVC,Ž)/2,25(EVA 33-15)/4,5(PES)/22,5(MB 4)	165	100	10
28	15,75 (PVC,M)/2,25(PCL)/4,5(PES)/22,5(MB 3)	165	100	10
29	15,75 (PVC,M)/2,25(EVA)/4,5(PES)/22,5(MB 4)	165	100	10

Směs se po vyjmutí z hnětiče ponechala volně chladnout a po ochlazení na pokojovou teplotu, byla následně pomocí nožového mlýna (obr. 32) nadrcena na granule o velikosti přibližně 3 x 2 x 2 mm uvedeném na obr. 33.



Obr. 32 Nožový mlýn – granulátor (vlevo), pracovní část nožového mlýnu (vpravo)



A

B

C

Obr. 33 Příklady vzniklého granulátu;

A – vzorek č. 19 (35 % PVC (M) + 5 % PCL + 10 % PES + 50 % MB 1),

B – vzorek č. 6 (35 % PLA + 15 % PCL + 50 % MB 1),

C – vzorek č. 4 (45 % HDPE + 15 % PCL + 40 % MB 1)

V následující tabulce 5 můžeme pozorovat celkové procentuální zastoupení jednotlivých surovin ve směsi, jenž se podařilo připravit.

Tab. 5 Procentuální zastoupení jednotlivých surovin v připravených vzorcích

Číslo vzorku	Procentuální zastoupení surovin
1	100 % HDPE
2	70 % HDPE / 30 % PPy-Cel 2A
3	50 % HDPE / 50 % PPy-Cel 2A
4	45% HDPE / 27% PCL / 28% PPy-Cel 2A
5	45% HDPE / 27% EVA / 28% PPy-Cel 2A
6	35% PLA / 30% PCL / 35% PPy-Cel 2A
7	35% PLA / 30% EVA / 35% PPy-Cel 2A
8	35% PVC (70 ShA) / 20% PCL / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
9	35% PVC (70 ShA) / 20% EVA / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
10	35% PVC (78 ShA) / 20% PCL / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
11	35% PVC (78 ShA) / 20% EVA / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
12	35% PVC (85 ShA) / 20% PCL / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
13	35% PVC (85 ShA) / 20% EVA / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
14	35% PVC (Ž) / 27% PCL / 10% PES / 28% PPy-Cel 2A
15	35% PVC (M) / 27% PCL / 10% PES / 28% PPy-Cel 2A
16	35% PVC (Ž) / 27% EVA / 10% PES / 28% PPy-Cel 2A
17	35% PVC (M) / 27% EVA / 10% PES / 28% PPy-Cel 2A
18	35% PVC (Ž) / 20% PCL / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
19	35% PVC (M) / 20% PCL / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
20	35% PVC (Ž) / 20% EVA / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
21	35% PVC (M) / 20% EVA / 10% PES / 35% PPy-Cel 2A
22	45% HDPE / 35% PCL / 20% PPy-Cel 3
23	45% HDPE / 35% EVA / 20% PPy-Cel 3
24	35% PLA / 40% PCL / 25% PPy-Cel 3
25	35% PLA / 40% EVA / 25% PPy-Cel 3
26	35% PVC (Ž) / 30% PCL / 10% PES / 25% PPy-Cel 3
27	35% PVC (Ž) / 30% EVA / 10% PES / 25% PPy-Cel 3
28	35% PVC (M) / 30% PCL / 10% PES / 25% PPy-Cel 3
29	35% PVC (M) / 30% EVA / 10% PES / 25% PPy-Cel 3

6.3 Lisování

Na automatickém hydraulickém lisu LabEcon 300 (obr. 34) byly z připravených granulí vylisovány destičky o rozměru 100 x 100 x 1 mm (obr. 35). Procesní podmínky lisování lze shlédnout v tab. 6.



Obr. 34 Automatický lis LabEcon 300 (Fontune Press)

Tab. 6 Procesní podmínky lisování jednotlivých vzorků

Číslo vzorku	LISOVÁNÍ		
	TEPLOTA [°C]	TLAK [kN]	ČAS [min] PŘEDEHŘEV/LISOVÁNÍ
1	200	250	8/6
2	200	250	8/6
3	200	250	8/6
4	200	250	8/6
5	180	250	6/4
6	180	250	8/4
7	175	250	6/4
8	175	250	6/4
9	175	250	6/4
10	175	250	6/4
11	175	250	6/4
12	175	250	6/4
13	175	250	6/4
14	175	250	6/4
15	175	250	6/4
16	175	250	6/4
17	175	250	6/4
18	175	250	6/4
19	175	250	6/4
20	175	250	6/4
21	175	250	6/4
22	200	250	8/6
23	180	250	6/4
24	180	250	8/4
25	175	250	6/4
26	175	250	6/4
27	175	250	6/4
28	175	250	6/4
29	175	250	6/4



Obr. 35 Příklady vyrobených destiček o rozměru 100 x 100 x 1 mm;

A – vzorek č. 4 (45% HDPE + 15% PCL + 40% MB 1),

B – vzorek č. 6 (35% PLA + 15% PCL + 50% MB 1),

C – vzorek č. 19 (35% PVC (M) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1)

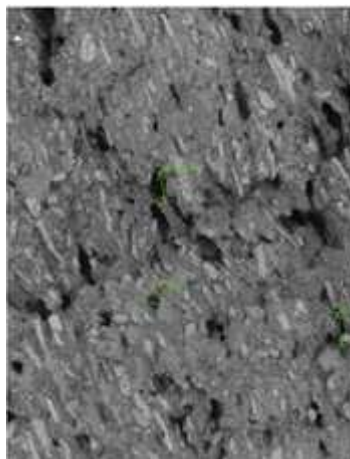
7 VÝSLEDKY A DISKUSE

Z připravených destiček o rozměru 100 x 100 x 1 mm byly následně odebráno potřebné množství materiálu, pro provedení uvedených zkoušek.

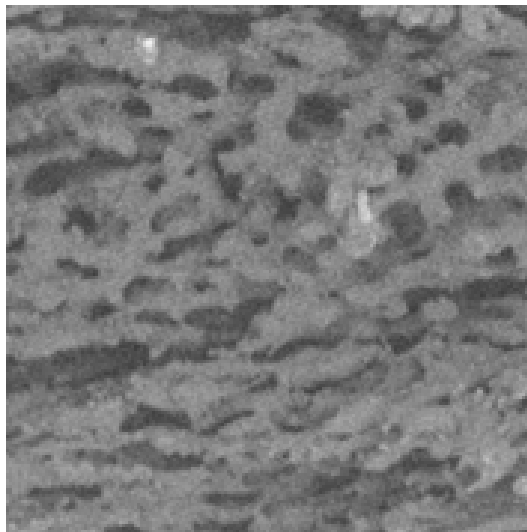
7.1 Stanovení homogenosti vodivé složky v polymerní matrici

Pro sledování dispergace vodivého plniva v polymerní matrici vzorku a pro sledování vzniku ko-kontinuální fáze byla provedena SEM analýza (kap. 6.1). Jednotlivé vzorky byly zlomeny pod kapalným dusíkem, jejich pokovení nebylo potřeba.

Na následujícím obrázku 36 pozorujeme lom vzorku číslo 4 po vymytí PCL chloroformem při zvětšení 690x. Na obrázku 37 lze shlédnout vytvořenou ko-kontinuální fázi po vymytí PCL chloroformem při zvětšení 690x. Tmavá místa snímku představují prázdná místa po PCL, což nám potvrzuje vznik ko-kontinuální fáze, která usnadňuje přenos elektrického náboje. Bílé části poté ukazují dispergovanou celulózu (PPy-Cel) ve vzorku. Takovýmto způsobem byla ověřena vzniknutá ko-kontinuální fáze u všech vzorků, které byly připraveny a vykazovaly disipativní či antistatické vlastnosti.



Obr. 36 Vzorek č. 4 po vymytí PCL chloroformem; zvětšení 690x;
velikost póru v rozmezí 23 – 35 μm



Obr. 37 SEM snímek vzorku po vymytí chloroformem; vzorek obsahoval 50 % HDPE, 50 % PCL; zvětšení 690x; velikost pórů 20 – 40 μm

7.2 Stanovení elektrických vlastností připravených vzorků

Měření objemové a povrchové rezistivity bylo provedeno na přístroji skládajícím se z elektrodového systému Keihitley 8009 a elektrometru Keihitley 6517A. Podle normy ČSN EN 61340-2-3 (kap. 5.2.2). Z připravených destiček byly připraveny zkušební tělíska o průměru 80 mm a tloušťce 1 mm. Napětí, při kterém byly vzorky zkoušeny, bylo nastaveno automaticky podle nastavení přístroje, a to na 40 a 400 V. Hodnoty rezistivity byly z přístroje odečítány vždy po 1 minutě od sepnutí obvodu. Naměřené hodnoty rezistivity nám poté představuje tabulka 7.

Tab. 7 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity připravených vzorků

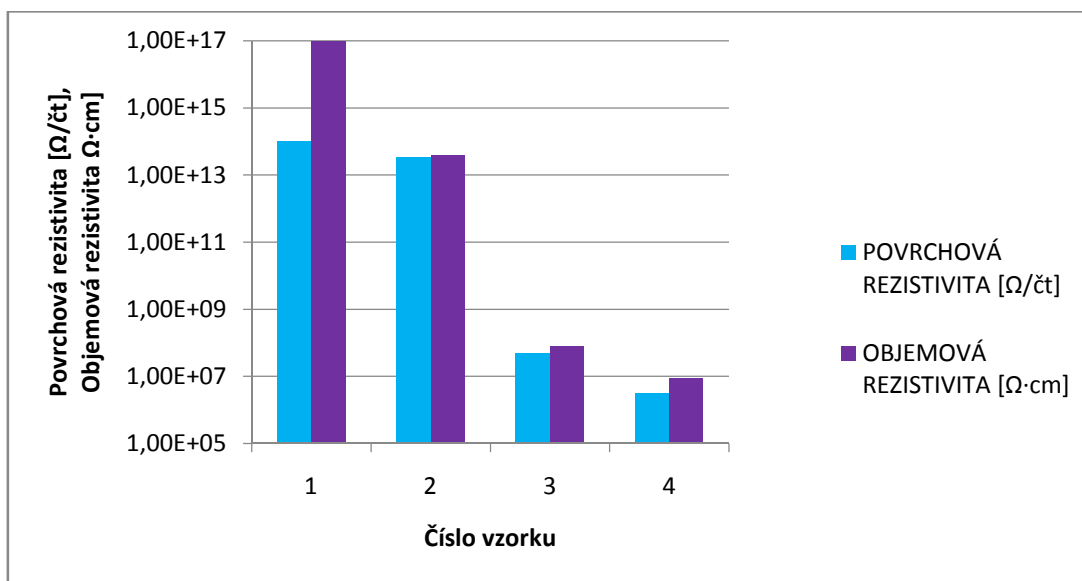
Číslo vzorku	POVRCHOVÁ REZISTIVITA [$\Omega/\text{čt}$]	OBJEMOVÁ REZISTIVITA [$\Omega\cdot\text{cm}$]
1	1,00E+14	1,00E+17
2	3,51E+13	4,00E+13
3	5,00E+07	8,00E+07
4	3,30E+06	9,00E+06
5	5,00E+07	8,00E+07
6	5,50E+07	4,00E+08
7	3,50E+10	3,50E+10
8	9,00E+11	1,05E+12
9	7,00E+12	8,00E+11
10	2,00E+12	4,50E+11
11	3,00E+12	8,80E+10
12	1,50E+11	1,80E+11
13	6,60E+11	2,60E+11
14	1,00E+14	2,50E+13
15	2,00E+13	4,00E+12
16	6,00E+12	3,00E+13
17	4,00E+12	3,50E+11
18	1,40E+12	1,20E+11
19	2,50E+11	1,70E+11
20	3,00E+11	5,20E+11
21	1,10E+12	5,00E+11
22	1,00E+14	7,00E+13
23	1,00E+14	2,00E+14
24	2,10E+06	5,00E+07
25	5,00E+12	2,00E+12
26	3,00E+14	5,00E+12
27	1,20E+14	8,00E+12
28	1,50E+14	3,00E+13
29	8,70E+13	7,00E+12

Pro stanovení elektrických vlastností byly vzorky rozděleny do 4 skupin. První skupinu tvořily vzorky 1 – 4. V této skupině vzorků byla sledovaná závislost tvorby ko-kontinuální fáze na elektrických vlastnostech, respektive povrchovou a objemovou rezistivitu. U vzorky č. 1 – 3 nebyla vytvořena ko-kontinuální fáze, u vzorku č. 4 byla vytvořena ko-kontinuální fáze (obr. 38).

Ve druhé skupině vzorků byly zastoupeny vzorky 4 – 13 (vzorek č. 4 byl použit i v první skupině vzorků, jakožto zástupce vzorků, u kterých byla vytvořena ko-kontinuální fáze). Zde byl sledován vliv typu použitého hydrofilnějšího polymeru tvořícího ko-kontinuální fázi na povrchovou a objemovou rezistivitu (obr. 39).

Třetí skupinu vzorků tvořily vzorky 14 – 21. V této skupině vzorků byla sledována závislost množství použitého MB zastoupeného v polymerní matici na povrchovou a objemovou rezistivitu (obr. 40).

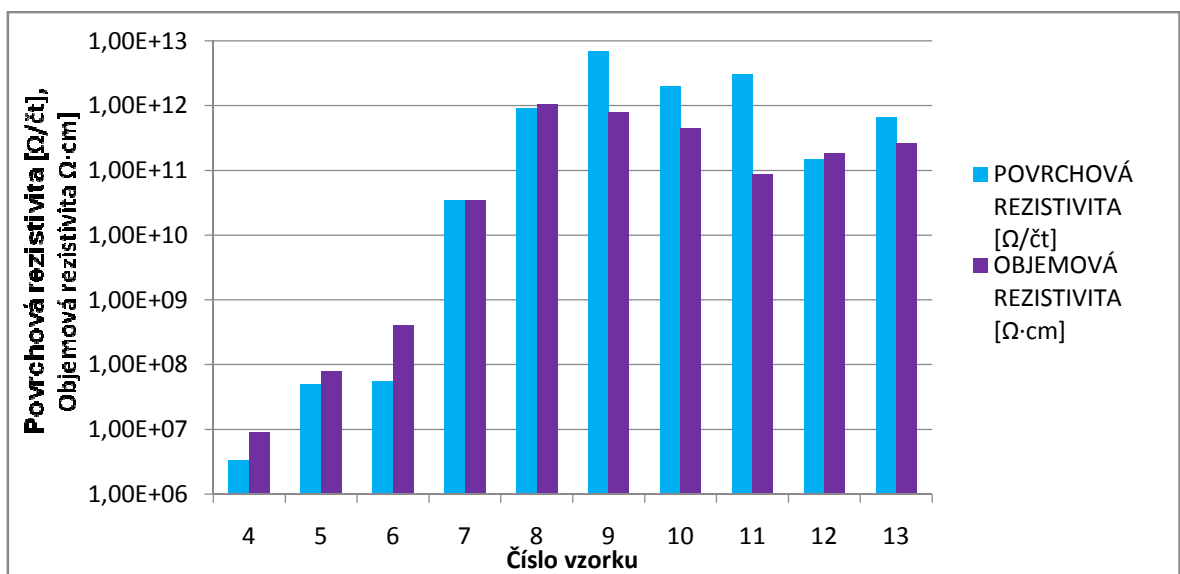
Čtvrtá skupina vzorků byla tvořena vzorky 22 – 29. Tato skupina vzorků byla tvořena vzorky, které obsahovaly jiný typ modifikované celulózy. Tyto vzorky byly míchány s MB 3 a 4, které obsahovaly pouze 50 % PPy-Cel 3 (obr. 41).



Obr. 38 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 1 – 4.

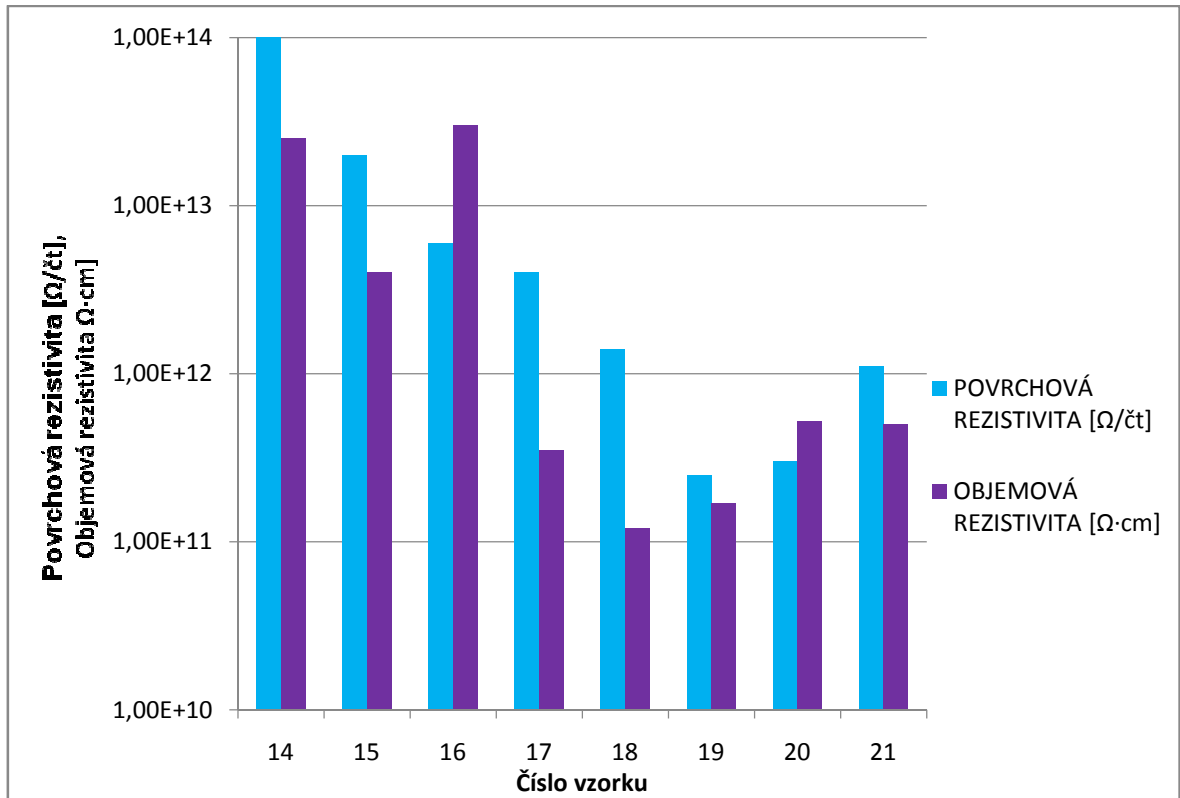
Na obrázku č. 38 lze shlédnout první skupinu vzorků 1 – 4, která nám ukazuje závislost vzniku ko-kontinuální fáze na povrchovou respektive objemovou rezistivitu (tab. 7). Složení vzorků je uvedeno v tabulce 3, respektive v tabulce 5. Vzorek č. 1 představuje čistý polymer HDPE, vzorek č. 2 obsahuje 30 % PPy-Cel 2A v polymerní matici HDPE,

vzorek č. 3 poté obsahuje 50 % PPy-Cel 2A v polymerní matrici HDPE a v neposlední řadě vzorek č. 4, který obsahuje 28 % PPy-Cel 2A v polymerní matrici HDPE, ale v tomto případě byla vodivá složka PPy-Cel 2A do polymerní matrice HDPE začleněna pomocí ko-kontinuální fáze. Pozorujeme, že vzorek č. 4 dosahuje o něco málo nižších hodnot povrchové a objemové rezistivity než vzorek č. 3, ale těchto hodnot rezistivit dosahuje téměř s polovičním množstvím vodivé složky PPy-Cel 2A. Ko-kontinuální fáze má tedy zásadní vliv na výslednou rezistivitu vzorku. Díky ko-kontinuální fázi lze dosáhnout daných hodnot rezistivit při daleko menším plnění vodivého plniva PPy-Cel 2A.



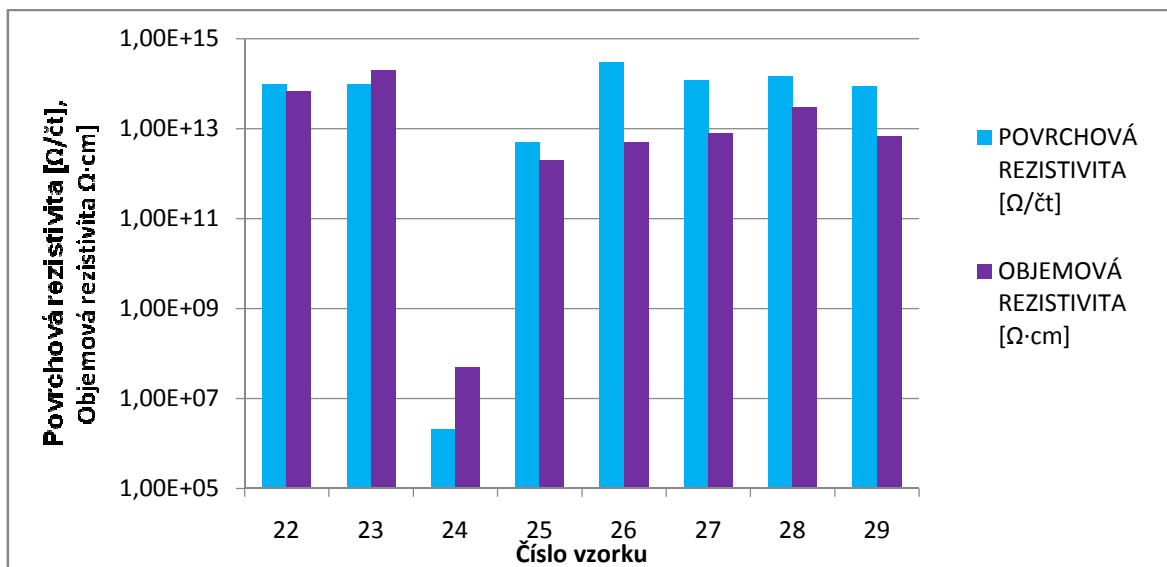
Obr. 39 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 4 – 13

Na obr. 39 můžeme pozorovat druhou skupinu vzorků 4 – 13, kde byl sledován vliv typu použitého MB na rezistivitu výsledné směsi (tab. 7). Receptura složení vzorků je uvedena v tab. 3 respektive v tab. 5. Z obr. 39 je patrné, že všechny vzorky vykazovaly antistatické (hodnota měrného elektrického odporu je v rozmezí $10^{12} - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) a některé i disipativní vlastnosti (hodnota měrného elektrického odporu je v rozmezí $10^{10} - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$). Na hodnotu rezistivity nemá vliv pouze nevodivá polymerní matrice, ale také typ použitého MB, jak lze shlédnout u vzorku č. 4 respektive vzorku č. 5. Vzorek č. 5 vykazoval vyšší hodnotu rezistivity, než v případě vzorku č. 4 obsahující rovněž matrici HDPE, ale MB na bázi PCL.



Obr. 40 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 14 – 21

Na obr 40 lze shlédnout třetí skupinu vzorku 14 – 21. Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Tato skupina vzorků představuje závislost vlivu množství použitého MB na celkovou rezistivitu vzorku (tab. 7). Množství MB ve vzorku má zásadní vliv na jeho výslednou rezistivitu. Zvýší-li se množství MB ze 40 % na 50 %, dojde ke snížení rezistivity vzorku v některých případech i o několik řádů. Přidáním 10% MB do vzorku č. 14 došlo ke snížení objemové rezistivity z hodnoty $2,5 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ na hodnotu $1,2 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ (vzorek č. 18), což činí pokles téměř o 3 řády.



Obr. 41 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 22 – 29

Na obr. 41 lze spatřit čtvrtou skupinu vzorků 22 – 29. Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. V této skupině jsou vzorky tvořeny jiným typem vodivého plniva, a to typem PPy-Cel 3 (MB 3 a 4), tab. 2. Pouze vzorek č. 24 dosáhl disipativních výsledků, což bylo způsobeno vhodnou kombinací polymerní matrice HDPE a hydrofilnějšího polymeru PCL tvořícího ko-kontinuální fázi, ostatní vzorky vykazovaly velmi vysokou hodnotu rezistivity (tab. 7) – rezistivita v rozmezí $10^{10} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. Domníváme se, že PPy-Cel 3 nebyla vhodná pro vytvoření takového materiálu, aby vykazoval alespoň antistatické vlastnosti, což se projevilo i při přípravě MB (tab. 2). Uvedený typ celulózy měl jinou konzistenci než PPy-Cel 2A nebylo možné ji téměř do směsi zamíchat kvůli jeho velkoobjemovým – houževnatým vlastnostem. Z tohoto důvodu jsme již s uvedenou celulózou dále nepracovali.

7.3 Stanovení mechanických vlastností

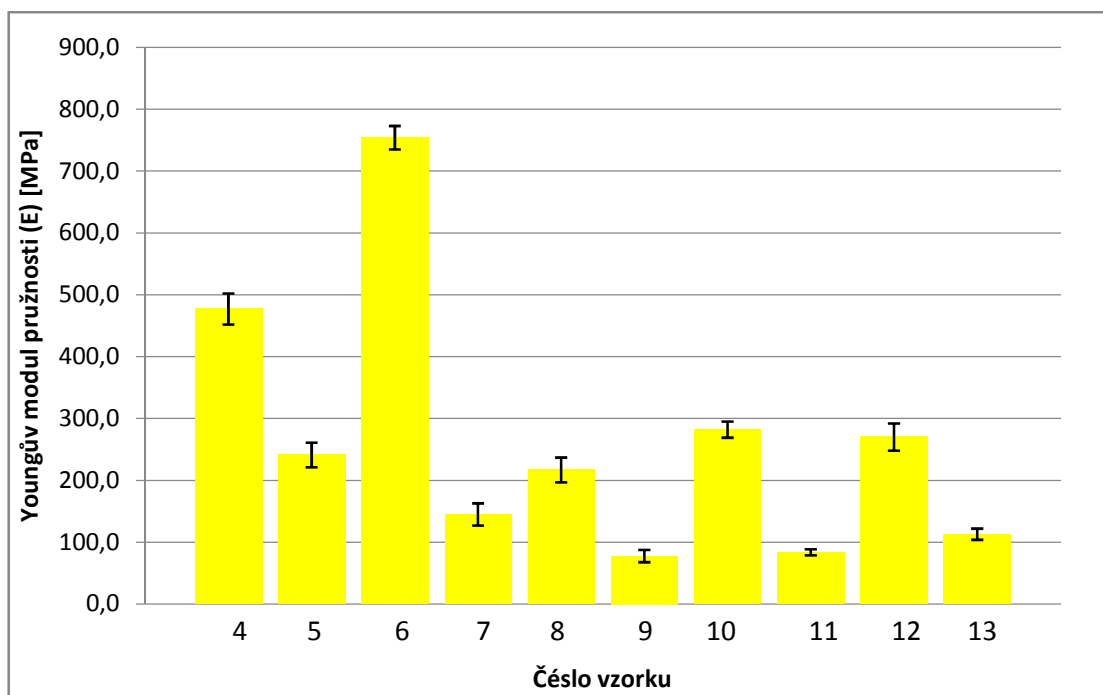
Mechanické vlastnosti byly zkoumány za pomoci tahových zkoušek na zkušební zařízení Testometric MT 350-5CT podle normy ČSN EN ISO 527-1 (kap. 5.2.2). Ze získaných dat byly poté stanoveny hodnoty velikosti Youngova modulu pružnosti (E), meze pevnosti (σ_m) a tažnost (ϵ) včetně směrodatných odchylek (s.o.) viz tab. 8.

Tab. 8 Získané hodnoty mechanických vlastností testovaných materiálů

Číslo vzorku	E [MPa]	s.o. [MPa]	Pevnost [MPa]	s.o. [MPa]	Tažnost [%]	s.o. [%]
1	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–
3	–	–	–	–	–	–
4	477,0	25,0	11,5	1,0	4,5	0,2
5	241,0	20,0	9,6	1,1	10,2	1,8
6	754,0	19,0	18,7	2,0	3,6	0,6
7	145,0	18,0	4,0	0,6	8,5	2,0
8	217,0	20,0	8,9	0,5	27,3	4,5
9	77,8	10,0	3,1	0,3	12,6	1,3
10	282,0	13,0	10,0	0,8	25,8	3,0
11	83,7	5,0	3,9	0,2	17,5	0,9
12	270,0	22,0	8,9	0,3	21,0	2,0
13	113,0	9,0	4,0	0,1	12,5	1,5
14	378,0	25,0	8,1	1,2	29,1	1,5
15	376,0	29,0	11,2	0,5	64,3	6,8
16	314,0	8,0	10,0	0,4	11,9	0,2
17	308,0	12,0	9,7	0,6	10,0	0,7
18	220,0	22,0	8,5	0,6	21,9	1,5
19	223,0	10,0	9,7	1,4	29,8	1,0
20	138,0	9,0	4,5	0,5	9,2	0,5
21	208,0	22,0	6,0	1,0	9,0	0,9
22	–	–	–	–	–	–
23	–	–	–	–	–	–
24	–	–	–	–	–	–
25	–	–	–	–	–	–
26	–	–	–	–	–	–
27	–	–	–	–	–	–
28	–	–	–	–	–	–
29	–	–	–	–	–	–

Vzorky pro testování mechanických vlastností byly rozděleny do dvou skupin. V první skupině vzorků označených čísly 4 – 13 byl sledován vliv typu použitého hydrofilnějšího polymeru (PCL či EVA) tvořící ko-kontinuální fázi na mechanické vlastnosti výsledných vzorků. Toto srovnání můžeme pozorovat na obrázcích č. 42, 44 a 46. Ve druhé skupině vzorků označených čísly 14 – 21 byl sledován vliv množství MB v polymerní matici na

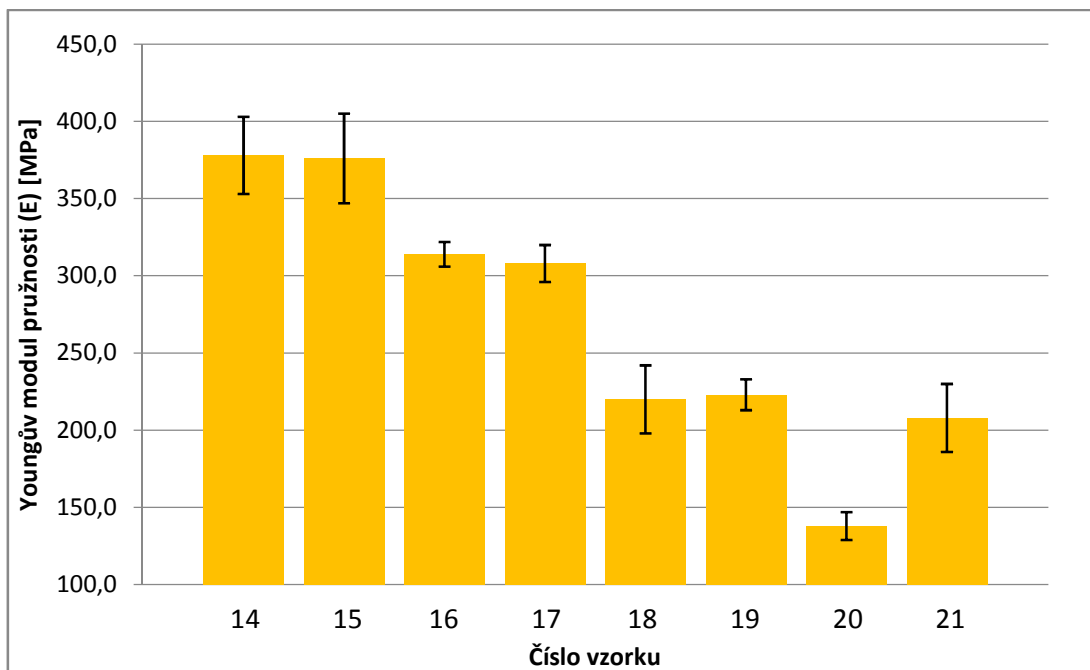
mechanické vlastnosti výsledných vzorků. Vliv množství MB na mechanické vlastnosti lze poté shlédnout na obrázcích č. 43, 45 a 47. U vzorků označených čísly 22 – 29 nebyly provedeny mechanické zkoušky, neboť tyto vzorky nesplňovaly podmínky rezistivity (tab. 7, obr. 41).



Obr. 42 Získané hodnoty Youngova modulu pružnosti pro první skupinu vzorků 4 – 13

Na obr. 42 lze shlédnout první skupinu vzorků 4 – 13, které nám znázorňuje, že pokud byla ko-kontinuální fáze tvořena maticí nevodivého polymeru a MB obsahujícím hydrofilnější polymer EVA, tak došlo ke dramatickému snížení Youngova modulu pružnosti oproti tomu, kdy byl použit MB vycházející z PCL. Recepturu složení vzorků lze dohledat v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Ve všech případech, ať už se jednalo o matici HDPE, PLA či PVC, došlo ke snížení Youngova modulu pružnosti o více než polovinu dosažené hodnoty v případě MB s PCL.

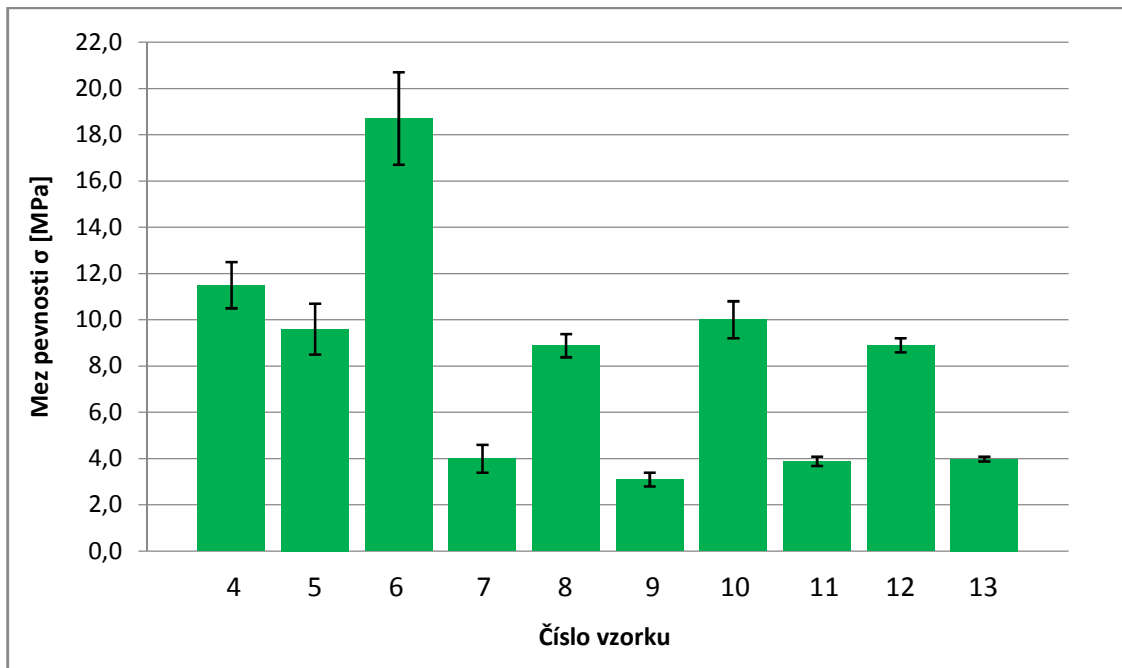
Vzorky obsahující MB na bázi EVA, které vykazují nižší hodnoty Youngova modulu, tedy nižší hodnoty tuhosti jsou lepšími kandidáty na výrobu fólií a obalového materiálu. Vzorky obsahující ve své struktuře PCL, které vykazují vyšší hodnoty Youngova modulu, tedy vyšší hodnoty tuhosti, by mohly být naopak lepšími kandidáty na výrobu desek, či podlahovin. Vždy, ale záleží na konkrétních požadavcích na výrobek od výrobce.



Obr. 43 Získané hodnoty Youngova modulu pružnosti pro vzorky 14 – 21

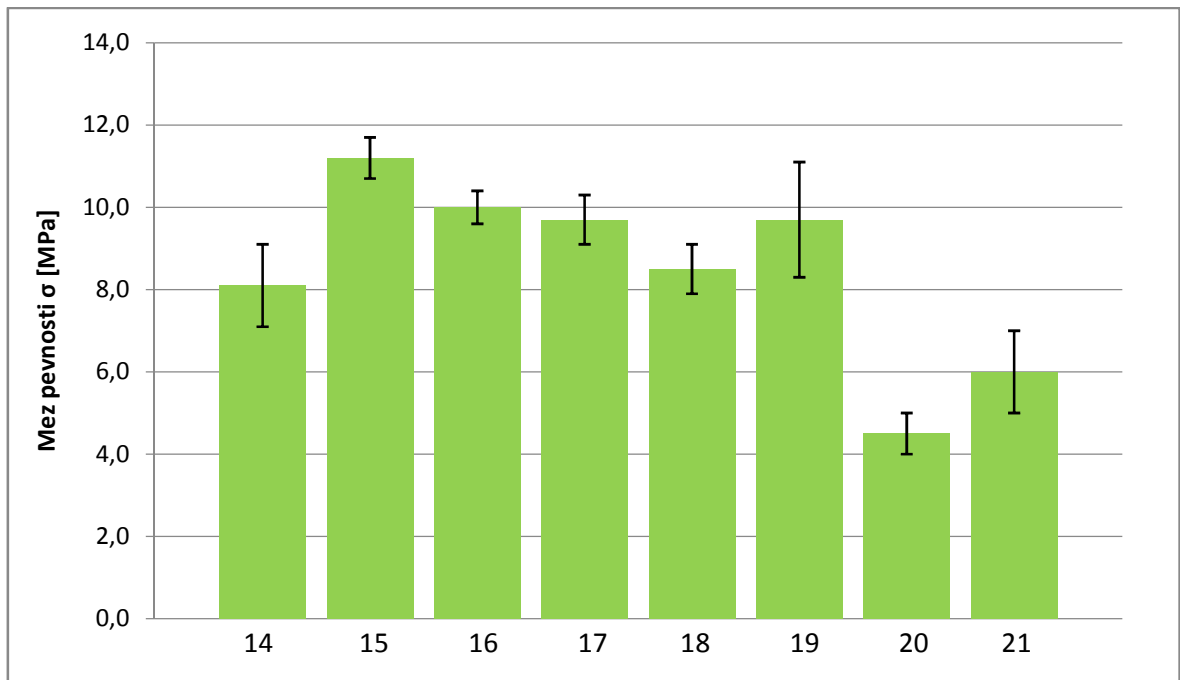
Na obr. 43 můžeme spatřit druhou skupinu vzorků s 14 – 21, která nám ukazuje závislost množství MB na Youngův modul pružnosti. Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Vzorky číslo 14 – 17 obsahovaly 40% MB 1 respektive MB 2. Vzorky 18 – 21 poté obsahovali 50 % MB 1 či MB 2. Kompozitní materiál obsahoval matici PVC (Ž) a PVC (M). I v tomto případě je patrný pokles Youngova modulu v závislosti na typu použitého MB. Při použití MB na bázi EVA, dochází k poklesu hodnoty Youngova modulu. Více patrný je poté vliv množství MB na Youngův modul. Se zvyšujícím se obsahem MB dochází k výraznému poklesu hodnoty Youngova modulu. Např. porovnáme-li vzorky 16 a 20 (tab. 8), které vychází ze stejné polymerní matrice PVC (Ž) a stejného hydrofilnějšího polymeru (EVA) tvořící ko-kontinuální fázi (kap. 6.1), dojde přidáním 10 % MB ve prospěch vzorku 20 k poklesu hodnoty Youngova modulu o více než polovinu.

Další měřenou mechanickou veličinou byla mez pevnosti. Hodnoty meze pevnosti první i druhé skupiny vzorků lze shlédnout na obrázku 44 respektive 45 (tab. 8).



Obr. 44 Naměřené hodnoty meze pevnosti pro vzorky 4 – 13

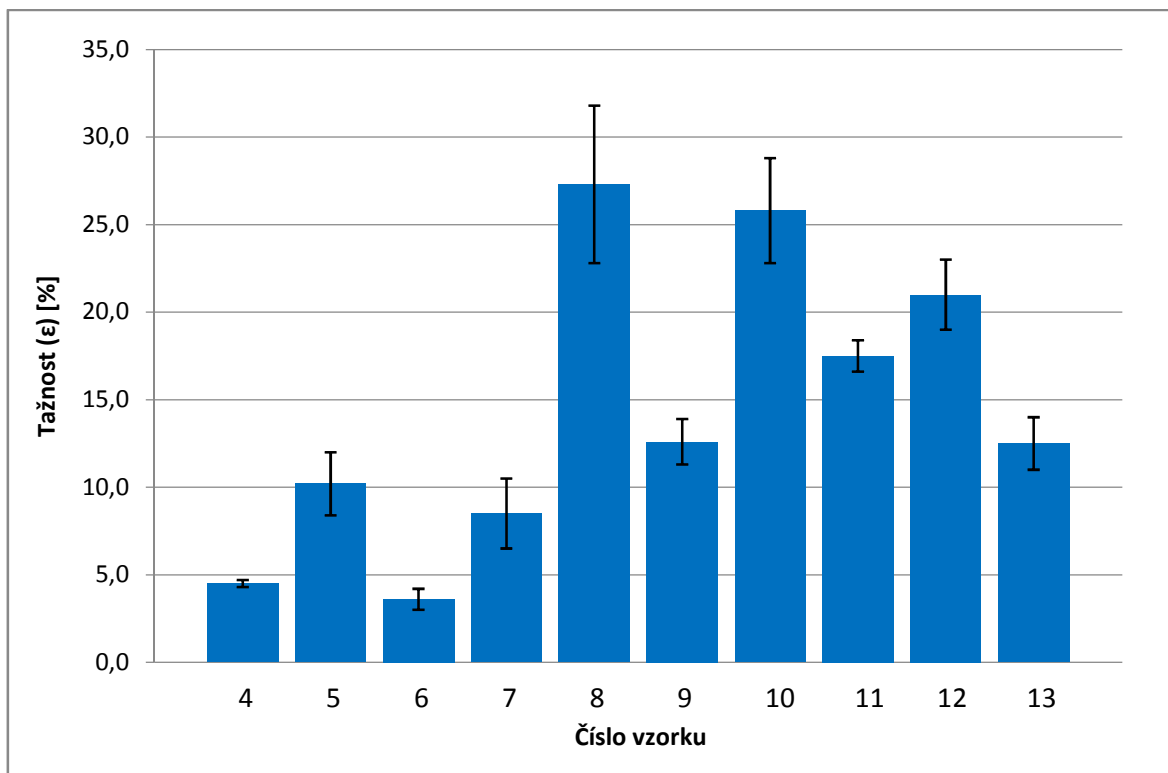
Při pohledu na obr. 44 můžeme shlédnout graf první skupiny vzorků 4 – 13, který nám přibližuje závislost meze pevnosti na typu použitého MB. Recepturu složení vzorků nalezneme v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Jeho průběh je podobný jako průběh na obr. 42. I v tomto případě dochází ke snižování hodnoty u většiny zkoumaných vzorků obsahující MB na bázi EVA. Oproti tomu vzorky, jejichž MB byl tvořen PCL, vykazují vyšší hodnoty meze pevnosti. Výjimku tvoří směs s polymerní matricí HDPE, kde pokles hodnoty meze pevnosti za použití MB s EVA (vzorek č. 5) není až tak dramatický, oproti směsi HDPE, kde byl použit MB na bázi PCL (vzorek č. 4). Typ použitého MB zásadním způsobem ovlivňuje mechanické vlastnosti výsledného vzorku (tab. 8). Jsou-li vyšší nároky na mez pevnosti výsledného produktu, bude vhodnějším kandidátem MB na bázi PCL.



Obr. 45 Naměřené hodnoty meze pevnosti pro vzorky 14 – 21

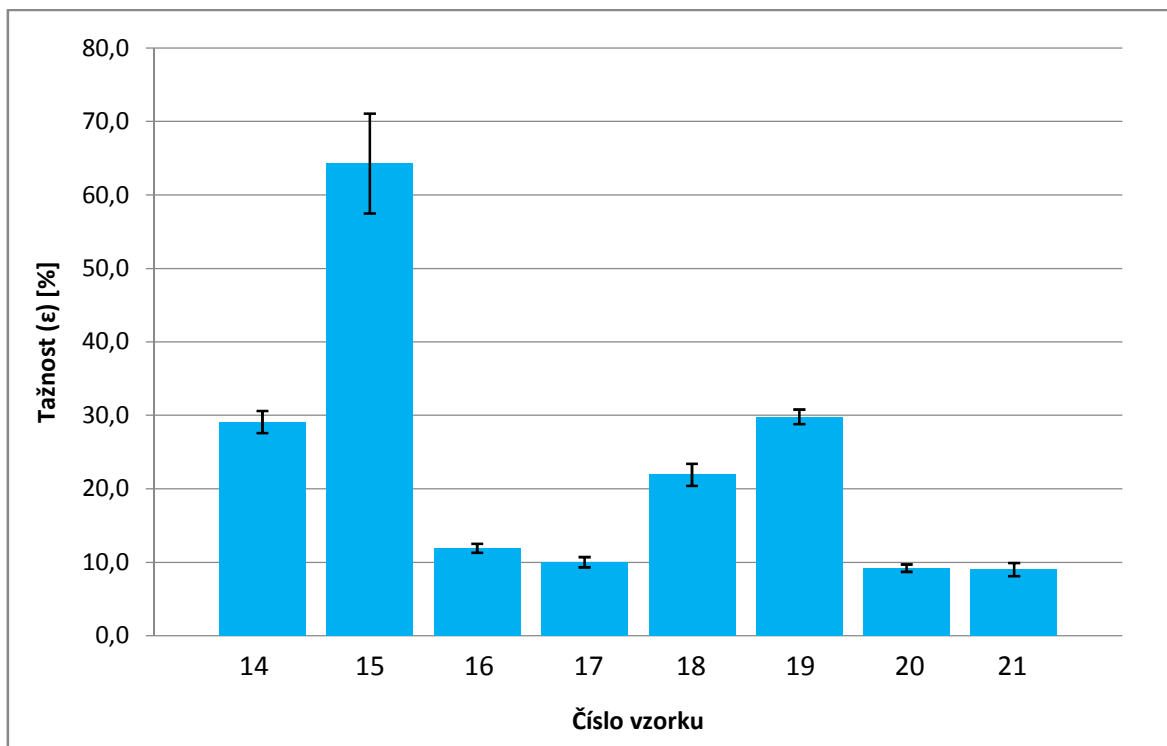
Na obr. 45 lze spatřit druhou skupinu vzorků 14 – 21, kde byl sledován vliv množství použitého MB 1 či MB 2 na mez pevnosti. Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Vzorky číslo 14 – 17 obsahovaly 40 % MB, kdežto vzorky číslo 18 – 21 obsahovali 50 % MB. Z obr. 45 je patrné, že zvýšení množství MB 1 na bázi PCL (vzorky č. 14, 15, 18 a 19) o 10 % ze 40 na 50 %, nemá zásadní vliv na mez pevnosti. Dojde-li ovšem ke zvýšení množství MB 2 na bázi EVA (vzorky č. 16, 17, 20 a 21) o 10 % ze 40 na 50 %, dojde k poklesu hodnoty meze pevnosti téměř o třetinu původní hodnoty. Se zvyšujícím se množstvím MB se zvyšuje vodivost celkového vzorku. Bude-li tedy cílem výsledného vzorku vyšší vodivost, ale zachování hodnoty meze pevnosti, bude lepší variantou MB 1 na bázi PCL.

U připravených materiálů byla v neposlední řadě stanovena hodnota tažnosti. Hodnoty tažnosti lze shlédnout na obrázcích 46 a 47 (tab. 8).



Obr. 46 Naměřené hodnoty tažnosti pro vzorky 4 – 13

Obrázek 46 nám ukazuje první skupinu vzorků 4 – 13, který nám ukazuje závislost typu použitého MB na tažnosti výsledného vzorku (tab. 8). Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. I v tomto případě typ použitého MB hraje významnou roli vzhledem k mechanickým vlastnostem, přesněji vzhledem k tažnosti materiálu. Můžeme pozorovat, že u vzorku obsahující MB na bázi EVA a maticí tvořenou HDPE či PLA (vzorek č. 5 a 7), nedochází ke snižování hodnoty tažnosti jako v předcházejících případech u hodnot Youngova modulu, v porovnání se vzorky obsahující MB vycházející z PCL (vzorek č. 4 a 6), zde naopak dochází ke zvýšení hodnoty, uvedené veličiny. U vzorku č. 8 – 13, jejichž matrice je tvořena PVC, je trend poklesu hodnoty opačný. Je-li v matrici PVC obsažený MB na bázi EVA, dojde k poklesu hodnoty tažnosti v porovnání, kdy byly matrice PVC plněné MB na bázi PCL.



Obr. 47 Naměřené hodnoty tažnosti pro vzorky 14 – 21

Na obr. 47 můžeme shlédnout druhou skupinu vzorků číslo 14 – 21, která nám ukazuje závislost množství MB ve vzorku na tažnosti. Receptura složení vzorků je uvedena v tabulce 3 respektive v tabulce 5. Je-li vzorek tvořen MB na bázi EVA (vzorek č. 16, 17, 20 a 21), nemá jeho zvýšení MB ve vzorku ze 40 % na 50 % vliv na velikosti tažnosti, jak nám ukazuje obr. 46. Je-li ovšem vzorek tvořen MB na bázi PCL, dochází se zvýšením procentuálního zastoupení MB ze 40 % na 50 % ke snížení hodnoty tažnosti a to i v desítkách procent. Příkladem tohoto poklesu tažnosti může být srovnání vzorků č. 15 obsahující 40 % MB na bázi PCL a vzorku č. 18 obsahující 50 % MB na bázi PCL (tab. 8). Vzorky obsahující ve své struktuře MB na bázi PCL vykazovaly vyšší hodnoty pevnosti než vzorky obsahující MB na bázi EVA. Z tohoto důvodu lze vzorky, jejichž strukturu tvoří MB na bázi PCL označit za vhodnější kandidáty pro výrobu fólií.

Pokud shrneme dosažené výsledky u vybraných vzorků ohledně vodivostních i mechanických vlastností lze konstatovat, že nejlepšího výsledku bylo dosaženo u vzorku č. 4, jehož polymerní matrice byla tvořena HDPE a celý vzorek obsahoval pouze 28 % vodivého plniva PPy-Cel. U tohoto vzorku došlo k poklesu objemové rezistivity o více než 10 řádů, oproti čisté polymerní matrici HDPE, kde hodnota objemové rezistivity činila $1 \cdot 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$. Po zabudování vodivého plniva PPy-Cel pomocí ko-kontinuální struktury,

jejíž minoritní fázi tvořil PCL, dosahoval vzorek hodnoty objemové rezistivity pouze $9 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Oproti ostatním vzorkům dosahoval vzorek č. 4 i dobré hodnoty Youngova modulu, a to 477 MPa, ovšem tažnost činila pouze 4,5 %. Tažnost byla zvýšena na dvojnásobnou hodnotu záměnou PCL za EVA, jakožto minoritní fázi ko-kontinuální struktury (vzorek č.5). Touto záměnou došlo ke zvýšení tažnosti na hodnotu 10,2 %. Záměna PCL za EVA, ale také zapříčinila mírné zhoršení jak povrchové, tak i objemové rezistivity. Objemová a povrchová rezistivita byla $8 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ respektive $5 \cdot 10^7 \Omega/\text{čt}$.

Nejvyšších hodnot pevnosti, Youngova modulu, ale zároveň nízké hodnoty rezistivity měl vzorek č. 6, jehož polymerní matici tvořila PLA a obsahoval celkem 35 % vodivého plniva PPy-Cel. V tomto případě došlo ke snížení rezistivity celkem o 8 řádu oproti čisté polymerní matici PLA. Vzorek vykazoval hodnotu povrchové rezistivity $5,5 \cdot 10^7 \Omega/\text{čt}$, kdežto čistá polymerní matrice vykazovala hodnotu $1 \cdot 10^{15} \Omega/\text{čt}$. Tažnost byla v porovnání s ostatními vzorky nejnižší, činila pouhých 3,6 %.

Z celého spektra použitých typů PVC jakožto polymerní matrice, dosahovaly nejlepších výsledků, tedy nejlepšího poměru rezistivity a mechanických vlastností, vzorky č. 10 a 18, tedy vzorky s polymerní maticí PVC 78 ShA respektive PVC (Ž). Např. vzorek č. 15 vykazoval nejvyšších hodnot tažnosti, ovšem hodnotou rezistivity $2 \cdot 10^{13} \Omega/\text{čt}$ nedosahoval ani na disipativní chování. U vzorku č. 18 došlo ke snížení hodnoty rezistivity za použití 35 % PPy-Cel o 6 řádu oproti čistému PVC.

Vzorky připravené za laboratorních podmínek, které vykazovaly disipativní či antistatické vlastnosti a dobré mechanické vlastnosti byly odzkoušeny také na poloprovozním zařízení, kde byla nutná optimalizace výrobního procesu a definovat tak poloprovozní podmínky.

8 POLOPROVOZNÍ PODMÍNKY

Poloprovozní podmínky byly testovány na 6-ti vybraných vzorcích, které dosahovaly nejlepších disipativních či antistatických a mechanických vlastností při přípravě v laboratorních podmínkách (tab. 9). Za tímto účelem byl použit dvou-šnekový vytlačovací stroj LabTech Twin Screw Extruder (obr. 48), disponující šneky o průměru 26 mm a délce 48 D. Vytlačovací stroj má výkon až 60 kg/h. Je vybaven 12-ti tepelnými zónami pro co nejeфекtivnější průběh procesu. V našem případě byly tyto zóny voleny podle typu použité polymerní matrice.

Tab. 9 Receptura připravených směsí na poloprovozním zařízení

Číslo vzorku	Receptura připravených vzorků – poloprovoz
4	45% HDPE + 15% PCL + 40% MB 1
5	45% HDPE + 15% EVA + 40% MB 2
6	35% PLA + 15% PCL + 50% MB 1
7	35% PLA + 15% EVA + 50% MB 2
18	35% PVC (Ž) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1
20	35% PVC (Ž) + 5% EVA + 10% PES + 50% MB 2



Obr. 48 Dvou-šnekový vytlačovací stroj LabTech
Twin Screw Extruder (Scientific)

Před samotným zahájením procesu, bylo nutné připravit masterbatche (viz. kapitola 6.2.1), které byly následně granulovány pomocí nožového mlýna (obr. 32) a při pokojové teplotě smíchány s granulátem polymerní matrice podle požadovaného procentuálního zastoupení dvou-šnekového vytlačovacího stroje. Po vytlačení a ochlazení struny ve vodní lázni byla následně struna granulována pomocí nožového mlýna.

Procesní podmínky vytvořených vzorků na vytlačovacím stroji lze shlédnout v tab. 10. Pomocí dvou-šnekového vytlačovacího stroje bylo od každého testovaného vzorku připraveno přibližně 2kg granulátu, ze kterého byly následně vylisovány destičky o rozměru 100 x 100 x 1 mm. Tyto vzorky byly podrobeny mechanickým a vodivostním zkouškám.

Tab. 10 Procesní podmínky míchání 6-ti vybraných vzorků na poloprovozním zařízení, jejichž složení je uvedeno v tab. 9.

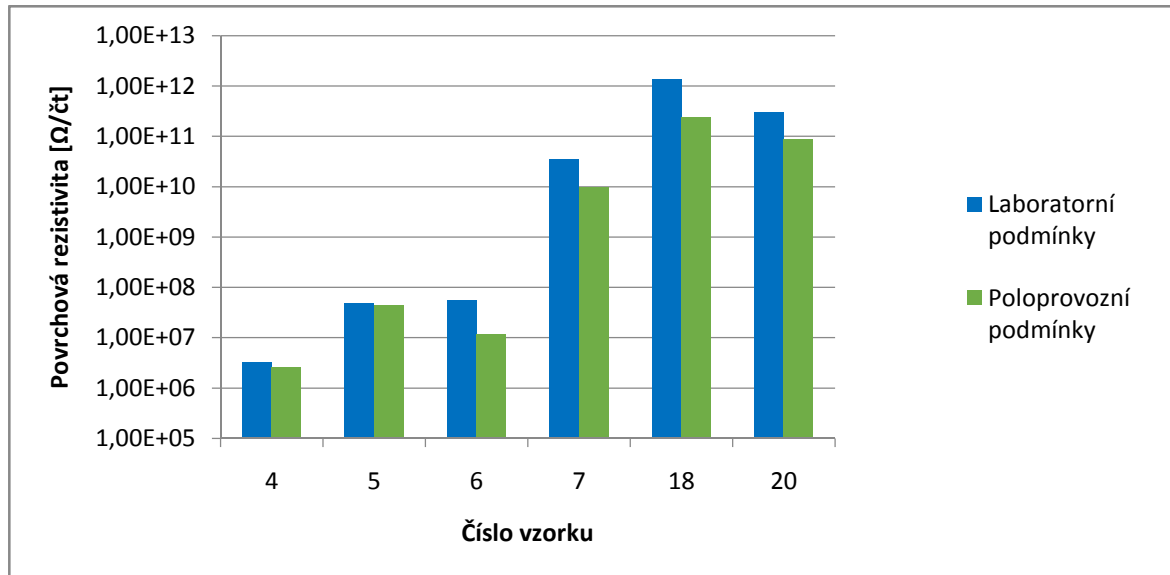
Číslo vzorku	Poloprovozní podmínky přípravy vzorků		
	NAVÁŽKA [g]	TEPLOTA [°C]	OTÁČKY [rpm]
4	900 (HDPE) - 300 (PCL) - 800 (MB 1)	140 - 210 (12 tepelných zón: 140, 150, 155, 160, 165, 170, 180, 190, 195, 200, 210, 210)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač
5	900 (HDPE) - 300 (EVA) - 800 (MB 2)	140 - 210 (12 tepelných zón: 140, 150, 155, 160, 165, 170, 180, 190, 195, 200, 210, 210)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač
6	700 (PLA) - 300 (PCL) - 1000 (MB 1)	160 - 230 (12 tepelných zón: 160, 170, 175, 180, 185, 190, 200, 210, 215, 220, 230, 230)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač
7	700 (PLA) - 300 (EVA) - 1000 (MB 2)	160 - 230 (12 tepelných zón: 160, 170, 175, 180, 185, 190, 200, 210, 215, 220, 230, 230)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač
18	700 (PVC) - 100 (PCL) - 200 (PES) - 1000 (MB 1)	145 - 215 (12 tepelných zón: 145, 155, 160, 165, 170, 175, 185, 195, 200, 205, 215, 215)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač
20	700 (PVC) - 100 (EVA) - 200 (PES) - 1000 (MB 2)	145 - 215 (12 tepelných zón: 145, 155, 160, 165, 170, 175, 185, 195, 200, 205, 215, 215)	70 rpm dvoušnek; 32 rpm dávkovač

V následující tabulce 11 a obrázku 49 respektive 50, můžeme pozorovat, že i při přípravě

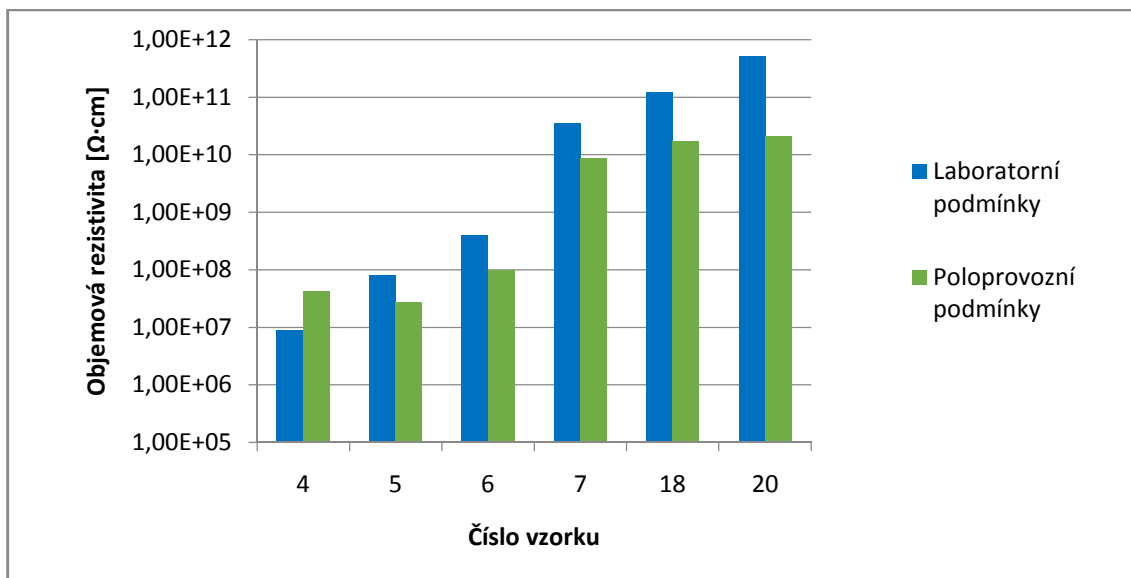
vyššího množství směsi zpracovaném na velkokapacitním zařízení, ve větším měřítku, vykazují vzorky shodné hodnoty elektrického odporu, jako vzorky připravené v malém množství na hnětiči W50 ETH PL (obr. 31).

Tab. 11 Hodnoty rezistivity vzorků získaných za poloprovozních podmínek

Číslo vzorku	POVRCHOVÁ REZISTIVITA [$\Omega/\text{čt}$]	OBJEMOVÁ REZISTIVITA [$\Omega\cdot\text{cm}$]
4	2,60E+06	4,30E+07
5	4,50E+07	2,71E+07
6	1,17E+07	9,88E+07
7	6,33E+09	8,70E+09
18	2,40E+11	1,12E+11
20	7,80E+10	2,10E+10



Obr. 49 Porovnání hodnot povrchové rezistivity vzorků připravených v malém množství vs. příprava za poloprovozních podmínek



Obr. 50 Porovnání hodnot objemové rezistivity vzorků připravených v malém množství vs příprava za poloprovozních podmínek

Získané hodnoty rezistivity vzorků připravených za poloprovozních podmínek dokazují, že i při vyšším množství připravené směsi dosahují tyto vzorky stejných hodnot povrchové či objemové rezistivity, jako vzorky připravené za laboratorních podmínek. Navrhnuté vodivé směsi tedy lze připravit ve velkém měřítku. Na základě opakovaně ověřené přípravy vzorků jsme zjistili, že lze takto připravit vodivé polymerní směsi pro podlahové aplikace v případě matrice HDPE nebo PLA, v případě matrice PVC by mohly být vhodné i na obalové materiály, neboť splňují podmínky rezistivity, tedy vykazují disipativní či antistatické chování a dosahují vhodných mechanických vlastností. Kandidátem na fólii z PVC by mohl být vzorek č. 18, který dosahuje dobrých mechanických vlastností a zároveň vykazuje antistatické chování, byla by ovšem nutná optimalizace procesu.

ZÁVĚR

Předložená diplomová práce vznikla na základě projektu TH 03020117 (Vodivé celulózové materiály pro antistatické a disipativní modifikace papírových a plastových výrobků) podporovaná agenturou TAČR, kde našimi hlavními partnery byla společnost COC (Centrum organické chemie s.r.o.) a společnost Synpo a.s. z Pardubic. Cílem práce bylo připravit homogenní materiál, který by obsahoval dostatečně dispergované vodivé plnivo, polypyrrolem modifikovanou celulózu (PPy-Cel) v polymerní matrici a jehož elektrické vlastnosti by se pohybovaly v oblasti disipace nebo alespoň antistatiky. Společnost COC dodala dva typy polypyrrolem modifikované celulózy s označením PPyGreenCel 1190HT s FeCl_3 (PPy-Cel 2A) a PPyTechnocel FM8 (PPy-Cel 3). Záměrem bylo naleznutí co nejoptimálnějších podmínek, kdy by finální receptura směsi obsahovala co nejmenší plnění vodivého aditiva. Jelikož celulóza (PPyCel 3) nevykazovala po zamíchání do polymerní matrice dostatečné hodnoty vodivosti, rovněž byla hůře zpracovatelná při míchání do polymerů, byla z dalších testů vyřazena.

Výsledně bylo připraveno více než 100 vzorků lišících se typem polymerní matrice, obsahem vodivého plniva a procesními podmínkami. V této práci je uvedena pouze část připravených vzorků znázorňující vývoj postupů pro naleznutí optimálních požadovaných podmínek vodivosti, popř. mechanických vlastností. Zjištěné poznatky z laboratorního měření byly následně aplikovány a odzkoušeny na poloprovozním zařízení.

Po prvních neúspěších zabudování vodivé celulózy do polymerní matrice, byl zvolen způsob její dispergace pomocí tzv. ko-kontinuální struktury či fáze. Díky výše zvolenému postupu bylo dosaženo homogenity vodivého plniva (PPy-Cel) v polymerní matrici. Takto připravený kompozitní materiál dosahoval antistatických či dokonce disipativních vlastností (v případě koncentrátů byl vytvořen vodivý materiál). Ovšem s narůstajícím podílem minoritní fáze hydrofilnějšího polymeru a vodivé celulózy, zajišťující tvorbu ko-kontinuální struktury, docházelo ke zhoršení mechanických vlastností, což může limitovat konečné využití materiálu připravených směsí.

Nejlepších hodnot rezistivity dosahovaly vzorky, jejichž matrice byla tvořená HDPE a PLA. Uvedené vzorky obsahovaly výsledně 28 % PPy-Cel 2A v případě matrice HDPE a 30 % PPy-Cel v případě matrice PLA a bylo tak dosaženo požadovaných vodivostních parametrů materiálu.

Na základě stanovení jejich mechanických vlastností, lze předpokládat, že by mohly být tyto směsi využity pro aplikace silnostěnných výrobků jako např. desky či podlahoviny.

V případě vzorků s PVC bylo jen v některých případech dosaženo i vhodnějších mechanických vlastností, tedy by uvedený materiál mohl sloužit pro tvorbu obalových materiálů (fólie v elektronice), ovšem zde je nezbytná ještě další optimalizace celého procesu.

V rámci implementace projektu byly vyvinuté receptury směsí nabízeny firmám jako Fatra a.s. Ekotrend s.r.o. Fortemix s.r.o. a další. Ze získaných poznatků a výsledků byl také podán patent PV2021-187, „Způsob přípravy termoplastu s disipativními či antistatickými vlastnostmi modifikovaného vodivými polymery a termoplast připravený tímto způsobem“ na úřad průmyslového vlastnictví.

Lze konstatovat, že byly splněny vytčené cíle předložené práce, bylo dosaženo vyvinutí kompozitního materiálu, který vykazuje disipativní nebo antistatické chování pro využití jako podlahové nebo obalové aplikace, v neposlední řadě byly vybrané podmínky přípravy směsí ověřeny i v poloprovozním měřítku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ALHAMIDI, A. et al., Conductive Plastics from Al Platelets in a PBT-PET Polyester Blend Having Co-Continuous Morphology. *Polymers* 2022/4, 14/6. ISSN: 2073-4360
DOI: 10.3390/polym14061092
- [2] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ. Polymerní kompozice s ko-kontinuální strukturou, zejména k přípravě implantátů se zvýšenou biokompatibilitou. Průvodci: SEDLAŘÍK, V., KUCHATCZYK, P., SÁHA, P. Česká Republika. Patentový spis: CZ3033966 B6. 7.8. 2013.
- [3] ZICHEN, Z., et al., Design of sandwich structure conductive polypropylene / styrene-butadiene-styrene triblock kopolymer / carbon black composites with inherent morphological tunability. *Applied Polymer*. 2021/6, 138/24. DOI: 10.1002/app.50567
- [4] PSARRAS, G.C. Conductivity and dielectric characterization of polymer nanocomposites. University of Patras. In: TJONG, S.C., MAI, Y.W. *Physical properties and application of polymer nanocomposites.2010*, 31-69. ISBN: 978-0-85709-024-9
- [5] DRÁPALA, J.,KURSA, M. *Elektrotechnické materiály*. Ostrava 2012. ISBN: 978-80-248-2570-0
- [6] PROKEŠ, J., STEJSKAL, J., OMASTOVÁ. M. Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické Listy* 95. 2001, 484 – 492.
- [7] BALEG, A. A., MASIKINI, M., JOHN, S.V., JAHED, N., WILLIAMS, A.R., BAKER, P., IWUOHA, E. Conducting polymers and composites. In: MAZUMDER, M. A. J., SHEARDOWN, H., AHMED, A. *Functional polymers*. 2019. 552 – 581. ISBN: 978-3-319-95987-0
- [8] PSARRAS, G. C. *Fundamentals of Dielectric Theories*. In: DANG, Z. M. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*. 2018. ISBN: 978-0-1281-3216-6
- [9] BILLAH, S. M. R. *Dielectric Polymers*. In: MAZUMDER, M. A. J., SHEARDOWN, H., AHMED, A. *Functional polymers*. 2019. 552 – 581. ISBN: 978-3-319-95987-0

- [10] NAARMANN, H. Polymers, electrically conducting. In: WILEY. Ullmann's polymers and plastics – products and processes. 2016. 1261 – 1278. ISBN: 978-1-5231-1122-0
- [11] CHARTOFF, R. P. Dielectric relaxation. In: MARK, H. F. Encyklopedia of polymer science and technology. 2008. 881 – 894. ISBN: 978-1-118-633892-2
- [12] ELIAS, H. G., MULHAUPT, R. Plastics, General Survey, 1. Definition, Molecular Structure and Properties. In: WILEY. Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set. 2016. ISBN: 978-1-5231.1122-0
- [13] What are ESD safe pallets and when are they important. [online] Dostupné z: <https://www.qpall.com/en/news/what-are-esd-safe-pallets-and-when-are-they-important-> [cit. 2022-02-18]
- [14] Electrostatic discharge materials. [online] Dostupné z: https://wikijii.com/wiki/electrostatic_discharge_materials [cit. 2022-03-21]
- [15] PENG, H., SUN, X., WENG, W., FANG, X. Polymer materials for energy and electronic applications. Shanghai. 2017. ISBN: 978-0-12-811092-8
- [16] PIONTECK, J., WYPYCH, G. Handbook of antistatcs (2nd Edition). Toronto. 2016, ISBN: 978-1-5231-0482-6
- [17] GONZALEZ, T. M. J., BLANCA, E. S., CARRILLO, I. Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. Synthetic metals. 2008/3, 158/5, 165 – 189. ISSN: 0379-6779.
DOI:10.1016/j.synthmet.2007.12.009
- [18] TSINTOU, M., WRÓBEL, P. P., DALAMAGKAS, K. Central nervous systém responses to biomaterials. In: MOZAFARI, M. Handbook of biomaterials biokompatibility. 2020. 507 – 554. ISBN: 978-0-08-102967-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02461-5>
- [19] PIONTECK, J., WYPYCH, G. Handbook of antistatcs (2nd Edition). Toronto. 2016, ISBN: 978-1-5231-0482-6
- [20] AGRAWAL, P. et al., Rheological properties of high-density polyethylene / linear low-density polyethylene and high-density polyethylene / low-density

- polyethylene blends. Polymer bulletin. 2022/4, 79/4, 2321 – 2343. ISSN: 0170-0839. DOI: 10.1007/s00289-021-03635-8
- [21] VALERO, J. R. L. *Plastics Injection Molding – Scientific Molding, Recommendations, and Best Practices*. 2020. ISBN: 978-1-5231-2723-8
- [22] MORE, N., AVHAD, M., UTEKAR, S., MORE, A. Poly(lactic acid) (PLA) membrane-significance, synthesis, and applications: a review. *Polymer bulletin*. 2022/2. ISSN: 0170-0839. DOI: 10.1007/s00289-022-04135-z
- [23] ILYAS, R. A. et al., Natural Fiber – Reinforced Poly(lactic acid), Poly(lactic acid) Blends and Their Composites for Advanced Applications, *Polymers*. 2022/6, 14/1. DOI: 10.3390/polym14010202
- [24] Product. 2022. Sigma-Aldrich. [online]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/38534> [cit. 2022-01-25]
- [25] SHEN, T. et al., Enhanced Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride)-Based Wood-Plastic Composites With Pretreated Corn Stalk. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 2022/2, 9. ISSN: 2296-4185. DOI: 10.3389/fbioe.2021.829821
- [26] GAO, L. et al., Synthesis and application of TiO₂-loaded ZnAlSn-layered double hydroxide compounds as multifunctional nano filler for poly(vinyl chloride). *Journal of vinyl and additive technology*. 2022/1. ISSN: 1083-5601. DOI: 10.1002/vnl.21898
- [27] GILBERT, M., PATRICK, S. Poly(vinyl chloride). In: GILBERT, M. *Brydson's Plastics Materials* (8th Edition). 2017. ISBN: 978-0-323-37022-6
- [28] VERA, P. et al., The migration of NIAS from methylene-vinyl acetate corks and their identification using gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography ion mobility quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food chemistry*. 2021/9, 366. ISSN: 0308-8146. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130592
- [29] ILYAS, R. A. et al., Natural Fiber-Reinforced Polycaprolactone Green and Hybrid Biocomposites for Various Advanced Applications. *Polymers*. 2022/1, 14/1. DOI: 10.3390/polym14010182
- [30] GULREZ, S. K. H. et al., A Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene. *Polymer composites*. 2014/5, 35/3, 900 – 914. ISSN: 0272-8397. DOI: 10.1002/pc.22734

- [31] ZÁDRAPA, P., Gumárenská technologie. [Přednáška], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2021.
- [32] MALOUN, J., Vodivá směs z recyklovaného ABS. [Diplomová práce], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2021.
- [33] MCQUEEN, D.H., JAGER, K. M., PALIGOVA, M. Multiplethreshold percolation in polymer/fillercomposites. 2005/6, 221, 217 – 225. ISSN: 1022-1360. DOI: 10.1002/masy.200550322
- [34] LEONARDO, S.V., et al., A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent. Nano. 2022/2, 3/2, 248 – 260. DOI: 10.1002/nano.202100073
- [35] KHAN, T., et al., Insights to low electrical percolation thresholds of carbon-based polypropylene nanocomposites. Carbon, 2021/5, 176, 602 – 631. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.01.158
- [36] ANELI, J., ZAIKOV, G., MUKBANIANI, O. Physical principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (review). Chemistry and chemici technology. 2011/1, 5/1, 75 – 78. ISSN: 1996-4196. DOI: 10.23939/chcht05.01.075
- [37] SUN, Z. B. et al., Imparting Gradient and Oriented Characters to Cocontinuous Structure for Improving Integrated Performance. Macromolecular chemistry and physics. 2021/5, 222/10. ISSN: 1022- 1352. DOI: 10.1002/macp.202100012
- [38] GALLOWAY, J. A. et al., Block kopolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends. 2005/6, 46/1, 183 – 191. ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.061
- [39] CHATIRVEDI, S., DAVE, P. N. Role of nano fillers in blends, interpenetrating polymer networks, and gel softunsaturated polyester resinpolymers. In: SABU, T., MAHESH, H., JOSE, C. C. Unsaturated polyester resins – fundamentals, design, fabrication, and applications. 2019. ISBN: 978-0-1287-6303-0
- [40] LI, F. et al., Sub-100 nm Cocontinuous Structures Fabricated in Immiscible Commodity Polymer Blend with Extremely Low Volume / Viscosity Ratio. ACS

- applied polymer materials. 2019/2, ½, 124 – 129. ISSN: 2637-6105. DOI: 10.1021/acsapm.8b00174
- [41] YANG, F. et al., Effect of Olefin-based Compatibilizers on the Formation of Cocontinuous Structure in Immiscible HDPE/iPP Blends. Chinese journal of polymer science. 2020/6, 38/11, 1248 – 1257. ISSN: 0256-7679. DOI: 10.1007/s10118-020-2433-7
- [42] DRAGHI, L. Naturally Occurring and Nature-derived Polymers as Injectable Hydrogels. In: NOH, I., WANG, X., VIERBERGHE, S. Injectable Hydrogels for 3D Bioprinting. 2021. ISBN: 978-1-5231-4148-7
- [43] KERWALD, J. et al., Cellulose-based electrospun nano fibers: a review. 2022/1, 29/1, 25-54. ISSN: 0969-0239. DOI: 10.1007/s10570-021-04303-w
- [44] KUBÁČ, L. et al., Vodivé celulózní materiály pro antistatické a disipativní modifikace papírových a plastových výrobků. TH03020117 [Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledcích za rok 2020]
- [45] SARAZIN, P., ROY, X., FAVIS, B. D. Controlled preparation and properties of porous poly (L- lactide) obtained from a co-continuous blend of two biodegradable polymers. Biomaterials, 25, 2004, 5965 – 5978.
- [46] WILLEMSE, R. C. Co-continuous morphologies in polymer blends: stability. Polymer, 40. 1999, 2175 - 2178.
- [47] WILLEMSE, R. C. et al., Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. Polymer papers, 39. 1997, 5879 - 5887. PII: S0032-3861(97)10200-2.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ΔL_0	zvětšení počáteční měřené délky [mm]
ε_0	permitivita vakua ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
ε_r	relativní permitivita [-]
C_p	práh perkolace
E	Youngův modul pružnosti
ε^*	komplexní permitivita [-]
ε'	reálná složka permitivity (dielektrická konstanta) [-]
ε_b	poměrné prodloužení při přetržení [%]
ε_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti [%]
EVA	etylenvinyacetát
ε_y	poměrné prodloužení na mezi kluzu [%]
F	síla [N]
F_{\max}	maximální dosažená síla [N]
G	elektrická vodivost [S]
HDPE	vysokohustotní polyetylen
I	elektrický proud [A]
L_0	počáteční měřená délka [mm]
LDPE	nízkohustotní polyetylen
MB	masterbatch
PC	polykarbonát
PCL	polykaprolakton
PE	polyetylen
PLA	kyselina polyléčná
PP	polypropylen
PPy	polypyrrole

PS	polystyren
PTFE	polyterafuoretylen
PVC	polyvinylchlorid
s.o.	směrodatná odchylka
S_0	plocha průřezu nezdeformovaného tělesa [mm^2]
T_g	teplota skelného přechodu [$^{\circ}\text{C}$]
T_m	teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
U	elektrické napětí [V]
σ	napětí [MPa]
σ_b	napětí při přetržení [MPa]
σ_m	mez pevnosti [MPa]
σ_y	napětí na mezi kluzu [MPa]
ε''	imaginární část komplexní permitivity (ztrátový faktor) [-]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Měrná elektrická vodivost vybraných látek [6].....	13
Obr. 2 Mechanismy polarizace [9]	15
Obr. 3 Rozdělení materiálu podle hodnot měrného elektrického odporu [13]	17
Obr. 4 Chemická struktura polyacetyleny [7].....	19
Obr. 5 Chemická struktura polyfuranu [7].....	19
Obr. 6 Chemická struktura polypyrrolu [18]	20
Obr. 7 Příprava polypyrrolu [6]	20
Obr. 8 Chemická struktura polythiofenu [19].....	21
Obr. 9 Chemická struktura HDPE [20].....	22
Obr. 10 Chemická struktura PLA [24].....	22
Obr. 11 Chemická struktura PVC [25]	23
Obr. 12 Chemická struktura EVA [28].....	24
Obr. 13 Chemická struktura PCL [29].....	24
Obr. 14 Grafen a jednovrstevná uhlíková nanotrubička [32].....	26
Obr. 15 Závislost elektrické vodivosti kompozitu na množství přidaného elektricky vodivého plniva [30].....	27
Obr. 16 Závislost měrné konduktivity polymerních kompozitů na koncentraci vodivého plniva. C_p je práh perkolace [34].....	28
Obr. 17 Příklady distribuce plniva v ko-kontinuální struktuře polymerní směsi [35].....	29
Obr. 18 A – Ko-kontinuální fáze bez použití kompatibilizátoru, B – Ko-kontinuální fáze s použitím kompatibilizátoru [40].....	30
Obr. 19 Chemická struktura Celulózy [30].....	31
Obr. 20 Dodané vzorky modifikované celulózy, nalevo PPy GreenCel 1190HT s $FeCl_3$ ozn. PPy-Cel 2A; napravo PPy Technocel FM8 ozn. PPy-Cel 3	35
Obr. 21 Příklady použitých hydrofilnějších polymerů; A – polykaprolakton PCL, B – etylvinylacetát EVA.....	36

Obr. 22 Ukázky vzorků hydrofóbnější polymerní matrice; A – vysokohustotní polyetylen HDPE, B – kyselina polyléčná PLA, C – polyvinylchlorid PVC.....	37
Obr. 23 Stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom (Pro)	38
Obr. 24 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [41].....	39
Obr. 25 Tahové zařízení Testometric MT 350-5CT (Testometric)	40
Obr. 26 Deformační křivka jednotlivých typů polymerů [42].....	41
Obr. 27 Soustava pro měření povrchové a objemové rezistivity, nalevo elektrometr Keihtley 6517A, napravo elektrodové zařízení Keihtley 8009.....	43
Obr. 28 Parametry elektrody [43]	43
Obr. 29 SEM snímek vzorku obsahující 50% HDPE + 50% PCL (zvětšení 450 x)	46
Obr. 30 SEM snímek vzorku obsahující 25% HDPE + 25% PCL + 50% MB 1 (zvětšení 450 x)	47
Obr. 31 Hnětič W50 ETH PL (Plastograf)	48
Obr. 32 Nožový mlýn – granulátor (vlevo), pracovní část nožového mlýnu (vpravo).....	53
Obr. 33 Příklady vzniklého granulátu; A – vzorek č. 19 (35% PVC (M) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1), B – vzorek č. 6 (35% PLA + 15% PCL + 50% MB 1), C – vzorek č. 4 (45% HDPE + 15% PCL + 40% MB 1)	53
Obr. 34 Automatický lis LabEcon 300 (Fontune Press).....	55
Obr. 35 Příklady vyrobených destiček o rozměru 100 x 100 x 1 mm; A – vzorek č. 4 (45% HDPE + 15% PCL + 40% MB 1), B – vzorek č. 6 (35% PLA + 15% PCL + 50% MB 1), C – vzorek č. 19 (35% PVC (M) + 5% PCL + 10% PES + 50% MB 1).....	57
Obr. 36 Vzorek č. 4 po vymytí PCL chloroformem, zvětšení 690x	58
Obr. 37 SEM snímek vzorku po vymytí chloroformem; vzorek obsahoval 50 % HDPE, 50 % PCL (zvětšení 690x)	59
Obr. 38 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 1 – 4.....	61
Obr. 39 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 4 – 13.....	62
Obr. 40 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 14 – 21.....	63
Obr. 41 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity pro vzorky 22 – 29.....	64

Obr. 42 Získané hodnoty Youngova modulu pružnosti pro první skupinu vzorků 4 – 13 ..	66
Obr. 43 Získané hodnoty Youngova modulu pružnosti pro vzorky 14 – 21	67
Obr. 44 Naměřené hodnoty meze pevnosti pro vzorky 4 – 13	68
Obr. 45 Naměřené hodnoty meze pevnosti pro vzorky 14 – 21	69
Obr. 46 Naměřené hodnoty tažnosti pro vzorky 4 – 13	70
Obr. 47 Naměřené hodnoty tažnosti pro vzorky 14 – 21	71
Obr. 48 Dvou-šnekový vytlačovací stroj LabTech Twin Screw Extruder (Scientific)	73
Obr. 49 Porovnání hodnot povrchové rezistivity vzorků připravených v malém množství vs. příprava za poloprovozních podmínek	76
Obr. 50 Porovnání hodnot objemové rezistivity vzorků připravených v malém množství vs příprava za poloprovozních podmínek	77

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Hodnoty elektrických vlastností hydrofóbnějších polymerních matric [42, 44]	37
Tab. 2 Procesní podmínky přípravy masterbatchů	49
Tab. 3 Receptura připravených vzorků dle typu použitého MB	50
Tab. 4 Procesní podmínky přípravy polymerních směsí na hnětiči	52
Tab. 5 Procentuální zastoupení jednotlivých surovin v připravených vzorcích	54
Tab. 6 Procesní podmínky lisování jednotlivých vzorků	56
Tab. 7 Naměřené hodnoty povrchové a objemové rezistivity připravených vzorků	60
Tab. 8 Získané hodnoty mechanických vlastností testovaných materiálů	65
Tab. 9 Receptura připravených směsí na poloprovozním zařízení	73
Tab. 10 Procesní podmínky míchání 6-ti vybraných vzorků na poloprovozním zařízení, jejichž složení je uvedeno v tab. 9.	75
Tab. 11 Hodnoty rezistivity vzorků získaných za poloprovozních podmínek	76