

Struktura a vlastnosti polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého

Marek Vašek

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Marek Vašek
Osobní číslo:	T22077
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Struktura a vlastnosti polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého

Zásady pro vypracování

Úkolem bakalářské práce bude studium vstřikovaného izotaktického polypropylenu obsahující modifikované částice oxidu křemičitého. V rámci experimentální části budou nejprve laboratorně připraveny a modifikovány částice oxidu křemičitého. V druhém kroku budou vyrobeny vzorky metodou vstřikování. Takto připravené vzorky budou charakterizovány z pohledu struktury a mechanického chování.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Rothon, R. *Fillers for Polymer Applications*. (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-28117-9.
2. Lin, O. H., Md Akil, H. & Ishak, Z. A. M. Characterization and properties of activated nanosilica/polypropylene composites with coupling agents. *Polym Compos* **30**, 1693–1700 (2009).
3. Bazuła, P. A. *et al.* Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process. *Microporous and Mesoporous Materials* **200**, 317–325 (2014).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Jaška**
Fakulta technologická

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- 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 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce zkoumá vliv oxidu křemičitého modifikovaného organosilany na vlastnosti polypropylenu (PP). Cílem bylo posoudit, jak organofilizované částice oxidu křemičitého ovlivňují morfologii a mechanické vlastnosti vstřikovaných směsí. K tomuto účelu byl syntetizován oxid křemičitý, který byl následně modifikován pomocí organosilanů s různou délkou alkylového řetězce (methyl-, propyl-, oktyl- a oktadecyltriethoxysilan). Výsledky termogravimetrické analýzy (TGA) a infračervené spektroskopie (FTIR) potvrdily úspěšnost modifikace. Následně byly připraveny směsi PP s částicemi oxidu křemičitého v koncentracích 0,2 a 1 hm. %. Směsi byly hodnoceny pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS) a mechanických zkoušek. Výsledky ukázaly, že modifikované částice oxidu křemičitého ovlivňují chování PP z pohledu morfologie i mechanického chování.

Klíčová slova: organosilan, polypropylen, oxid křemičitý, krystalizace

ABSTRACT

This bachelor thesis investigates the influence of organosilane-modified silica on the properties of polypropylene (PP). The aim was to assess how organophilic silica particles affect the morphology and mechanical properties of injection moulded compounds. For this purpose, silicon dioxide particles were synthesized and subsequently modified with organosilanes with different alkyl chain lengths (methyl-, propyl-, octyl-, and octadecyltriethoxysilane). The results of thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the success of the modification. PP mixtures with silicon oxide particles in concentrations of 0.2 and 1 wt.% were then prepared. The mixtures were evaluated using wide-angle X-ray diffraction (WAXS) and mechanical tests. The results showed that the modified silica particles influence the behavior of PP in terms of morphology and mechanical behavior.

Keywords: organosilane, polypropylene, silica, crystallization

Chtěl bych poděkovat Ing. Davidu Jaškovi za vedení této práce a svým nejbližším za podporu během tohoto studia.

„Když něco opravdu chceš, celý vesmír se spojí, abys to mohl uskutečnit.“ —Paulo Coelho

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MORFOLOGIE POLYMERŮ	13
1.1 AMORFNÍ A SEMIKRYSTALICKÝ STAV	13
1.1.1 Amorfnní stav.....	13
1.1.2 semikrystalický stav	14
1.1.3 Metody zjišťující morfologii.....	15
1.1.4 Vliv morfologie na vlastnosti polymerů	15
1.2 POLYMORFISMUS	16
1.3 POLYMORFISMUS PP	16
1.3.1 α -modifikace	16
1.3.2 β -modifikace	16
1.3.3 γ -modifikace.....	16
1.3.4 Smektická forma	17
1.4 KRYSTALIZACE	17
1.4.1 Rychlost krystalizace	17
1.4.2 Nukleace.....	19
1.4.3 Nukleační činidla	19
1.4.4 Růst krystalů.....	21
2 ZPRACOVÁNÍ PLASTŮ	22
2.1 VSTŘIKOVÁNÍ.....	22
2.1.1 Vstřikovací cyklus.....	23
2.2 LISOVÁNÍ	24
2.2.1 Lisovací cyklus.....	24
2.3 VYTLAČOVÁNÍ	25
3 PLNIVA.....	26
3.1 SKLENĚNÁ VLÁKNA.....	26
3.2 MASTEK A TALEK	26
3.3 UHLIČITAN VÁPENATÝ	27
3.4 UHLÍKOVÁ VLÁKNA	27
3.5 OXID KŘEMIČITÝ	27
3.5.1 Syntéza a získávání čistého oxidu křemičitého.....	27
3.5.2 Úprava povrchu oxidu křemičitého.....	28
4 VYHODNOCOVACÍ METODY.....	30
4.1 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA – TGA.....	30
4.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE – WAXS	30
4.3 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE – DSC	31

4.4	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ – FTIR	31
II	PRAKTICKÁ ČÁST	33
5	CÍLE PRÁCE.....	34
6	SYNTÉZA OXIDU KŘEMIČITÉHO	35
7	MODIFIKACE OXIDU KŘEMIČITÉHO ORGANOSILANY.....	36
7.1	PŘÍPRAVA REAKČNÍ SMĚSI	36
7.2	PŘIDÁNÍ ORGANOSILANU	36
7.3	PŘIDÁNÍ VYSUŠENÉHO OXIDU KŘEMIČITÉHO	36
7.4	ODSTŘEDĚNÍ, NEUTRALIZACE pH A VYSUŠENÍ NA KONSTANTNÍ HMOTNOST	37
8	PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
9	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
9.1	FTIR	39
9.2	TGA.....	40
9.3	WAXS	42
9.3.1	Vnitřní vrstva vzorků (core) – Koncentrace SiO ₂ 0,2 hm.%.....	42
9.3.2	Vnější strana vzorků (skin) – Koncentrace SiO ₂ 0,2 hm.%	44
9.3.3	Vnitřní vrstva vzorku (core) – Koncentrace SiO ₂ 1 hm.%.....	46
9.3.4	Vnější strana vzorku (skin) – Koncentrace SiO ₂ 1 hm.%	48
9.4	MECHANICKÉ ZKOUŠKY	50
9.4.1	Tahová zkouška	50
9.4.2	Výsledky modulu pružnosti.....	52
9.4.3	Výsledky prodloužení při přetržení	55
9.4.4	Výsledky meze pevnosti.....	57
9.4.5	Zkouška vrubové houževnatosti	59
9.4.6	Výsledky vrubové houževnatosti	60
	ZÁVĚR.....	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	66
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK.....	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	76

ÚVOD

Polymery představují jednu z nejrozšířenějších skupin materiálů v moderním průmyslu a každodenním životě. Díky své variabilní struktuře, širokému spektru vlastností a relativně nízkým nákladům na výrobu si našly uplatnění v celé řadě oblastí – od obalového průmyslu, přes automobilový a elektrotechnický sektor, až po medicínu či stavebnictví. Základní dělení polymerních materiálů zahrnuje termoplasty, reaktoplasty a elastomery, přičemž každý z těchto typů se vyznačuje specifickými mechanickými, tepelnými a zpracovatelskými vlastnostmi.

V posledních letech je stále více kladen důraz na modifikaci polymerních materiálů s cílem zlepšit jejich vlastnosti nebo rozšířit možnosti jejich využití. Jedním ze způsobů, jak toho dosáhnout, je přidání vhodného plniva do polymerní matrice. Mezi hojně studovaná plniva patří mimo jiné oxid křemičitý (SiO_2), který díky své jemné struktuře, velkému specifickému povrchu a možnosti chemické modifikace přispívá ke zlepšení mechanických vlastností nebo bariérového účinku kompozitu.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na studium polypropylenu, který byl modifikován organicky upraveným oxidem křemičitým. Cílem je objasnit, jak různé typy organosilanů ovlivňují strukturu a vlastnosti výsledného materiálu.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 MORFOLOGIE POLYMERŮ

Morfologie polymerů je vědní obor, který se zabývá studiem uspořádání a struktury polymerních makromolekul na různých úrovních – od molekulární až po makroskopickou. Tento obor je klíčový pro pochopení vztahů mezi strukturou polymerů a jejich fyzikálně-mechanickými, chemickými a optickými vlastnostmi. Morfologie polymerů se odvíjí od chemické povahy polymeru, způsobu jeho syntézy, podmínek zpracování a následného tepelného nebo mechanického namáhání [1,2].

Struktura polymerů je určena jejich chemickou kompozicí, konfigurací a konformací řetězců. Konkrétní morfologie vzniká jako výsledek interakcí mezi jednotlivými makromolekulami, jejich schopností vytvářet krystalické oblasti, amorfní struktury či specifické mezifázové rozhraní [1,2].

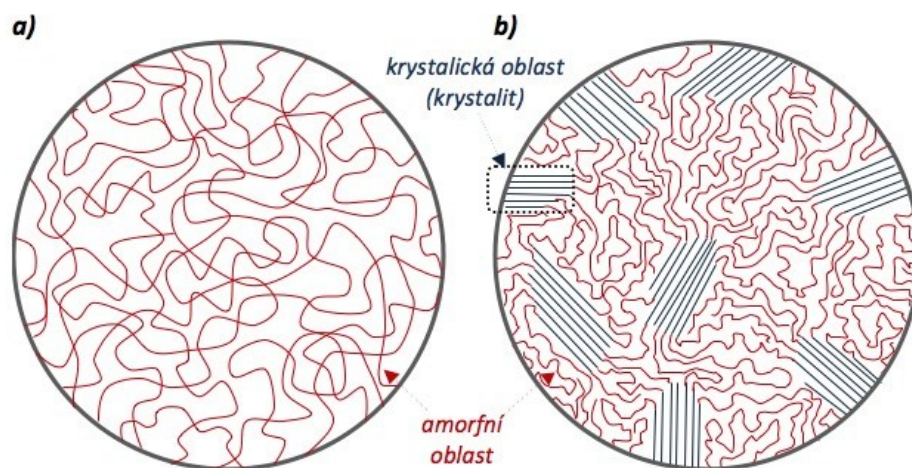
1.1 Amorfní a semikrystalický stav

1.1.1 Amorfní stav

Amorfní homopolymery, jako je polykarbonát (PC), poly(methylmethakrylát) (PMMA) nebo polystyren (PS) jsou definovány absencí krystalických struktur a mohou mít pouze slabé supramolekulární struktury. Jsou spojeny s idealistickým modelem amorfní pevné látky. Silná interpenetrace velkého počtu makromolekulárních segmentů vyvolává tvorbu velkého počtu topologických (fyzikálních) vazeb a propletení udržují makromolekuly kompaktní, což poskytuje houževnatost a pevnost polymerním materiálům. Druhý příspěvek pochází od Van der Waalových sil v makromolekulových segmentech se zapletenou molekulární sítí. Svinuté makromolekuly mají nižší hustotu balení ve srovnání s paralelně uspořádanými konformacemi molekul, které jsou typické pro semikrystalické polymery. Hustota amorfních polymerů je proto obvykle nižší než u semikrystalických polymerů. Objem, který není vyplněn molekulami, tj. neobsazený objem mezi molekulárními segmenty, je vyjádřen pojmem „volný objem“ a ovlivňuje tepelné a mechanické vlastnosti polymerních materiálů. Makromolekuly jsou zapleteny v interlamelárních (amorfních) oblastech [1-3].

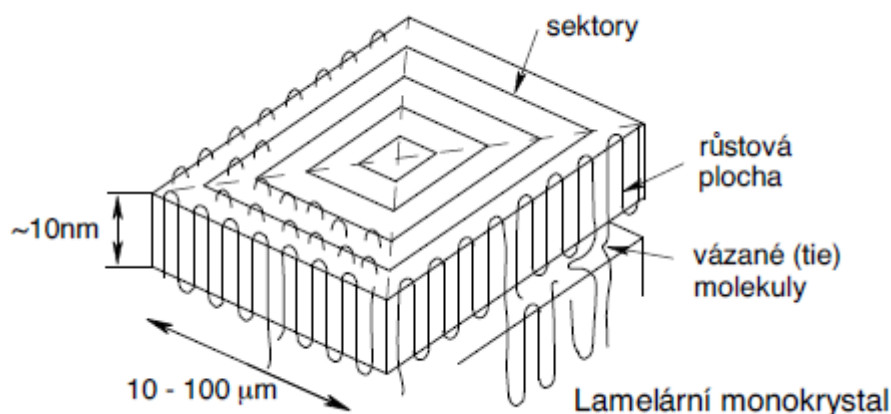
1.1.2 semikrystalický stav

Semikrystalické polymery jsou založeny na paralelním uspořádání sousedních molekulárních segmentů, případně skládáním nebo tvorbou svazků. Makromolekuly jsou částečně obsaženy v krystalech, a proto mají také sníženou pohyblivost sousedních segmentů. Tím se brání tvorbě nových krystalů, což zabraňuje úplné krystalizaci makromolekul a poskytuje semikrystalické struktury.



Obrázek 1: Amorfnní a krystalická oblast [1]

Charakteristické prvky semikrystalických polymerů představují krystalické lamely, interlamelární amorfnní oblasti a rozhraní lamel. Často jsou za tvorbu defektních vrstev zodpovědné konce řetězců, krátké větve nebo defekty v krystalech uvnitř lamel mezi krystalickými bloky. Rozhraní lamel (povrchová vrstva lamel) obsahuje záhyby, větve a konce řetězců a je často viditelné na snímcích z elektronového mikroskopu, protože je silně zbarveno jako samostatná struktura. Makromolekuly jsou zapleteny v amorfnních oblastech (interlamelárních) jako u amorfnních polymerů nebo mohou tvořit lamelové vazby, tzv. kravatové molekuly. Typické tloušťky lamely leží v rozsahu 10 nm (ale mohou dosáhnout tloušťky více než 1 μm ve vysokotlakém krystalizovaném ultravysokomolekulárním PE) s délkou až 1 μm . Lze vyrábět různé typy krystalických lamel, jako jsou snopovité struktury, paralelní uspořádání ve svazcích nebo svazcích, sférolity s radiálním uspořádáním lamel, které jsou typické pro vysokohustotní PE nebo PP, a zkroucené lamely, které jsou uspořádány v soustředných prstencích páskovaných sférolitů, jak je typické pro nízkohustotní PE (LDPE). V závislosti na polymeru a tepelném zpracování mohou sférolity dosahovat až stovek mikronů v průměru [1-4].



Obrázek 2: Lamelární monokrystal [1]

1.1.3 Metody zjišťující morfologii

Metody a techniky lze rozdělit do dvou hlavních skupin způsobu pozorování morfologie polymeru, a to nepřímé (strukturální, nestrukturální) a přímé metody. Pro strukturní analýzu morfologie polymeru se využívá malouhlový rozptyl rentgenových paprsků (SAXS) a rentgenová difrakce (WAXS). Dynamicko-mechanická analýza (DMA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) představují metody pro nestrukturní přímé pozorování morfologie polymeru. Naproti tomu většinu mikroskopických technik lze použít pro přímé pozorování morfologie polymeru nebo topografie, například optická mikroskopie (OM) elektronová mikroskopie (SEM, TEM) [2].

1.1.4 Vliv morfologie na vlastnosti polymerů

Morfologie polymeru má přímý dopad na jeho mechanické, tepelné, optické a chemické vlastnosti:

- **Pevnost a tuhost:** Vyšší stupeň krystalinity zvyšuje pevnost a tuhost polymeru díky pravidelnému uspořádání molekulárních řetězců a silným mezimolekulárním interakcím.
- **Průhlednost:** Amorfní polymery jsou často transparentní díky absenci krystalických oblastí, které by rozptylovaly světlo. Krystalické polymery bývají matně zakalené kvůli rozdílným indexům lomu mezi krystalickými a amorfními oblastmi.
- **Tepelná stabilita:** Vyšší krystalinita zvyšuje teplotu tání a tepelnou odolnost polymeru.

- **Elasticita a houževnatost:** Amorfni oblasti zajišťují pružnost polymeru, zatímco krystalické lamely přispívají k pevnosti a odolnosti vůči trhlinám.

1.2 Polymorfismus

Polymorfismus polymerů je vlastnost, kdy určitý polymer existuje ve více různých krystalických formách (modifikacích), přičemž každá z těchto forem má odlišné fyzikální a chemické vlastnosti.

1.3 Polymorfismus PP

Izotaktický polypropylen je polymorfní polymer, což znamená, že je schopen krystalizovat do více forem. Konkrétně do α , β , γ forem. Polypropylen v každé z těchto forem dosahuje jiných vlastností a vznikají za jiných podmínek [5,6].

1.3.1 α -modifikace

Termodynamicky nejstálější a nejčastější fáze, do které krystalizuje polypropylen je α -monoklinické fáze, která vzniká za běžných krystalizačních podmínek z taveniny nebo při dloužení orientovaných vláken. Byla poprvé popsána v šedesátých letech minulého století vědci Nattou a Carridinem. Teplota tání této fáze se pohybuje kolem 170 °C a její hustota se pohybuje kolem 0,95 g.cm⁻³. Výhodou této fáze jsou vysoký modul pružnosti. [5,6].

1.3.2 β -modifikace

Pro vznik trigonální termodynamicky metastabilní β -fáze jsou zapotřebí specifická krystalizační podmínky, např. β -nukleační činidla. Teplota tání této fáze je kolem 150 °C a hustota je 0,92 g.cm⁻³. Vyznačuje se vysokou rázovou houževnatostí a dloužitelností, tato krystalická modifikace má také nižší citlivost k fotooxidaci [5,6].

1.3.3 γ -modifikace

γ -fáze se za běžných krystalizačních podmínek netvoří. K jejímu vzniku může dojít v izotaktickém polypropylen (iPP) s nízkou molekulární hmotností ($M \approx 6000$), při polymeraci za zvýšeného tlaku nebo u kopolymerů obsahujících 5–20 molárních % ethylenu či jiného olefinu, například 1-butenu. Pokud je iPP vyráběn pomocí metallocenových katalyzátorů, dochází ke krystalizaci z taveniny i při atmosférickém tlaku, a to i u vzorků s vysokou molekulovou hmotností. Takové vzorky krystalizují jako směs α a γ modifikace, přičemž relativní množství γ -iPP se zvyšuje s přítomností stereo a regio defektů podél

řetězce iPP. Za atmosférického tlaku dominuje v iPP α -fáze. Se zvyšujícím se tlakem však začne koexistovat s γ -fází, která při tlaku kolem 200 MPa začne převládat. Teplota tání této fáze je kolem 135 °C a její hustota se pohybuje stejně jako u α -fáze, tedy 0,95 g.cm⁻³ [5-7].

1.3.4 Smektická forma

Smektická forma iPP, nebo také fáze konformační poruchy, je nekystalická fáze, která se svou strukturou nachází mezi krystalickou a amorfni fází. Výzkumy ukázaly, že jde o parakrystalickou fázi, která vzniká kvůli deformaci krystalové mřížky. Tuto deformaci mohou způsobovat různé poruchy, například atomy, které jsou z mřížky vytlačeny, nesprávné skládání polymerních řetězců nebo přítomnost cizích atomů, které narušují pravidelnou strukturu sférolitů. Tato fáze se často vytvoří při rychlém ochlazení taveniny. Stejně jako β -modifikace má smektická forma nižší teplotu tání a je méně stabilní než α -modifikace [5-7].

1.4 Krystalizace

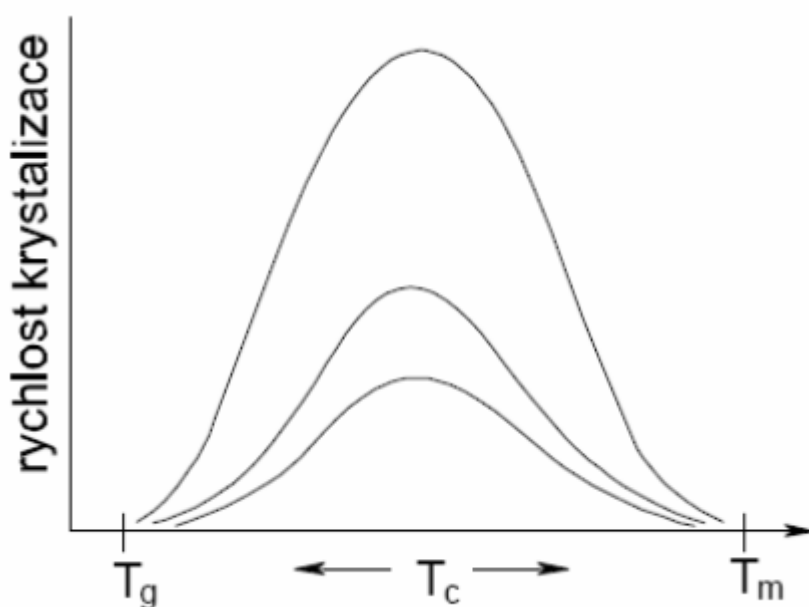
Krystalizace polymerů spočívá ve skládání makromolekul do uspořádaných (krystalických) struktur. Nejčastějším krystalickým útvarem jsou sférolity, které se tvoří během krystalizace z koncentrovaného roztoku nebo taveniny. Růst sférolitů v počátečních stádiích závisí především na způsobu vzniku jejich zárodku (monokrystalu). Struktura zárodků, jejich počet a rychlost jejich tvorby a růstu určují nadmolekulární strukturu a vlastnosti polymerů. Klíčovými faktory v celém procesu jsou teplota krystalizace a rychlost chlazení či podchlazení. Krystalizaci dělíme na izotermní a neizotermní [4,8,9].

1.4.1 Rychlost krystalizace

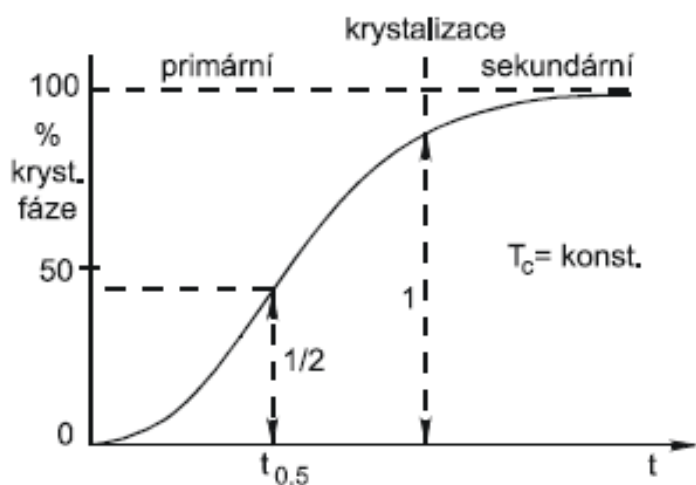
Teplotní rozsah, ve kterém probíhá samotná krystalizace polymeru, je vymezen dvěma charakteristickými teplotami. Spodní hranici představuje T_g — teplota skelného přechodu, pod níž se tepelný pohyb segmentů zastavuje v důsledku převahy mezimolekulárních sil. Horní hranici tvoří T_m — teplota tání, při které je krystalizace ještě možná v důsledku takového pohybu segmentů, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze [1,10].

Rychlost krystalizace je silně teplotně závislá. Prochází přes maximum, které leží přibližně uprostřed mezi T_g a T_m [1,10].

Při zvolené teplotě krystalizace T_c probíhá krystalizace v čase proměnnou rychlostí, která postupně roste, je maximální okolo poloviny možné vzniklé krystalické fáze a pak se snižuje limitně k nule. Časový průběh krystalizace (nárůst krystalické fáze) má proto esovitý tvar, jak je patrné z obrázku. Dělíme jej na část rychlou – primární krystalizaci a část pomalou – sekundární krystalizaci. U ní se může objevit i dokrystalizace části zbylé amorfní fáze prodloužením času nebo následným zvýšením teploty. Konečný stav krystalizace při dané T_c je výsledkem kompromisu mezi termodynamickými požadavky rovnováhy a vlastní kinetikou krystalizačního procesu. Rychlost krystalizace se často charakterizuje jen poločasem primární krystalizace $t_{0,5}$ pro složitost jejího časového průběhu [1,10].



Obrázek 4: teplotní závislost rychlosti krystalizace [1]



Obrázek 3: krystalizační izoterma polymeru [1]

1.4.2 Nukleace

Vznik zárodku se označuje nukleace, ta se dělí na homogenní a heterogenní. K homogenní nukleace dochází pouze tehdy, pokud polymerní tavenina neobsahuje žádné nečistoty nebo krystalizační zárodky vzniklé dříve a při velmi rychlém podchlazení. [1,4,8,9].

Obvykle se setkáváme s případy heterogenní nukleace, kde zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách – katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech, různých barvivech a pigmentech, plnivech a náhodných nečistotách. V dutinách těchto přísad mohou být krystalizační centra zachována i při teplotách značně vyšších, než je teplota tání krystalické fáze polymeru. Proto se po opakované krystalizaci objevuje růst krystalických útvarů vždy na stejných místech [1,9].

Při velkém množství cizích látek se krystalické útvary objevují v polymeru opět prakticky náhodně v prostoru a čase. Tento typ nukleace potom nazýváme pseudohomogenní [1,9].

Při homogenní (termické) nukleaci se nadmolekulární morfologické útvary vyskytují v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na stejných místech pozorovány. Krystalizační zárodky vznikají v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a jsou tvořeny sdruženými úseky řetězce. V běžných podmínkách krystalizace polymerů je však tento případ velmi řídkým jevem [1,9].

Dále lze dělit zárodek vzniklý při krystalizaci izotermní a neizotermní. Zárodek, který vznikne při izotermní krystalizaci, má rovnoměrné rozměry ve všech směrech a od počátku roste stejnoměrně ve všech směrech. Vzniká radiální kulový sférolit [1,9].

Zárodek, který vznikne při neizotermní krystalizaci, upřednostňuje růst lamel ve směru své délky. Tento růst je provázen větvením, což vede k vytvoření snopce. Snopce dále roste a rozšiřuje se, dokud nedojde k jeho uzavření. Poté růst pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Výsledkem je sférolit s chomáčkovitou strukturou, který se označuje jako dendritický sférolit [1,9].

1.4.3 Nukleační činidla

Nukleační činidla jsou běžně používaná aditiva pro izotaktický polypropylen (iPP), která zlepšují zpracovatelnost, mechanické vlastnosti a optické kvality materiálu. Tato činidla vytvářejí velké množství nukleačních center, což podporuje růst menších sférolitů. Díky tomu se výrazně zlepšují optické vlastnosti, například průhlednost. Nukleační činidla také posouvají teplotu krystalizace (T_c) na vyšší hodnoty, což umožňuje rychlejší vytahování

výrobků z forem při vyšších teplotách, čímž se urychluje zpracovatelský proces. Krystalizace v jejich přítomnosti je rovnoměrnější a výsledná krystalinita materiálu je vyšší. Mechanické vlastnosti nukleovaných materiálů se zlepšují – například pevnost v tahu, tuhost a modul pružnosti v ohybu jsou vyšší. Na druhou stranu však může dojít k mírnému snížení rázové houževnatosti [5,7,11,12].

α -nukleační činidla

α -nukleační činidla jsou látky, které podporují krystalizaci izotaktického polypropylenu (iPP) za vzniku krystalické α -modifikace. Podle fyzikálních vlastností je lze rozdělit do dvou hlavních skupin. První skupinu tvoří klasické částicové systémy, které fungují na bázi disperzního mechanismu. U těchto systémů hraje klíčovou roli velikost částic a rozdíl polarit mezi částicemi a polymerem iPP. Mezi běžná částicová α -nukleační činidla patří anorganické látky, jako je mastek, slída nebo oxid křemičitý. Kromě nich se používají i organické sloučeniny, například organické benzoáty, organofosfáty a polymerní nukleační činidla. Tato činidla pomáhají optimalizovat proces krystalizace a vlastnosti výsledného materiálu [11,13,14].

Druhou skupinu tvoří rozpustné systémy, které se při zahřívání postupně rozpouštějí a při rekystalizaci určují stupeň disperze. Klíčovým faktorem pro tuto skupinu je rozpustnost, která závisí na rozdílu polarit, a také výsledný tvar vytvořeného krystalu [11,13,14].

β -nukleační činidla

β -fáze je termodynamicky metastabilní a za běžných podmínek zpracování obtížně dosažitelná. Mezi efektivní metody jejího získání patří krystalizace v teplotním gradientu, krystalizace ve smykovém poli, protahování taveniny během krystalizace nebo použití specifické nukleace, kterou lze dosáhnout přidavkem heterogenního nukleačního činidla [11,15].

Vysoká přítomnost β -fáze má důležitý vliv na vlastnosti materiálu. Například lepší odolnost vůči fotodegradaci, vyšší rázová houževnatost, nižší mez kluzu, vyšší prodloužení při přetržení [6].

Jako nejčastější beta nukleační činidla se používají:

- Kalcium pimelát
- Chinakridon (Pernament Red E3B)
- N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid (NJ Star NU100)

Různá nukleační činidla vykazují různou účinnost, která je do značné míry ovlivněna i použitým množstvím. Kalcium pimelát se vyznačuje vysokou účinností již při minimální koncentraci 10 až 50 ppm, přičemž dosahuje téměř 100% podílu β -fáze. Naproti tomu NJ Star NU100 není zcela selektivní a vždy vede ke vzniku určitého množství α -fáze. Optimální koncentrace tohoto nukleačního činidla byla stanovena na 0,03 hmotnostních %, avšak její účinnost se odvíjí i od konkrétních podmínek zpracování. Je třeba také poznamenat, že β -krystalizace je omezena v kopolymerech propylenu s etylenem [11,13,16,17].

1.4.4 Růst krystalů

Růst krystalických útvarů – probíhá však tak, že poloměr sferolitů roste lineárně s časem. Rychlost růstu – je určována sekundární nukleací na rostoucím povrchu sferolitu a není spojena s difuzí na rozhraní krystal – tavenina (na rozdíl od krystalizace z roztoků) [1].

Růst krystalických útvarů obecněji dělíme z geometrického hlediska na:

- jednosměrný (fibrilární)
- dvousměrný (plošný)
- trojsměrný (sferolitický)

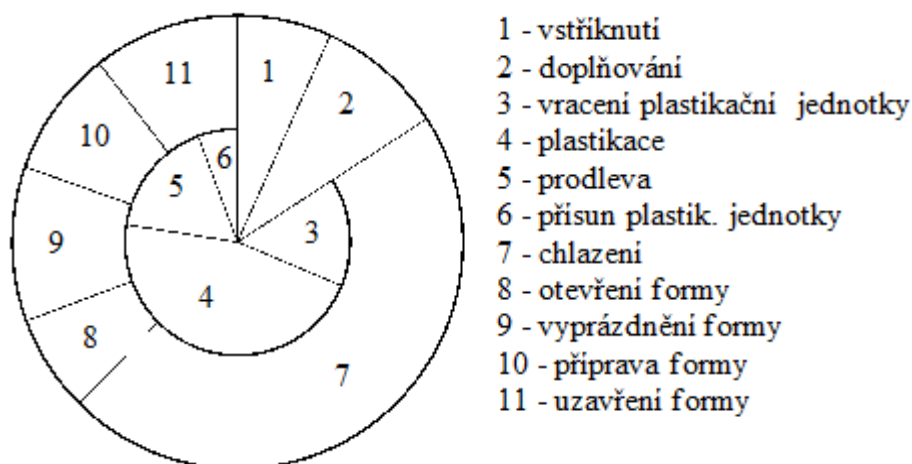
2 ZPRACOVÁNÍ PLASTŮ

Ke zpracování plastů se používá řada technologií. Použitelnost způsobu zpracování plastů je závislá jednak na technologických vlastnostech zpracovávaného plastu, jednak na tvaru a funkci výrobku, kterou má během své životnosti plnit. Podle vztahu mezi plastem vstupujícím do procesu a výsledkem tohoto procesu lze technologie rozdělit do následujících skupin:

- Tváření technologie – zahrnují technologie, při kterých se tvar výchozího materiálu mění zásadním způsobem, tzn. že dochází ke značnému přemísťování částic materiálu. Tváření probíhá za působení teploty a tlaku nebo obou vlivů současně. Patří sem vstřikování, vytlačování, lisování, válcování, ale i odlévání, laminování, vypěňování apod [18].
- Tvarovací technologie – zahrnují technologie, u kterých se vychází z polotovaru a hmota mění tvar bez velkého přemísťování částic. Může se uplatňovat vliv zvýšené teploty i tlaku, ale také nemusí. Patří sem tvarování desek, výroba dutých těles, ohýbání trubek, obrábění plastů, spojování a spékání plastů [18].
- Doplňkové technologie – slouží k úpravě vlastností hmoty před zpracováním (míchání a hnětení, sušení, granulace, předehřev atd.) anebo naopak k úpravě finálních výrobků (potiskování, natírání atd.) a také recyklace [18].

2.1 Vstřikování

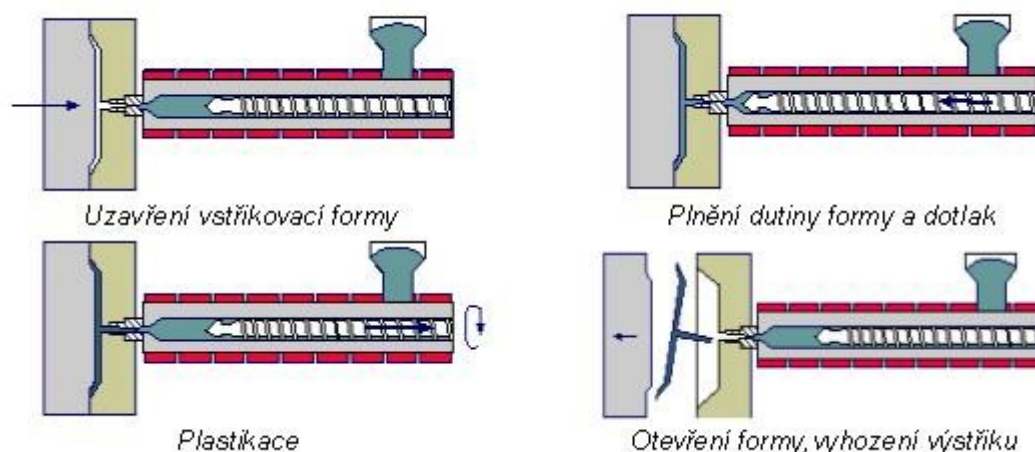
Vstřikování je cyklický proces tváření plastů v plastickém nebo tekutém stavu. Dávka tvářecí hmoty se nejdříve připraví v plastikační jednotce vstřikovacího stroje. Hmota se následně vstřikuje přes trysku do uzavřené většinou chlazené formy, kde dochází ke stabilizaci tvaru a struktury produktu. Výhody této technologie jsou: krátký čas výrobního cyklu, vysoká přesnost produktu, vysoká automatizace, vytváření složitých produktů. Vstřikování je jedna z nejrozšířenějších zpracovatelských technologií plastů. Vstřikovat lze termoplasty, reaktoplasty i elastomery. Termoplastické materiály se nejčastěji zpracovávají ve formě granulátu, reaktoplasty a kaučuky ve formě prášku či granulátu [18].



Obrázek 5: vstříkovací cyklus [18]

2.1.1 Vstříkovací cyklus

- a) Ohřev a plastifikace tvářecí hmoty – tvářecí hmota je dávkována přes násypku do plastifikační komory, kde dochází ke změně granulátu na taveninu. Zdrojem tepla jsou topné elementy na povrchu plastifikační komory a tření tvářecí hmoty mezi stěnou komory a šnekem.
- b) Vstříkování do uzavřené formy – přijetí plastifikační jednotky v axiálním směru k formě. Samotné vstříknutí taveniny do formy přes trysku a rozvodové kanálky pomocí vstříkovacího šneku.
- c) Dotlak – vlivem ochlazování taveniny od stěn formy dochází k jejímu smršťování. Dotlakem je tento úbytek objemu kompenzován.
- d) Chlazení – ochlazením dochází ke ztuhnutí taveniny ve formě, a tedy stabilizaci tvaru a struktury. Doba chlazení bývá co nejkratší, ale dostatečně dlouhá, aby došlo k takovému ztuhnutí, kdy se nepoškodí produkt při odformování.
- e) Odformování – při otevření formy dojde k vyjetí vyhazovačů, a tedy vyjmutí produktu z formy [18].



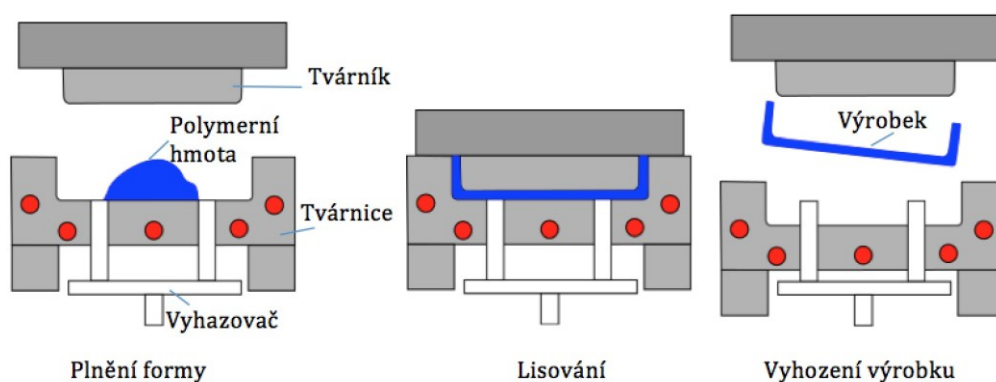
Obrázek 6: cyklus vstřikování [18]

2.2 Lisování

Lisování je cyklický nebo kontinuální způsob zpracování tvářecích hmot, kdy pomocí působením tlaku a teploty po určitou dobu dochází k vytvoření produktu – výlisku. Výhodou této technologie je jednoduchost.

2.2.1 Lisovací cyklus

- Příprava tvářecí hmoty – nejčastěji ve formě prášku, granulátu, tabletách. Je nutné mít požadující přebytek, aby materiál naplnil celou formu
- Vlastní proces lisování – dochází k uzavření rozehráté formy a v případě termoplastů k roztavení a vyplnění formy taveninou
- Chlazení – v případě termoplastů je zapotřebí taveninu ve formě zchlazit tak, aby došlo ke ztuhnutí a fixaci tvaru a struktury.
- Vyjmutí výlisku z formy a následné dokončovací úpravy – odstranění přetoků a podobně.



Obrázek 7: cyklus lisování [19]

2.3 Vytlačování

Vytlačování je kontinuální způsob zpracování tvářecích hmot v plastickém stavu. Hmota v plastickém tvaru je vytlačována přes profilovací zařízení z vytlačovací komory. Výhody této technologie jsou vysoká produktivita, rozsáhlá automatizace, vytváření jednoduchých i složitých profilů, více vrstvé produkty. Vytlačování je jedna z nejznámějších a nejrozšířenějších technologií pro zpracování termoplastů i kaučukových směsí. Vytlačovací stroje se řadí do linek, kde dochází k samotnému vytlačování, kalibraci, dezénování, chlazení, dělení, popisování, děrování. Vytlačovací linky jsou komplikované, ale jde je přizpůsobit požadovanému produktu [18].

3 PLNIVA

Plniva jsou látky organického nebo anorganického původu, které se do polymerů přidávají ve formě jemného prášku, malých částic (např. kuliček) nebo vláken různé délky. Podle jejich vlivu na mechanické vlastnosti polymeru se dělí na vyztužující a nevyztužující. Vyztužující plniva se používají především pro zlepšení mechanických vlastností jako je pevnost v tahu, modul pružnosti [19]. Nejběžnější vyztužující plniva jsou skleněná, uhlíková, aramidová vlákna. Nevyztužující plniva se především používají pro snížení ceny výrobku, a tedy nahrazením drahého polymeru v objemu výrobku. Mezi běžné plniva patří mastek, či uhličitán vápenatý [5, 19].

3.1 Skleněná vlákna

Jejich hlavní předností je vztah mezi jejich nízkou cenou, vysokou pevností v tahu a vysokou chemickou odolností a izolačními vlastnostmi. Nevýhodou je nízký modul v tahu, relativně vysoká měrná hmotnost, citlivost na otěr při manipulaci, malá odolnost proti únavě a vysoká tvrdost [20].

E-sklo a S-sklo jsou typy vláken, které se nejběžněji používají v průmyslu jako vyztužující vlákna. E-skleněná vlákna mají nejnižší cenu ze všech komerčně dostupných vyztužujících skleněných vláken, což je důvod pro jejich široké použití v průmyslu. S-sklo, původně vyvinuté pro součásti letadel, má nejvyšší pevnost v tahu ze všech používaných skleněných vláken. Rozdíl ve složení a vyšší výrobní náklady jej však činí dražší než E-sklo [20].

3.2 Mastek a talek

Mastek i talek jsou z chemického složení stejné materiály s chemickým vzorcem $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, rozdíl mezi nimi je v krystalické struktuře, zatímco talek je rozemletý na zrnka, mastek má šupinatou strukturu [5].

Talek je relativně měkký a kluzký, je jedním z nejběžnějších plniv pro polypropylen. Zvyšuje krystalizaci, chemickou i teplotní odolnost polymeru, rozměrovou stabilitu. Polypropylen plněný talkem se nejčastěji používá v automobilovém průmyslu. Často je modifikován přísadami pro zvýšení jeho rázové houževnatosti za snížených teplot [19,21].

Účinek talku je podobný jako u CaCO_3 . Ve srovnání s ním však mastek více zvyšuje modul pružnosti v ohybu, ale zároveň výrazněji snižuje rázovou houževnatost [5].

V nízkých koncentracích (méně než 3 % hmotnostní) působí talek jako nukleační činidlo, snižuje velikost sférolitů a zkracuje dobu zpracování. Při vyšším zatížení (10-40 hmotnostních %) působí jako výztužné plnivo, zvyšuje modul pevnosti v tahu a tuhost, ale snižuje deformaci při přetržení a rázovou pevnost [21].

3.3 Uhličitan vápenatý

Z plniv na minerální bázi je nejpoužívanější mletý uhličitan vápenatý (CaCO_3) kvůli jeho četným výhodám, jako je např. široce dostupné, levné na výrobu, netoxické, různě se vyskytující formy uhličitanu vápenatého, jako je vápenec, mramor nebo křída. Hlavním cílem jeho přidávání do polymerů je nahrazení části objemu polymeru tímto plnivem pro snížení ceny materiálu. CaCO_3 zlepšuje určité mechanické a tepelné vlastnosti výsledného polymerního kompozitu, jako je zvýšená tepelná odolnost, odolnost proti nárazu [22].

3.4 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna jsou široce používána jako vyztužující vlákna v kompozitech s polymerovou matricí, vzhledem k jejich dobrým mechanickým, tepelným a elektrickým vlastnostem. Například ve srovnání se skleněnými vlákny uhlíková vlákna naznačují vyšší pevnost, nižší hustotu, vynikající tepelnou a elektrickou vodivost, ale mnohem vyšší náklady. Nicméně, bez povrchové úpravy mají uhlíková vlákna špatné interakce s většinou polymerů, proto se musí povrchově upravovat například oxidací v plynné fázi, elektrochemickou oxidací a podobně. Uhlíková vlákna se často používají v automobilovém průmyslu [23].

3.5 Oxid křemičitý

Oxid křemičitý (SiO_2), označovaný jako silika, je běžně využívané plnivo v polymerních materiálech. Vyznačuje se vysokou tuhostí a nízkou tepelnou roztažností, což přispívá ke zlepšení mechanických vlastností polymerů. Jeho částice však mají omezenou mísitelnost, což snižuje jeho účinnost jako plniva [24,25].

3.5.1 Syntéza a získávání čistého oxidu křemičitého

O nanočástice oxidu křemičitého je velký zájem pro aplikace, jako je katalýza, léčiva a pigmenty. Amorfni nanočástice SiO_2 se používají k výrobě elektronických substrátů, tenkovrstvých substrátů, elektrických izolátorů, tepelných izolátorů a senzorů vlhkosti.

Částice oxidu křemičitého hrají v každém z těchto produktů jinou roli. Kvalita některých z těchto produktů je vysoce závislá na velikosti a distribuci velikosti částic oxidu křemičitého. Je nezbytné mít částice oxidu křemičitého s úzkou distribucí velikosti a vysokou čistotou, protože high-tech průmysl, jako je biotechnologie a fotonika, poskytuje obrovskou poptávku po takových materiálech [24,26].

Mezi nejběžnější metody syntézy oxidu křemičitého patří srážení a pyrogenese.

Srážení oxidu křemičitého – Tato metoda využívá reakci křemičitanu sodného (vodního skla) s kyselinou sírovou. Proces probíhá v roztoku, kde řízené pH ovlivňuje velikost a strukturu vzniklých částic. Po srážení se materiál suší [25,28].

Pyrogenní oxid křemičitý – Pyrogenní oxid křemičitý se vyrábí procesem probíhajícím v plynné fázi, kde se chlorid křemičitý rozkládá za vysokých teplot. Tato reakce probíhá v plameni při teplotě přesahující 1000 °C. Vzniklý pevný produkt je následně oddělen pomocí filtračních systémů nebo cyklonového odlučovače. Po syntéze může obsahovat zbytky chlorovodíku, které se obvykle odstraňují průchodem horkého a vlhkého vzduchu [25,28].

3.5.2 Úprava povrchu oxidu křemičitého

Aby bylo dosaženo lepší kompatibility mezi silikou a polymerem, často se provádí chemická modifikace povrchu. Tato úprava zlepšuje rozptyl částic v polymerní matrici a umožňuje silnější vazbu mezi oběma složkami. Jednou z nejčastějších metod je silanizace, při níž se na povrch siliky vážou organosilany. V roztoku rozpouštědla a vody probíhá nejprve hydrolyza silanu, poté jeho vazba na siliku a následné sušení, během něhož se vytváří pevné kovalentní vazby. Tato metoda je efektivní zejména při velkovýrobě polymerních kompozitů [29,30]. Jednou z nejúčinnějších metod pro modifikaci povrchu siliky je použití organosilanů. Organosilany jsou sloučeniny, které umožňují vytvoření vazby mezi organickým polymerem a anorganickými nanočásticemi. Obecný vzorec organosilanů je $(\text{Si}(\text{OR})_3\text{R}')$, přičemž část $\text{Si}(\text{OR})_3$ molekuly reaguje s anorganickým plnivem a skupina R' představuje organofunkční část, která reaguje s polymerem. Mezi běžně používané organosilany patří vinyltriethoxysilan (VTS), 3-aminopropyltrimethoxysilan (APTS), 3-mercaptopropyltriethoxysilan (McPTS) a chloropropyltriethoxysilan (CPTS).

Silanizace povrchu siliky může probíhat v nevodném nebo vodném prostředí. Nevodné prostředí je preferováno pro použití APTS, protože obsahuje aminoskupinu, která je

náchylná k nekontrolovatelné hydrolýze a polykondenzaci při přítomnosti vody v reakčním systému. V případě APTS se doporučuje použití organických rozpouštědel, což umožňuje lepší kontrolu nad průběhem reakce. V tomto typu reakčního prostředí je silan na siliku navázán přímou polykondenzační reakcí [25].

Alternativně lze použít vodné prostředí, které je vhodné pro větší produkci. V tomto případě probíhá nejprve hydrolýza organosilanů a následná polykondenzace, při které se organosilan váže na povrch siliky. Reakce organosilanů ve vodném prostředí se skládá ze čtyř hlavních kroků. Prvním je hydrolýza organosilanu, během níž dochází k hydrolýze všech tří hydrolyzovatelných skupin (označených jako R ve vzorci). Následně vznikají oligomery s uvolněním vody. Ve třetím kroku se vytvářejí vodíkové můstky mezi –OH skupinami oligomeru a substrátem. V posledním kroku, při sušení, dochází k uvolnění vody a vytvoření kovalentní vazby mezi organosilanem a substrátem [25].

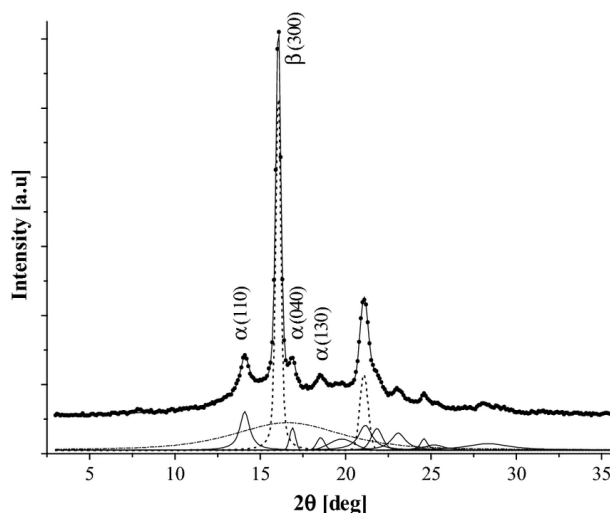
4 VYHODNOCOVACÍ METODY

4.1 Termogravimetrická analýza – TGA

Termogravimetrická analýza umožňuje detekovat procesy, při kterých dochází ke změně hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase s předem zvolenou atmosférou. Hlavním úkolem TGA je charakterizovat materiály s ohledem na jejich složení. Pomocí této metody lze pozorovat procesy jako jsou například sublimace, depolymerace, oxidace/redukce, odpařování. TGA je vhodná pro studium polymerů, léčiv, potravin a dalších materiálů [31].

4.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce – WAXS

Tato metoda je založena na využití monochromatického rentgenového záření. Umožňuje charakterizovat krystalickou strukturu, určit stupeň krystalinity a analyzovat morfologii zkoumaného polymerního materiálu. Přístroj využívá rentgenový paprsek, který se láme pod difrakčním úhlem $2\theta > 5^\circ$, což umožňuje studium struktur o velikosti v rozsahu nanometrů. Metoda WAXS využívá rozdílného chování elektronů v amorfni a krystalické struktuře při vystavení rentgenovému záření. Při dopadu rentgenového paprsku dochází k interakci s elektrony materiálu, které následně začnou kmitat se stejnou frekvencí jako paprsek. Výsledkem této analýzy je difraktogram. Amorfni oblasti polymeru se na obraze projevují velmi širokým a neostrým píkem, zatímco krystalické oblasti vytvářejí ostré a zřetelné píky [27,32].

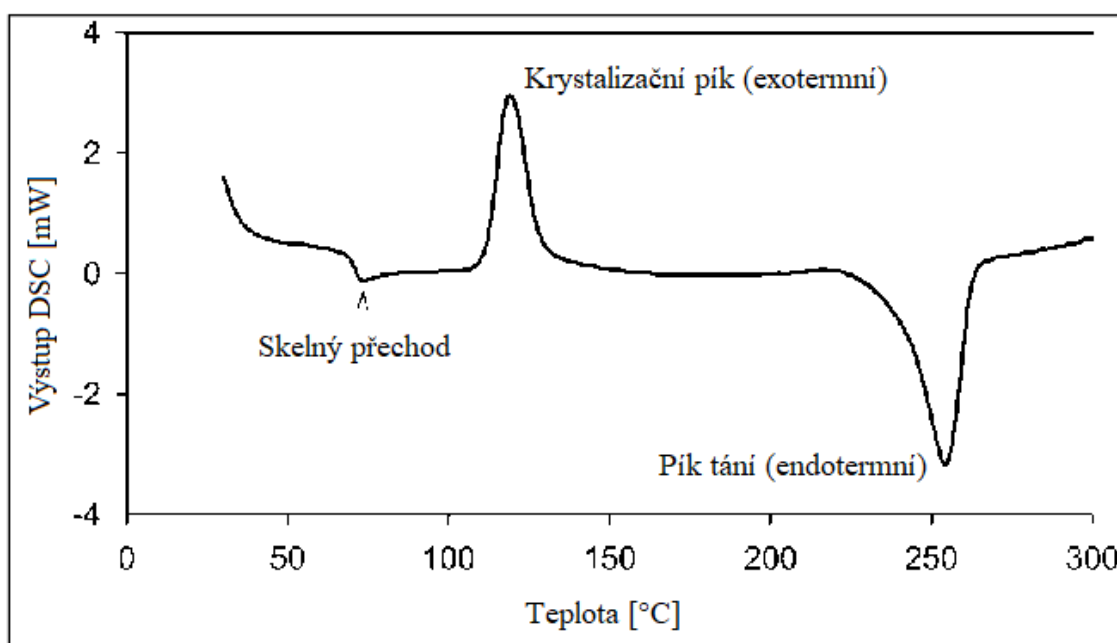


Obrázek 8: záznam iPP z metody WAXS [39]

4.3 Diferenciální snímací kalorimetrie – DSC

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, při které se sledovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu anebo chlazení, a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se používá pro získání charakteristických teplot jako jsou teplota tání a skelného přechodu, nebo specifického tepla tání, krystalinity, kontrola vyžhání nebo vytvrzení.

Podle předem nadefinovaného teplotního režimu se sleduje tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem (obvykle vzduch), které umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřicí komory [33].

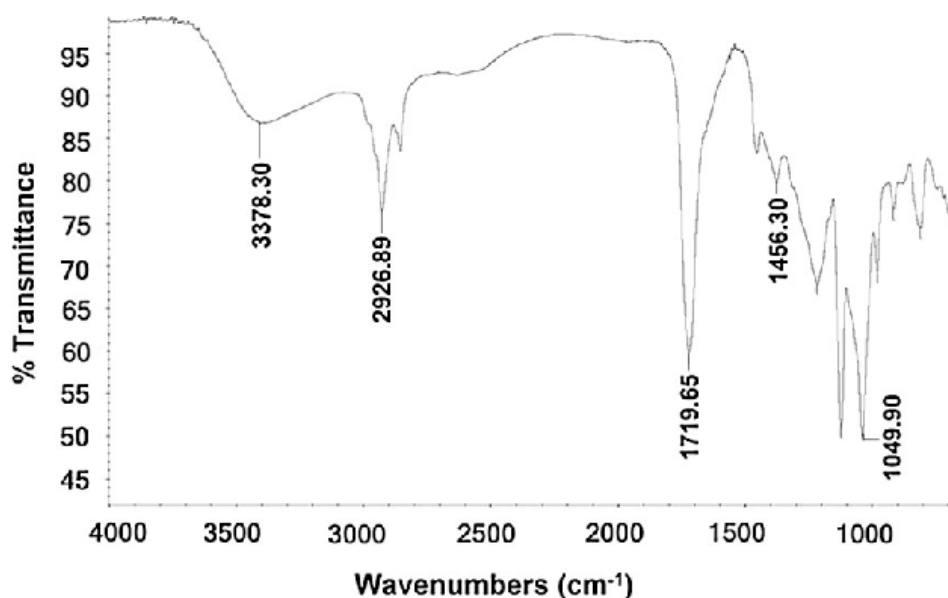


Obrázek 9: záznam z DSC [37]

4.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací – FTIR

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm^{-1}), střední (4000 - 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [34].



Obrázek 10: záznam z FTIR [38]

II PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

V této části práce jsou prezentovány a diskutovány výsledky získané charakterizací kompozitních materiálů na bázi polypropylenu (PP) s přídavkem modifikovaného oxidu křemičitého (SiO_2). Oxid křemičitý byl upraven pomocí různých organosilanů lišících se strukturou organické skupiny (Metyltriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan), a to ve dvou koncentracích (0,2 a 1 hm.%). Cílem bylo posoudit vliv povrchové úpravy plniva a jeho koncentrace na strukturu, tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti výsledného kompozitu.

Charakterizace probíhala pomocí několika analytických metod. Termogravimetrická analýza (TGA) poskytla informace o tepelně-oxidační stabilitě materiálů. Strukturní analýza byla provedena pomocí Fourierovy transformace infračervené spektroskopie (FTIR), která ověřila chemickou vazbu mezi modifikovaným SiO_2 a polymerní matricí. Pomocí širokoúhlého rentgenového rozptylu (WAXS) byla analyzována krystalinita a polymorfie polypropylenu. Na závěr byly pomocí mechanických zkoušek (tahová zkouška a vrubová houževnatost) posouzeny změny v tuhosti, dloužení, pevnosti a houževnatosti jednotlivých kompozitů.

Komplexní porovnání výsledků umožňuje lépe porozumět vztahu mezi strukturou, morfologií a mechanickými vlastnostmi kompozitních materiálů s modifikovaným plnivem.

6 SYNTÉZA OXIDU KŘEMIČITÉHO

Do kulaté baňky byla připravena směs etanolu o objemu 50 ml a vodného roztoku NH_3 o objemu 3 ml. Následovalo upravení pH na 4,5 pomocí kyseliny octové. Tato směs byla míchána po dobu 30 minut při zvýšené teplotě 50 °C. Po uplynutí této doby bylo přidáno po kapkách 3 ml tetraetoxysilanu ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Směs se nechala míchat po dobu 24 h. Následovalo odstředění pevného podílu vysráženého oxidu křemičitého od kapalné fáze a neutralizace etanolem. V posledním kroku byl oxid křemičitý vysušen v sušárně na konstantní hmotnost [41] .



Obrázek 11: vysušený oxid křemičitý

7 MODIFIKACE OXIDU KŘEMIČITÉHO ORGANOSILANY

Cílem modifikace bylo chemicky upravit povrch oxidu křemičitého (SiO_2) pomocí organosilanů, čímž se mění jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je hydrofobicita. Proces probíhal v několika krocích.

7.1 Příprava reakční směsi

Nejprve byla připravena reakční směs obsahující rozpouštědlo a amoniak jako katalyzátor a kyselinu.

- 100 ml etanolu (EtOH) – slouží jako rozpouštědlo pro reakci, umožňuje rovnoměrnou disperzi organosilanu.
- 3 ml amoniaku (NH_3)
- Kyselina octová (CH_3COOH) – upravuje pH na 4,5, což je optimální pro hydrolyzu silanů.

Směs byla zahřáta na $55\text{ }^\circ\text{C}$ a promíchána, aby se dosáhlo rovnoměrného rozpuštění složek.

7.2 Přidání organosilanu

Vždy byl použit jeden ze 4 organosilanů – Methyltriethoxysilan (Metyl), Propyltriethoxysilan (Pteo), Octyltriethoxysilan (Octeo), Octadecyltriethoxysilan (Octadecyl). U každého z těchto organosilanů se liší jejich délka uhlovodíkového řetězce. Do reakční směsi přidán takový objem organosilanu, aby byla zachována stejná molární koncentrace.

Tabulka 1: množství organosilanu na SiO_2

	m [g]
oxid křemičitý	1
	V [ml]
methyltriethoxysilan	0,2
propyltriethoxysilan	0,23
octyltriethoxysilan	0,32
octadecyltriethoxysilan	0,48

7.3 Přidání vysušeného oxidu křemičitého

Do reakční směsi byl následně přidán suchý SiO_2 , což umožnilo reakci mezi hydroxylovými skupinami na povrchu SiO_2 a vzniklými silanovými skupinami $-\text{Si}(\text{OH})_3$ z hydrolyzovaného

organosilanu. Celá směs byla míchána po dobu 3 hodin při 55 °C, aby došlo k rovnoměrnému pokrytí povrchu částic.



Obrázek 12: reakční směs

7.4 Odstředění, neutralizace pH a vysušení na konstantní hmotnost

Po ukončení reakce bylo nutné odstranit přebytečné nezreagované látky a výtěžek zneutralizovat. Směs byla odstředěna, čímž se oddělily modifikované částice SiO_2 od kapalné fáze. Pro neutralizaci zbytkové kyselosti byl produkt propláchnut etanolem. Produkt byl vysušen na konstantní hmotnost v sušárně. Tento krok je důležitý pro stabilizaci materiálu a jeho následnou analýzu.

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky byly připraveny metodou vstřikování na stroji Babyplast 6/12 za podmínek, které jsou v tabulce 3, přičemž jako výchozí materiál byl použit polypropylen Borclean HC300BF (PP) s přísadou SiO_2 modifikovaného organosilany. Tato modifikace byla provedena s cílem zlepšení kompatibility oxidu křemičitého s polymerní matricí a optimalizace mechanických vlastností finálního materiálu. Vzhledem k omezenému množství zmodifikovaného oxidu křemičitého jsme místo klasického vstřikovacího stroje využili menší zařízení typu Babyplast, které umožňuje zpracování menších objemů materiálu.

Vstřikované vzorky obsahovaly dvě různé koncentrace plniva. Konkrétně bylo použito 0,2 a 1 hm% SiO_2 v PP. Pro přehlednost byla zavedena nomenklatura (viz Tabulka 2), která se po celou dobu testování používala pro zjednodušení popisu směsí.

Tabulka 2: nomenklatura

název organosilanu	zkratka organosilanu	polymer	koncentrace SiO_2 v PP [hm.%]	zkratka směsi
metyltriethoxysilan	C1	PP	0,2 a 1	Metyl
propyltriethoxysilan	C3	PP	0,2 a 1	Pteo
octyltriethoxysilan	C8	PP	0,2 a 1	Octeo
octadecyltriethoxysilan	C18	PP	0,2 a 1	Octadecyl

Vstřikování probíhalo za standardních podmínek odpovídajících zpracování PP (viz Tabulka 3), s důrazem na homogenní rozmístění oxidu křemičitého v polymerní matrici. Po vstřikování byly vzorky podrobeny dalším analýzám k vyhodnocení jejich vlastností.

Tabulka 3: parametry vstřikování

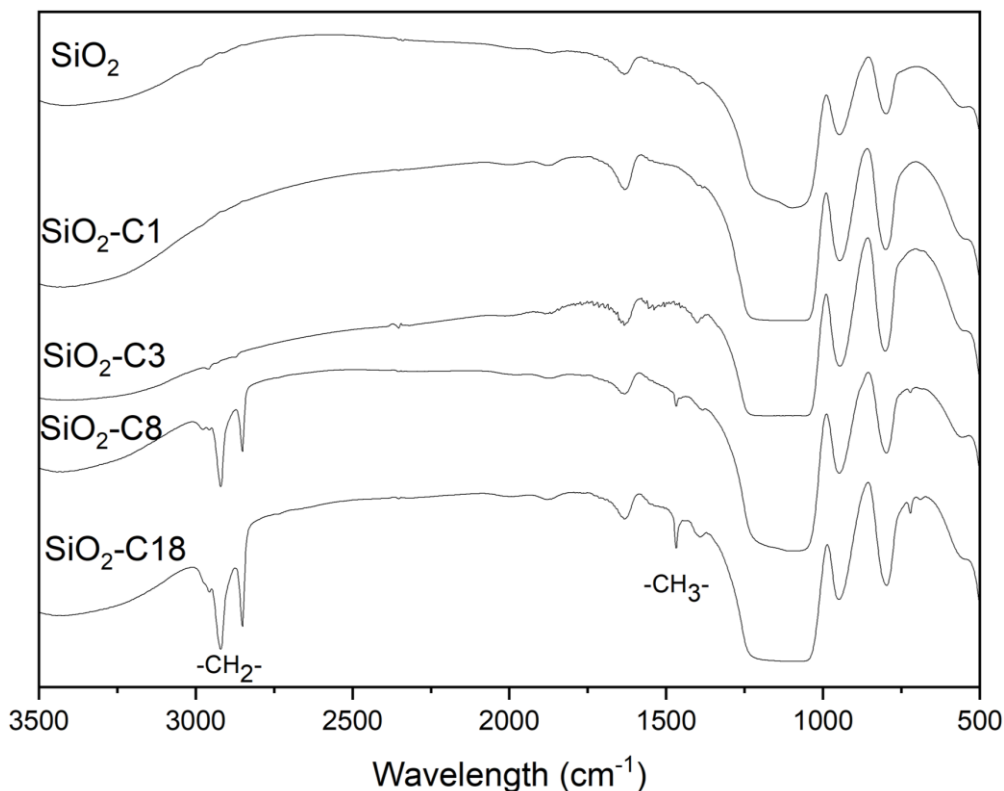
	hodnota	jednotka
teplota vstupního pásma	220	°C
teplota přechodového pásma	220	°C
teplota výstupního pásma	220	°C
velikost vstřiku	37	mm
čas chlazení	17	s
vstřik	400	Bar
dotlak	300	Bar

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 FTIR

Měření SiO_2 bylo provedeno na lisovaných tabletách ve směsi s KBr v poměru 1:100. Měření bylo provedeno na stroji Bruker Alpha II, každý vzorek byl skenován 32krát.

Obrázek č. 13 představuje infračervené (FTIR) spektrum vzorků na bázi oxidu křemičitého (SiO_2) modifikovaného organosilany s různými délkami uhlíkového řetězce (C1, C3, C8, C18). Spektrum SiO_2 neobsahuje významné pásy v oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, což znamená, že na jeho povrchu nejsou žádné organické sloučeniny obsahující alkylové skupiny. Typické absorpční pásy pro Si-O-Si vibrační módy se nacházejí v oblasti $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ [36]. Ostatní spektra se podobají čistému SiO_2 , v případě SiO_2 -C1 nejsou patrné žádné rozdíly a v případě SiO_2 -C3 jdou vidět mírné změny. U delších řetězců C8 a C18 jsou vidět výrazné změny. V oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se objevují pásy odpovídající vibračním módům C-H vazeb: Asymetrická a symetrická valenční vibrace $-\text{CH}_2-$ (asi 2920 cm^{-1} a 2850 cm^{-1}). Přítomnost $-\text{CH}_3$ skupin ($\sim 2950\text{ cm}^{-1}$) u vzorku s C18. To potvrzuje navázání organických skupin na SiO_2 [36].



Obrázek 13: Výsledky FTIR

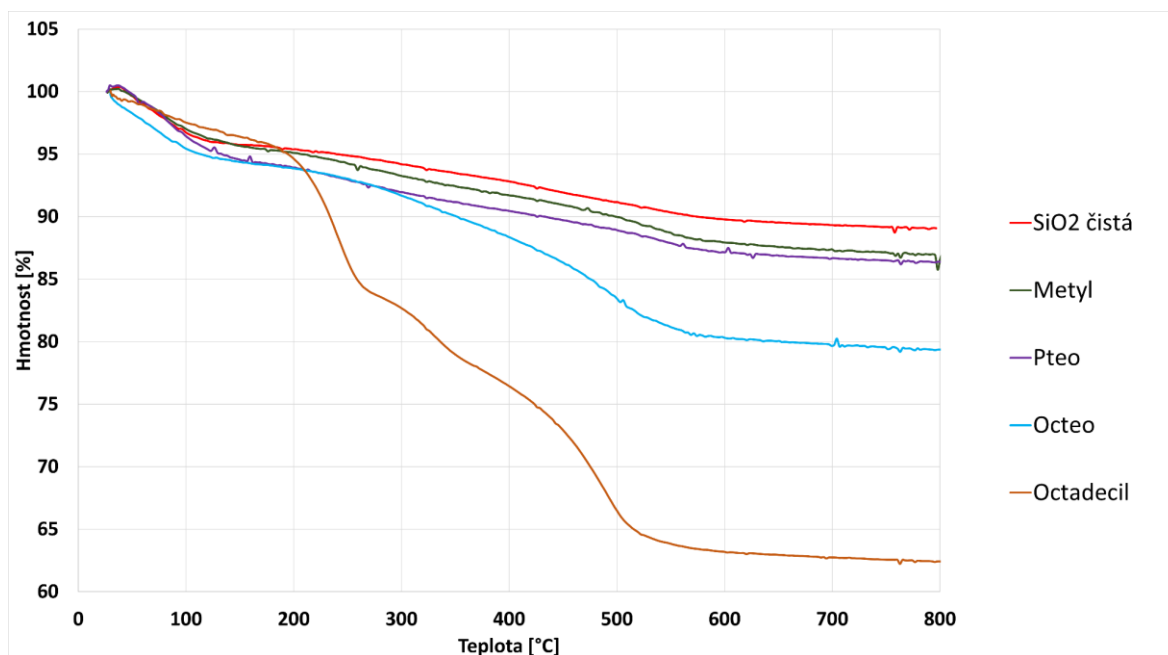
FTIR analýza potvrzuje úspěšnou modifikaci povrchu SiO_2 organosilany, zejména u vzorků s delšími uhlovodíkovými řetězci (C3, C8 a C18), což se projevuje charakteristickými absorpčními pásy v oblasti $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. U vzorku s krátkým uhlovodíkovým řetězcem C1 metoda FTIR nezaznamenala viditelné změny, pravděpodobně, kvůli tomu, že čím kratší je uhlovodíkový řetězec, tím jsou vidět menší propady v charakteristických absorpčních pásích.

9.2 TGA

Měření bylo provedeno na stroji NETZSCH STA 449 F1 při ohřevu 10 K/min z pokojové teploty do teploty $800\text{ }^\circ\text{C}$ v argonové atmosféře. Vzorky byly umístěny v korundových miskách.

Obrázek č. 14 představuje výsledky termogravimetrické analýzy (TGA) vzorků SiO_2 modifikovaného různými organosilany. Na ose x je teplota ($^\circ\text{C}$) a na ose y je hmotnost (%) vzorku v průběhu zahřívání.

Čistý oxid křemičitý je velmi stabilní a jeho hmotnost se během zahřívání téměř nemění. Malý úbytek hmotnosti při teplotě kolem 100 °C může být způsoben odpařením zbytkové vlhkosti. Vzorky Metyl a Pteo vykazují mírný úbytek hmotnosti mezi 200–500 °C, což odpovídá tepelnému rozkladu krátkých organických skupin. Pokles není dramatický, protože absolutní hmotnost organických složek je relativně nízký. Octeo má znatelnější úbytek hmotnosti než předchozí vzorky. Nejvýraznější pokles probíhá mezi 200–500 °C, což odpovídá postupnému rozkladu delších organických skupin. Po 500 °C je křivka poměrně stabilní, což znamená, že většina organického materiálu byla spálena. Vzorek Octadecil vykazuje největší úbytek hmotnosti, což naznačuje nejvyšší obsah organických látek, neboť molární hmotnost toho organosilanu je nejvyšší. Hlavní pokles hmotnosti se odehrává mezi 200–500 °C, kde dochází k rozkladu dlouhého uhlovodíkového řetězce (C18).



Obrázek 14: výsledky TGA

Čistý SiO₂ (červená křivka) je tepelně stabilní a ztrácí hmotnost pouze minimálně. Modifikované vzorky vykazují úbytek hmotnosti v rozmezí 200–500 °C, což odpovídá rozkladu organických skupin. Čím delší uhlovodíkový řetězec, tím větší úbytek hmotnosti.

TGA potvrzuje, že organosilany byly úspěšně navázány na povrch SiO₂. Rozdíly v poklesu hmotnosti ukazují, že čím delší je organický řetězec, tím více materiálu se rozkládá a odpařuje při vyšších teplotách. Výsledky TGA korelují s výsledky FTIR.

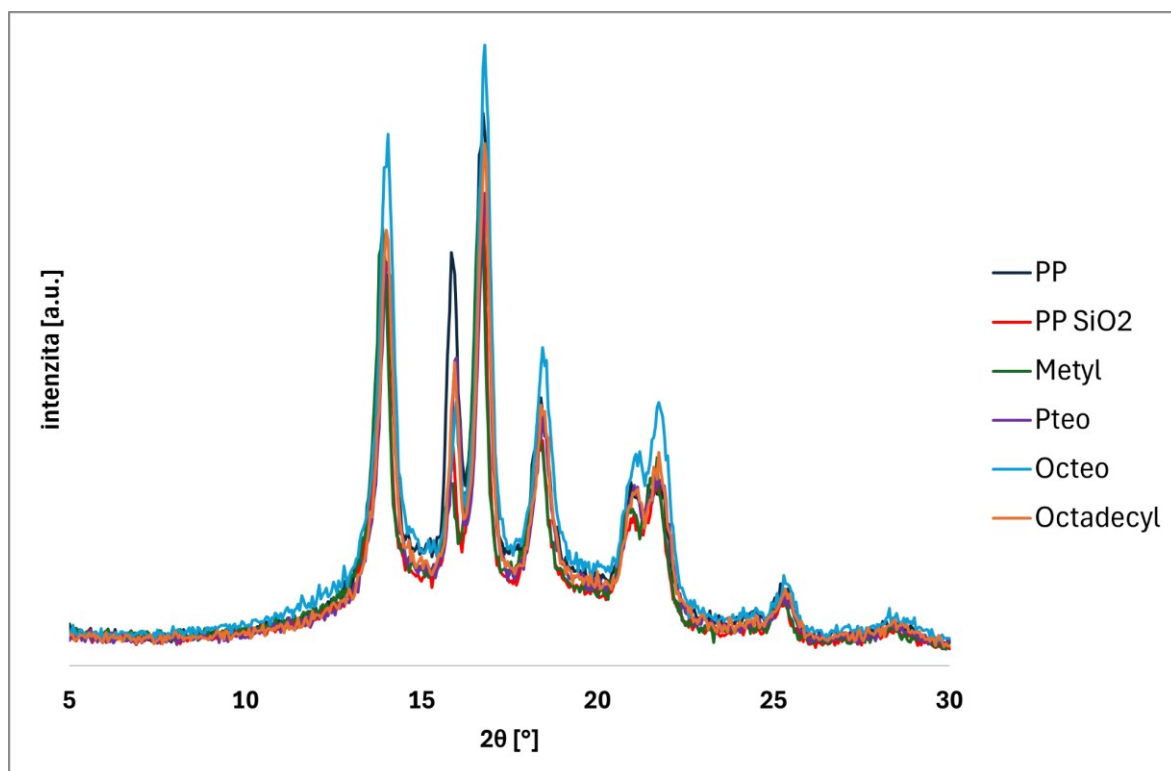
9.3 WAXS

Celková krystalinita a krystalinita β -fáze byla stanovena pomocí širokoúhlové rentgenové difrakce. Měření bylo provedeno na přístroji Anton Paar XRDynamic 500 s rentgenovou lampou Primax 3000. Nastavení bylo následovné: rozsah měření 2θ od 5° do 30° , krok $0,02^\circ$, geometrie Bragg-Brentano, divergační štěrba fixní, antiscatter štěrba optimalizovaná, měření ve statickém modu bez rotace. Samotné vyhodnocení bylo provedeno v softwaru XRDanalysis.

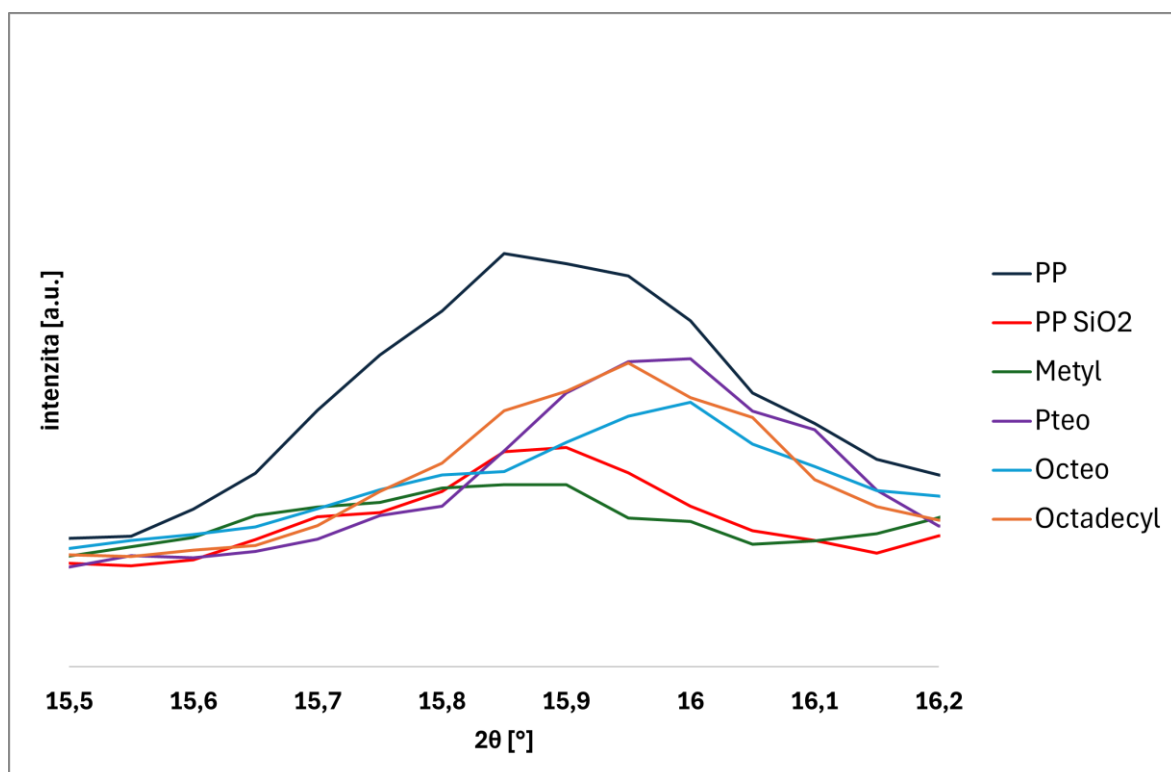
9.3.1 Vnitřní vrstva vzorků (core) – Koncentrace SiO_2 0,2 hm. %

Z grafu difrakčních křivek je patrné, že všechny vzorky vykazují typické difrakční píky krystalických fází polypropylenu. Čistý polypropylen (PP) vykazuje nejnižší celkový podíl krystalické fáze (47 %), avšak nejvyšší zastoupení β -fáze (19 %). Po přidavku SiO_2 dochází k výraznému nárůstu celkové krystalinity (61 %), ale současně k poklesu β -fáze (7 %). To naznačuje, že samotné částice SiO_2 podporují krystalizaci, avšak nepreferují tvorbu β -fáze.

Při použití organosilanů se celková krystalinita pohybovala v rozmezí 48–53 %, přičemž rozdíly mezi jednotlivými typy silanů naznačují, že jejich struktura ovlivňuje nejen celkovou krystalizaci, ale i tvorbu specifických fází. Například Pteo vykazuje poměrně vysoký podíl β -fáze (15 %), zatímco Metyl či Octeo mají nižší hodnoty β -fáze (7 %, resp. 8 %). Octadecyl zvyšuje β -fázi na 13 %, což může být spojeno s jeho delším alkylovým řetězcem, který může ovlivňovat průběh krystalizace. Celkově lze konstatovat, že ve srovnání s čistým PP přítomnost nemodifikovaného SiO_2 a SiO_2 modifikovaného nejkratším organosilanem Metyl brání vzniku β -fáze. To je včas částečně kompenzováno při využití částic s delšími alkylovými řetězci, kdy je pozorováno vznik většího podílu β -fáze.



Obrázek 16: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 0,2 hm. %

Obrázek 15: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 0,2 hm. %
detail

Tabulka 4: krystalinita vnitřní vrstvy vzorků koncentrace SiO_2 0,2 hm. %

vnitřní vrstva vzorků - koncentrace SiO_2 0,2 hm. %		
	celková krystalická fáze [%]	β - fáze [%]
PP	47	19
PP SiO_2	61	7
Metyl	53	7
Pteo	53	15
Octeo	51	8
Octadecyl	48	13

9.3.2 Vnější strana vzorků (skin) – Koncentrace SiO_2 0,2 hm. %

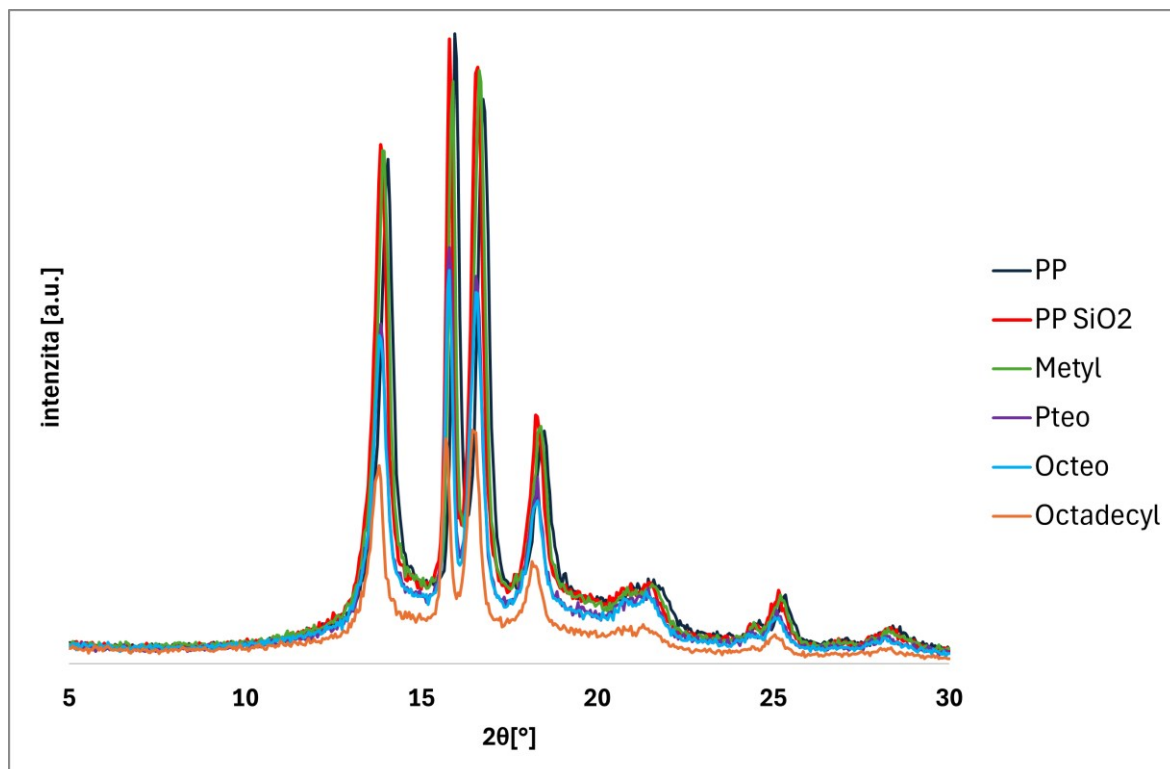
PP vykazuje celkovou krystalinitu 53 % a zároveň nejvyšší zastoupení β -fáze (22 %). To naznačuje, že samotný polymer bez aditiv má tendenci přirozeně vytvářet vyšší podíl β -fáze. To je nejspíš způsobeno rychlým ochlazením polymeru stěnou formy. Po přidavku SiO_2 dochází k poklesu celkové krystalinity na 49 %, což je opačný trend oproti vnitřní straně a rovněž dochází ke snížení obsahu β -fáze na 18 %. To může naznačovat, že SiO_2 částice sice působí jako nukleační centra, ale zároveň mírně potlačují tvorbu β -fáze ve prospěch stabilnější α -fáze.

Při použití různých organosilanů se celková krystalinita vzorků pohybovala v rozmezí 43–54 %, přičemž rozdíly v jejich chemické struktuře ovlivnily i zastoupení jednotlivých polymorfních forem. Metyl vedl k nejvyšší celkové krystalinitě (54 %) mezi modifikovanými vzorky a zároveň k vysokému podílu β -fáze (20 %), což může naznačovat efektivní interakci této skupiny s polymerní maticí. Vzorek s Pteo vykazuje naopak nejnižší celkovou krystalinitu (47 %), ale velmi vysoký podíl β -fáze (22 %), téměř srovnatelný s čistým PP, což značí selektivní podporu β -fáze při současném omezení celkové krystalizace.

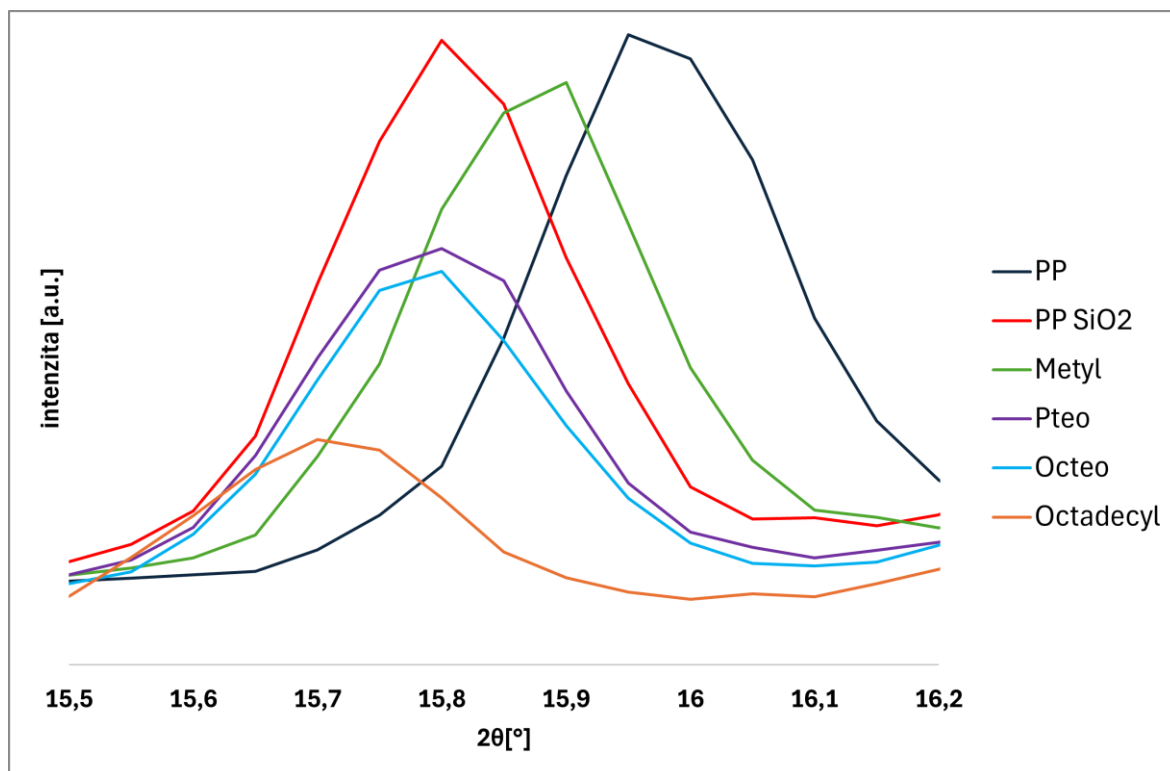
Podobné chování vykazuje také Octeo (47 % celková krystalinita, 17 % β -fáze), který rovněž podporuje β -fáze při zachování nižšího stupně krystalizace. U vzorku Octadecyl, byla naměřena nejnižší celková krystalinita ze všech vzorků (43 %), a zároveň nejnižší podíl β -fáze (16 %).

Celkově tedy výsledky ukazují, že jak přídavek SiO_2 , tak typ použitého silanu mají vliv na krystalizační chování polypropylenu. Zatímco některé modifikace zvyšují krystalinitu a zároveň podporují tvorbu β -fáze, jiné působí opačným efektem či podporují pouze jeden parametr. Nutno dodat, že rozdíly v hodnotách β -fáze nejsou tak značné jako v případech

vnitřní strany. To je nejspíš způsobeno tím, že vliv studené stěny při krystalizaci polypropylenu dominuje a ovlivnění krystalizace různými částicemi SiO_2 je tímto upozaděno.



Obrázek 17: výsledky WAXS vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm.%



Obrázek 18: výsledky WAXS vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm.% detail

Tabulka 5: krystalinita vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm. %

vnější strana vzorků - koncentrace SiO ₂ 0,2 hm. %		
	celková krystalická fáze [%]	β- fáze [%]
PP	53	22
PP SiO ₂	49	18
Metyl	54	20
Pteo	47	22
Octeo	47	17
Octadecyl	43	16

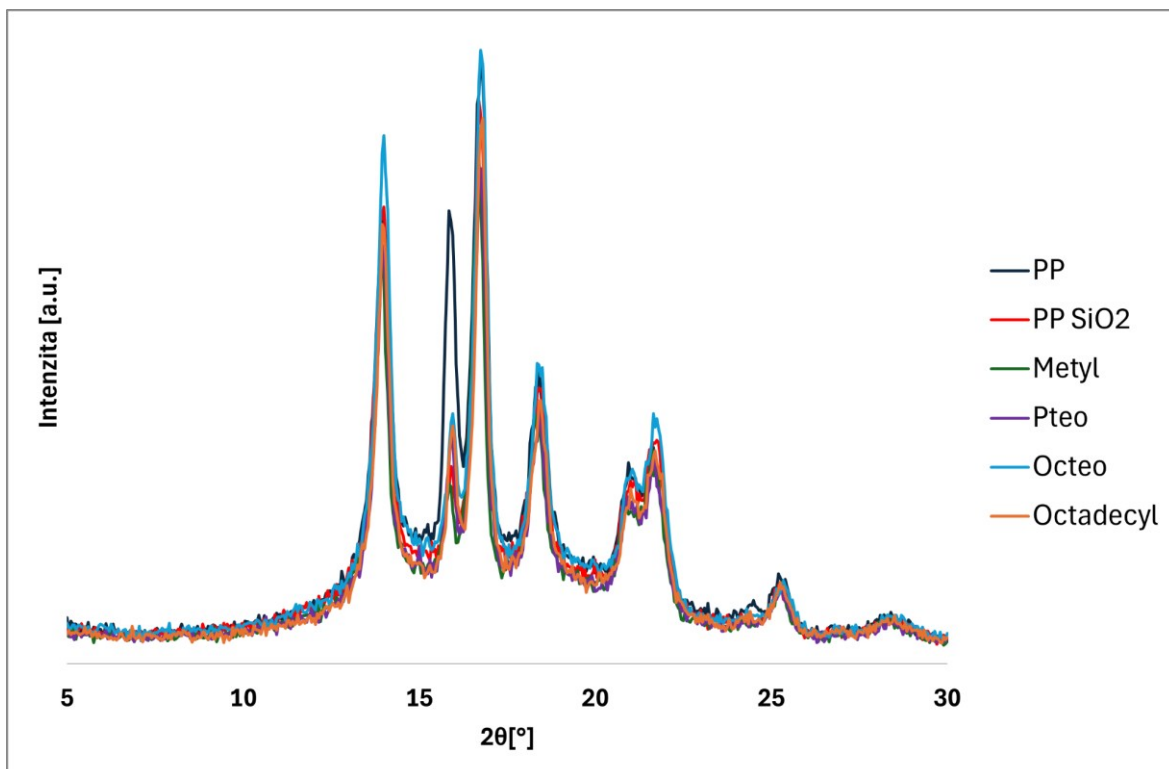
9.3.3 Vnitřní vrstva vzorku (core) – Koncentrace SiO₂ 1 hm. %

Z difrakčních křivek měřených uvnitř vzorků s koncentrací SiO₂ 1 hm. % je patrné, že všechny vzorky vykazují typické difrakční píky pro krystalické fáze polypropylenu. Difrakční maximum v oblasti $2\theta \approx 16,1^\circ$ odpovídá β-fázi, jejíž intenzita je v porovnání s měřením na povrchové straně výrazně nižší. To svědčí o nižším zastoupení této fáze v jádru, což může být způsobeno odlišnými podmínkami krystalizace během zpracování.

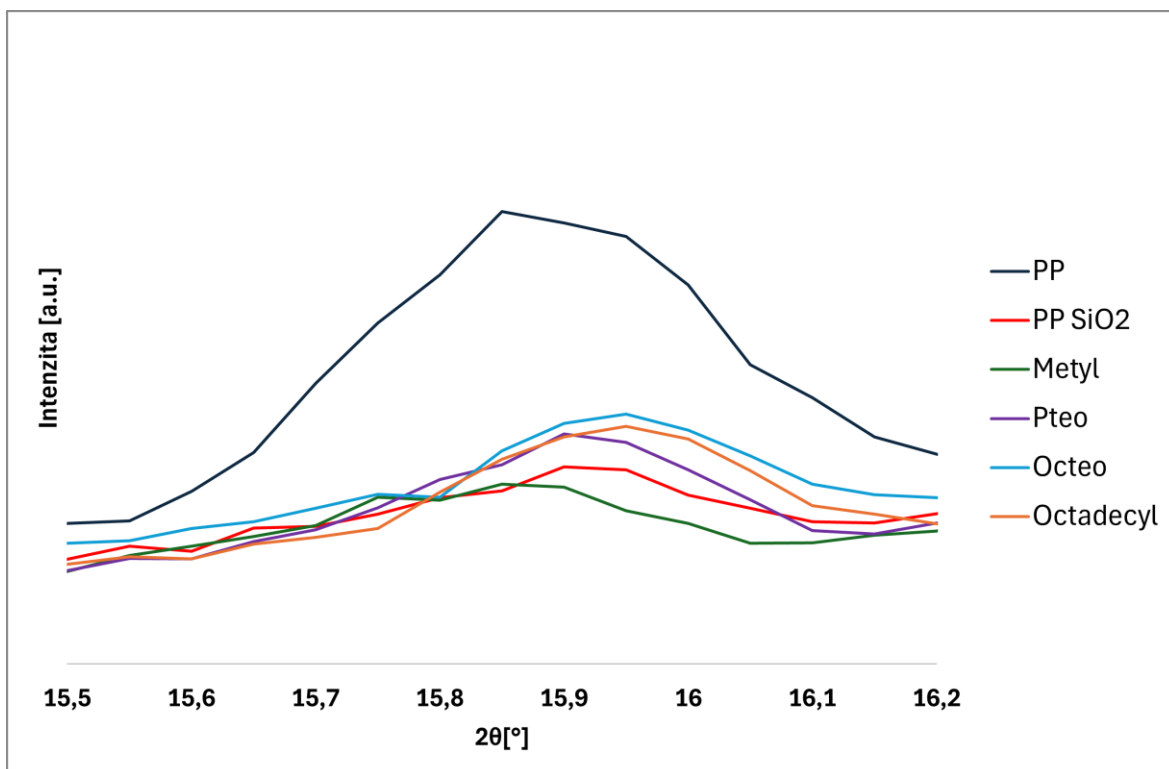
Čistý polypropylen (PP) vykazuje celkovou krystalinitu 51 % a relativně vysoký podíl β-fáze (19 %). Přídavek nanočástic SiO₂ snižuje celkovou krystalinitu na 45 % a β-fázi na 5 %, což naznačuje, že oxid křemičitý v jádrové oblasti působí jako inhibitor β-krystalizace a omezuje celkové uspořádání polymerních řetězců.

Při použití organosilanů byly pozorovány rozdíly v závislosti na typu funkční skupiny. Metyl podporuje nejvyšší celkovou krystalinitu (54 %), ale zároveň jednu z nejnižších hodnot β-fáze (6 %), což ukazuje na preferenci tvorby α-fáze. Pteo (49 %, 9 %) a Octeo (50 %, 9 %) vykazují podobné hodnoty a naznačují mírnou podporu β-fáze. Octadecyl vykazuje vysokou celkovou krystalinitu (54 %) a zároveň nejvyšší podíl β-fáze (10 %) mezi všemi modifikovanými vzorky, což může být způsobeno jeho dlouhým alkylovým řetězcem, který pozitivně ovlivňuje uspořádání polymerních segmentů během krystalizace.

Celkově lze říci, chemická struktura významně ovlivňuje krystalizační chování polypropylenu. Snížené zastoupení β-fáze v jádru oproti povrchové vrstvě lze navíc přičíst efektu rychlého chlazení formy během vstřikování, který ovlivňuje rychlost a mechanismus krystalizace a tím i výslednou morfologii polymerní matrice.



Obrázek 19: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm.%



Obrázek 20: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm.% detail

Tabulka 6: krystalinita vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm. %

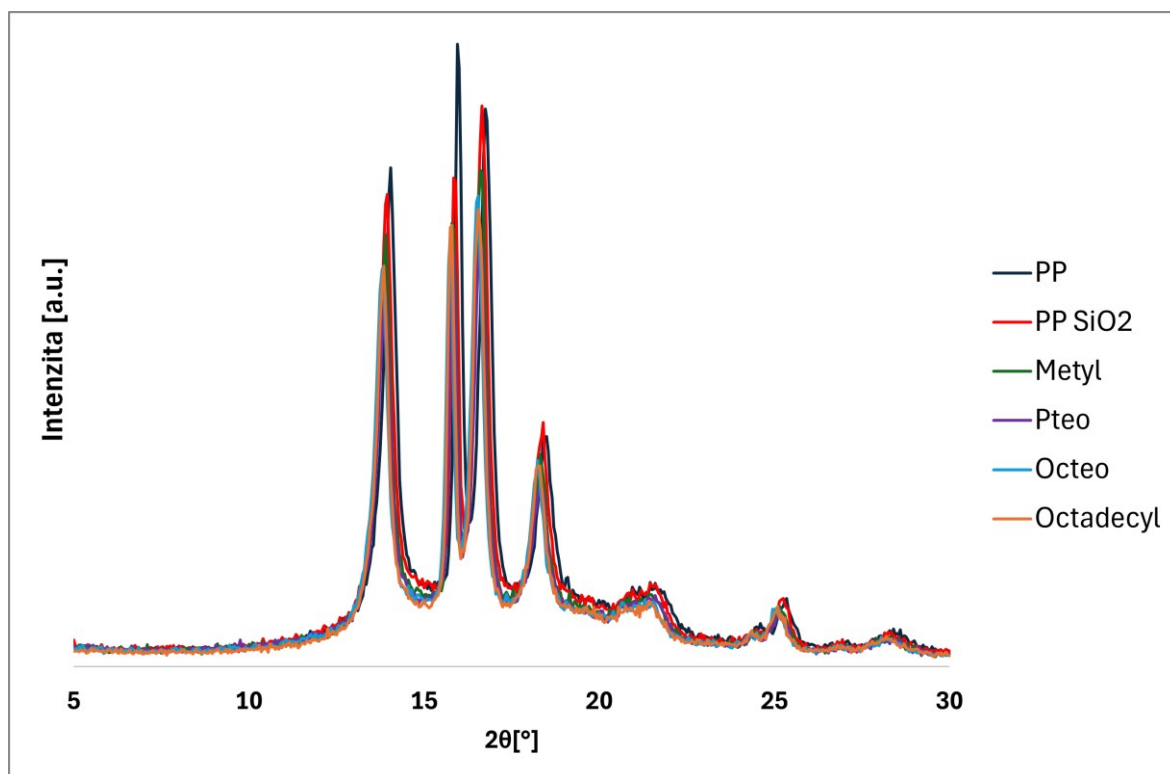
vnitřní vrstva vzorků - koncentrace SiO ₂ 1 hm. %		
	celková krystalická fáze [%]	β- fáze [%]
PP	51	19
PP SiO ₂	45	5
Metyl	54	6
Pteo	49	9
Octeo	50	9
Octadecyl	54	10

9.3.4 Vnější strana vzorku (skin) – Koncentrace SiO₂ 1 hm. %

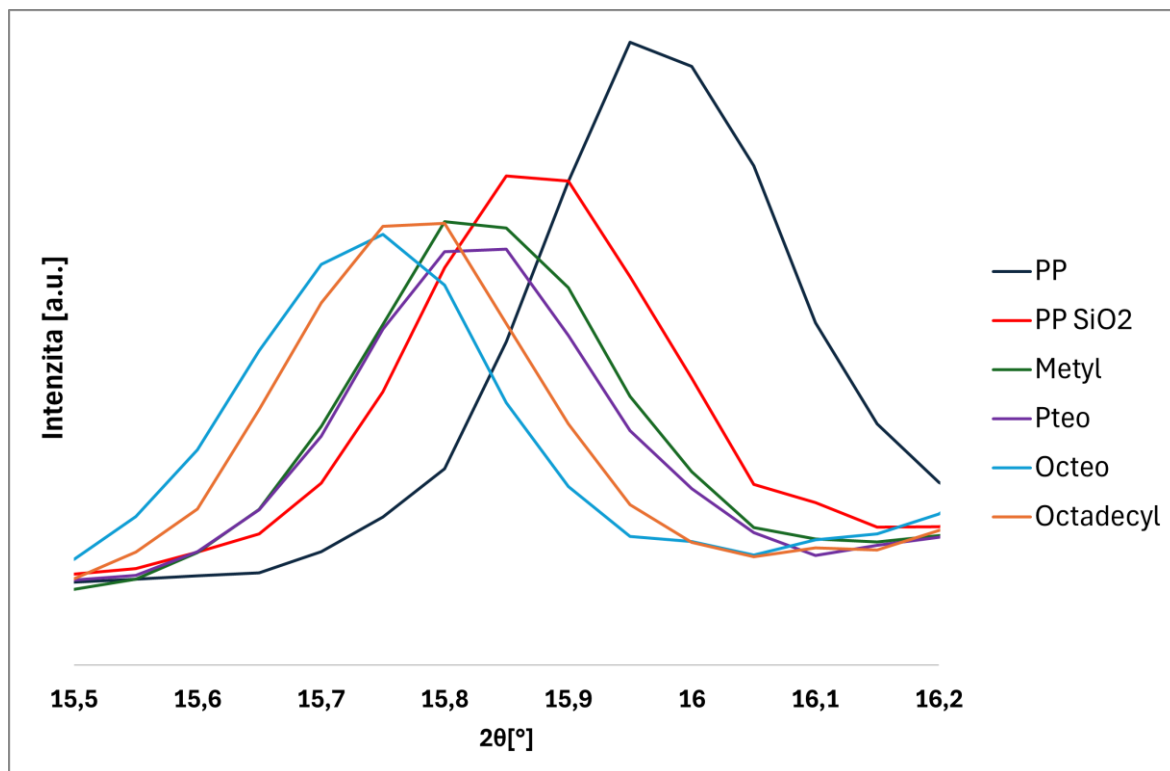
Z difrakčních křivek naměřených na povrchové straně vzorků s obsahem 1 hm. % SiO₂ je patrné, že všechny vzorky vykazují typické difrakční píky krystalických fází polypropylenu. Mezi jednotlivými vzorky jsou zřetelné rozdíly zejména v intenzitě difrakčních maxim, což odráží změny v celkovém stupni krystalinity a zastoupení jednotlivých krystalických modifikací. Výrazný pík v oblasti $2\theta \approx 16,1^\circ$ odpovídá metastabilní β-fázi.

PP dosahuje nejvyšší celkové krystalinity (61 %) i nejvyššího podílu β-fáze (23 %). Po přidavku SiO₂ dochází ke snížení krystalinity na 52 % a podílu β-fáze na 18 %, což ukazuje, že samotné nanočástice SiO₂ sice přispívají ke krystalizaci, avšak současně mírně potlačují tvorbu β-modifikace.

Při použití různých organosilanů se celková krystalinita pohybuje v rozmezí 50–57 %, přičemž struktura silanu výrazně ovlivňuje i tvorbu β-fáze. Metyl (50 %, 19 %) a Pteo (50 %, 20 %) vedou k poměrně vysokému podílu β-fáze. Octeo a Octadecyl naopak podporují krystalinitu (56 % a 57 %), ale mají nižší zastoupení β-fáze (16 %, resp. 17 %), což může být spojeno s jejich delšími organickými řetězci.



Obrázek 21: výsledky WAXS vnější strana vzorků koncentrace 1 hm.%



Obrázek 22: výsledky WAXS vnější strana vzorků koncentrace 1 hm.% detail

Tabulka 7: krystalinita vnější strana vzorků koncentrace 1 hm. %

vnější strana vzorků - koncentrace SiO ₂ 1 hm. %		
	celková krystalická fáze [%]	β- fáze [%]
PP	61	23
PP SiO ₂	52	18
Metyl	50	19
Pteo	50	20
Octeo	56	16
Octadecyl	57	17

9.4 Mechanické zkoušky

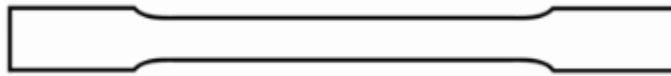
9.4.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška materiálu jsou nejzákladnější mechanickou zkouškou. Jestliže je zkušební těleso vystaveno jednoosému namáhání v tahu, je možné průběh deformace, resp. poměrného prodloužení v závislosti na normálovém napětí, sledovat pomocí deformační křivky, která poskytuje důležité informace o vlastnostech materiálu. Tato závislost je určována experimentálně. Zkušební těleso je uchyceno do čelistí zkušebního stroje, na těleso může být v některých případech nasazen průtahoměr. Během zkoušky se zaznamenává závislost působící síly, resp. napětí na poměrném prodloužení zkušebního vzorku (snímané průtahoměrem), případně na jmenovitém poměrném prodloužení, určeném z pohybu příčnicku zkušebního stroje [18,19,35]. Rovnice poměrného prodloužení, kde ΔL_0 je zvětšení počáteční měřené délky [mm] a L_0 je počáteční měřená délka zkušebního tělesa [mm]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L} * 100\%$$

Tvar a rozměry zkušebních těles jsou přesně definovány normou pro konkrétní materiál. Většinou se však používají tělesa tvaru oboustranných lopatek, která umožňují dostatečně pevné uchycení vzorku v čelistech, a napětí je přitom koncentrováno do zúžené části vzorku [18,19,35].

Z deformační křivky určujeme pevnostní charakteristiky jako je mez pevnosti, napětí na mezi kluzu a napětí při přetržení [18,19,35].



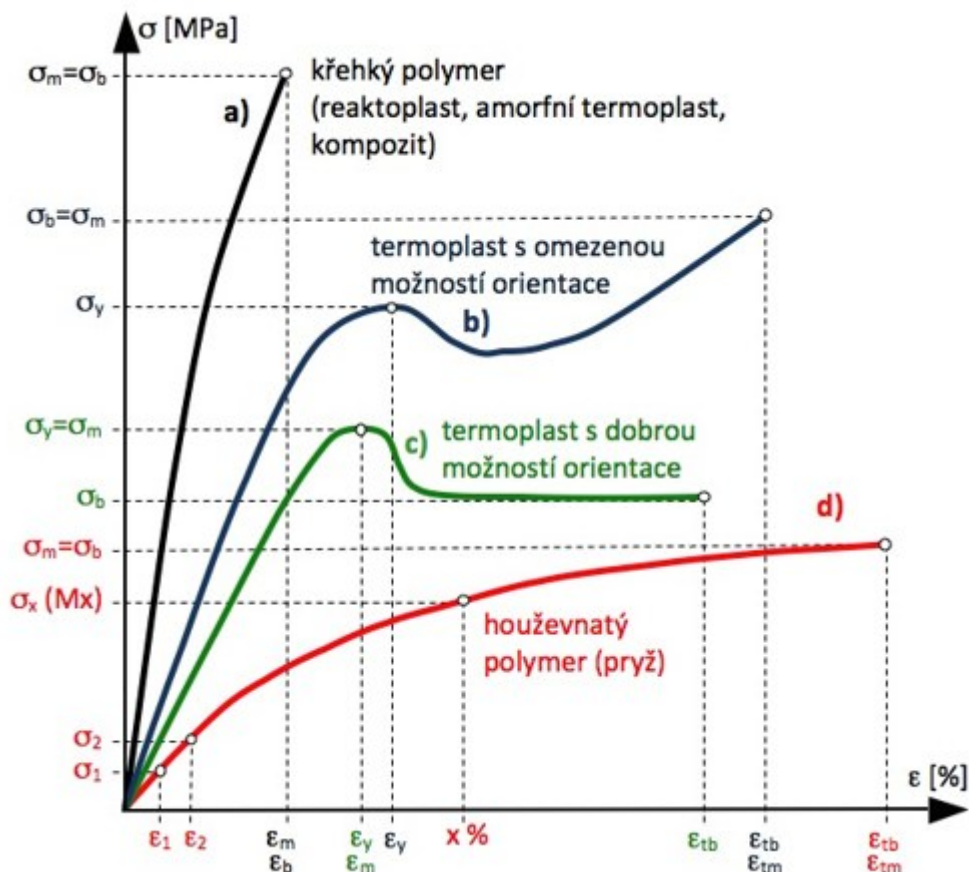
Obrázek 23: Tvar zkušebního tělesa [19]

Mez pevnosti (σ_m) – je maximální napětí v tahu, které odpovídá největší síle ($F_{\max}$) naměřené v průběhu zkoušky a jeho hodnota je stanovena na základě rovnice (1), S_0 je původní průřez zkušebního tělesa [mm^2]

$$\sigma_m = \frac{F_{\max}}{S_0} [MPa]$$

Napětí na mezi kluzu (σ_y) – je napětí, při kterém začíná vznikat plastická (trvalá) deformace a začíná se tvořit tzv. krček, který se dále s rostoucím napětím rozšiřuje. Napětí na mezi kluzu považujeme za horní hranici přípustného napětí při provozu součásti, neboť jejím překročením vznikají velké trvalé deformace. [18,19].

Napětí při přetržení (σ_b) – je napětí, kdy dojde k porušení zkušebního tělesa. U křehkých polymerů (např. amorfních termoplastů, reaktoplastů a kompozitů) může být shodné s napětím na mezi pevnosti [18,19].



Obrázek 24: Zápis tahové křivky [19]

9.4.2 Výsledky modulu pružnosti

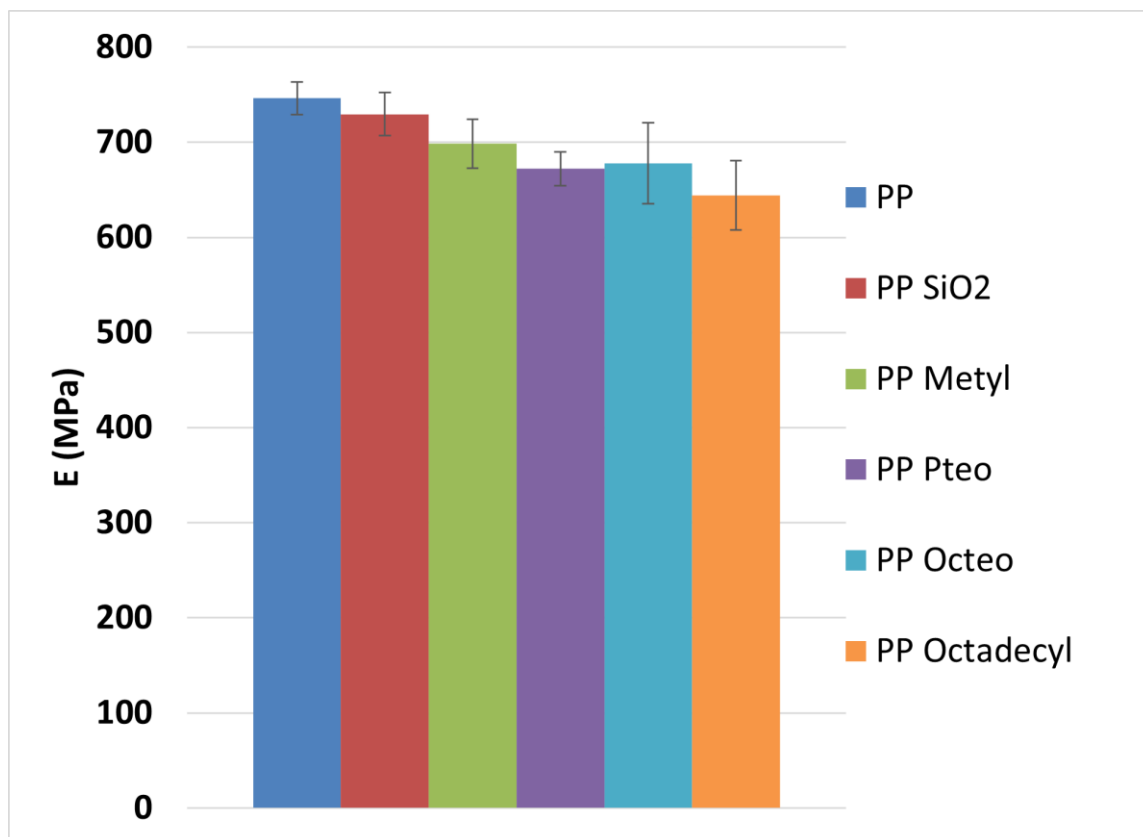
Měření bylo provedeno na stroji Galdabini Quasar 25. V první fázi byla rychlost deformace 0,3 mm/min do deformace 1000 μm . V druhé fázi byla měřena pevnost a dloužení. Rychlost deformace byla 50 mm/min až do přetržení.

V našem případě byly vyrobeny zkušební tělíska 1BA, které nejsou vhodné pro přesné vyhodnocování modulu pružnosti E , bylo však možné porovnat jednotlivé směsi mezi sebou a vyhodnotit vliv organosilanu.

čistý PP vykazuje nejvyšší modul pružnosti 750 ± 20 MPa. To znamená, že má nejvyšší tuhost a druhou nejmenší schopnost elastické deformace při zatížení. PP s přídavkem SiO_2 0,2 hm.% mírně snižuje modul pružnosti 730 ± 23 MPa, což může znamenat, že částice SiO_2

zhoršují vnitřní soudržnost polymerní matrice nebo snižují efektivní přenos napětí v materiálu.

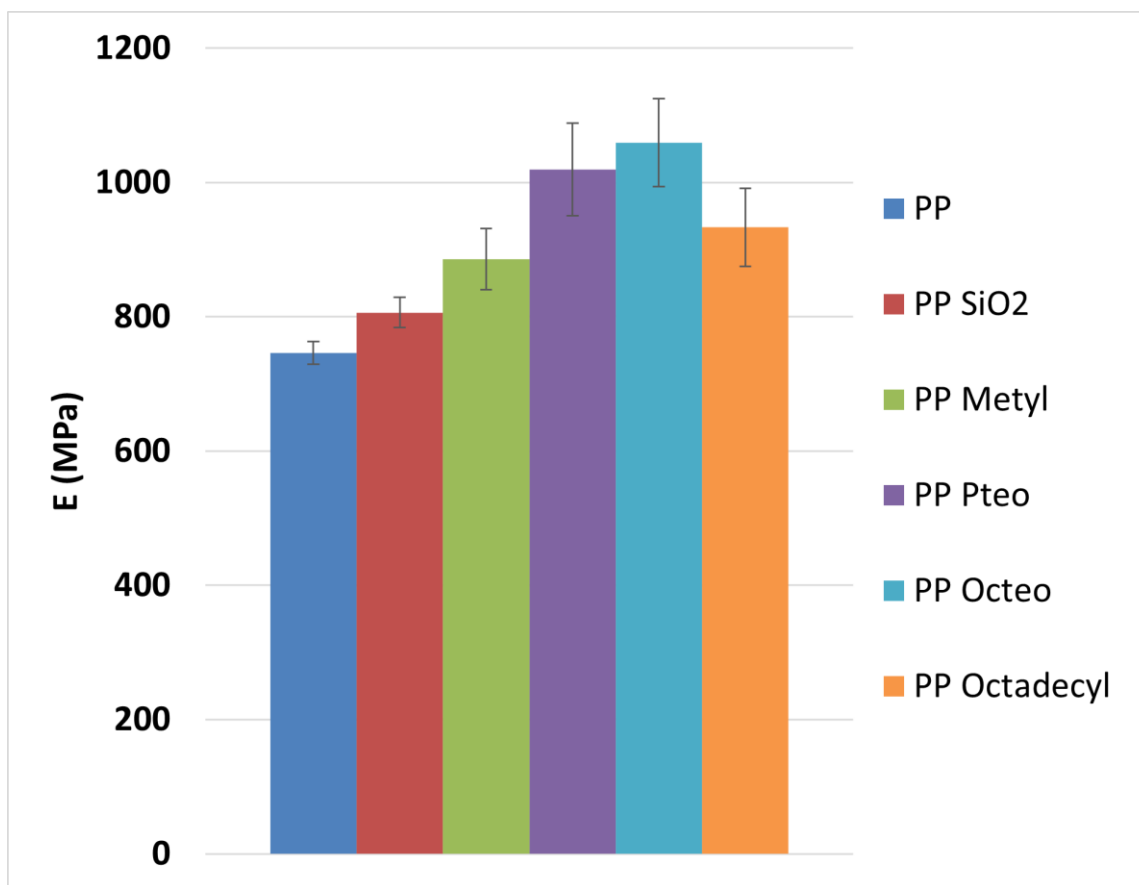
PP s organosilany (Methyl, Pteo, Oteo, Octadecyl) ukazuje postupný pokles modulu pružnosti. Snížení modulu pružnosti naznačuje, že materiál se stává poddajnějším a méně tuhým.



Obrázek 25: výsledky modulu pružnosti pro koncentraci 0,2 hm. %

Při vyšší koncentraci příměsí (obrázek 26) se trend mechanických vlastností výrazně mění. Čistý PP má v tomto případě nejnižší modul pružnosti 750 ± 20 MPa. PP s přídavkem SiO₂ 800 ± 20 MPa vykazuje zvýšenou tuhost oproti čistému PP. To naznačuje, že vyšší koncentrace SiO₂ výrazně zvyšuje tuhost u některých organosilanů. To potvrzují výsledky modulů pružnosti směsí Pteo 1000 ± 70 MPa a Oteo 1050 ± 70 MPa, kdy přídavek těchto látek výrazně zlepšuje tuhost materiálu. Octadecyl 930 ± 60 MPa také vykazuje zvýšení tuhosti oproti nižší koncentraci. Při vyšší koncentraci některé organosilany výrazně zvyšují tuhost materiálu, což může být způsobeno lepší disperzí příměsí v polypropylenové matrici,

případně silnější interakcí mezi organosilany a polymerními řetězci. Materiál je díky tomu tužší.



Obrázek 26: výsledky modulu pružnosti pro koncentraci směsí 1 hm.%

Srovnání a interpretace výsledků:

Nižší koncentrace SiO₂ (0,2 hm.%) → snížení tuhosti.

Vyšší koncentrace SiO₂ (1 hm.%) → zvýšení tuhosti. U některých příměsí (Pteo, Octeo) dochází k významnému zvýšení modulu pružnosti, což naznačuje, že materiál je pevnější a odolnější proti deformaci. Tento efekt může být žádoucí tam, kde je kladen důraz na vysokou pevnost a tuhost (např. konstrukční součásti, automobilový průmysl).

Při nižší koncentraci SiO₂ jsou odchylky menší, což znamená, že výsledky jsou konzistentnější. Při vyšší koncentraci příměsí jsou odchylky větší, což naznačuje vyšší variabilitu v materiálových vlastnostech – může to být způsobeno nerovnoměrnou disperzí příměsí nebo jinými vlivy při zpracování materiálu.

Přídavek SiO₂ má významný vliv na mechanické vlastnosti PP. Při nízké koncentraci (0,2 hm.%) se tuhost materiálu snižuje. Při vyšší koncentraci (1 hm.%) se některé vzorky stávají

výrazně tužšími a pevnějšími. Největší pozitivní vliv na zvýšení modulu pružnosti má Pteo a Octeo při koncentraci 1 hm. %.

Tabulka 8 :srovnání modulu pružnosti E

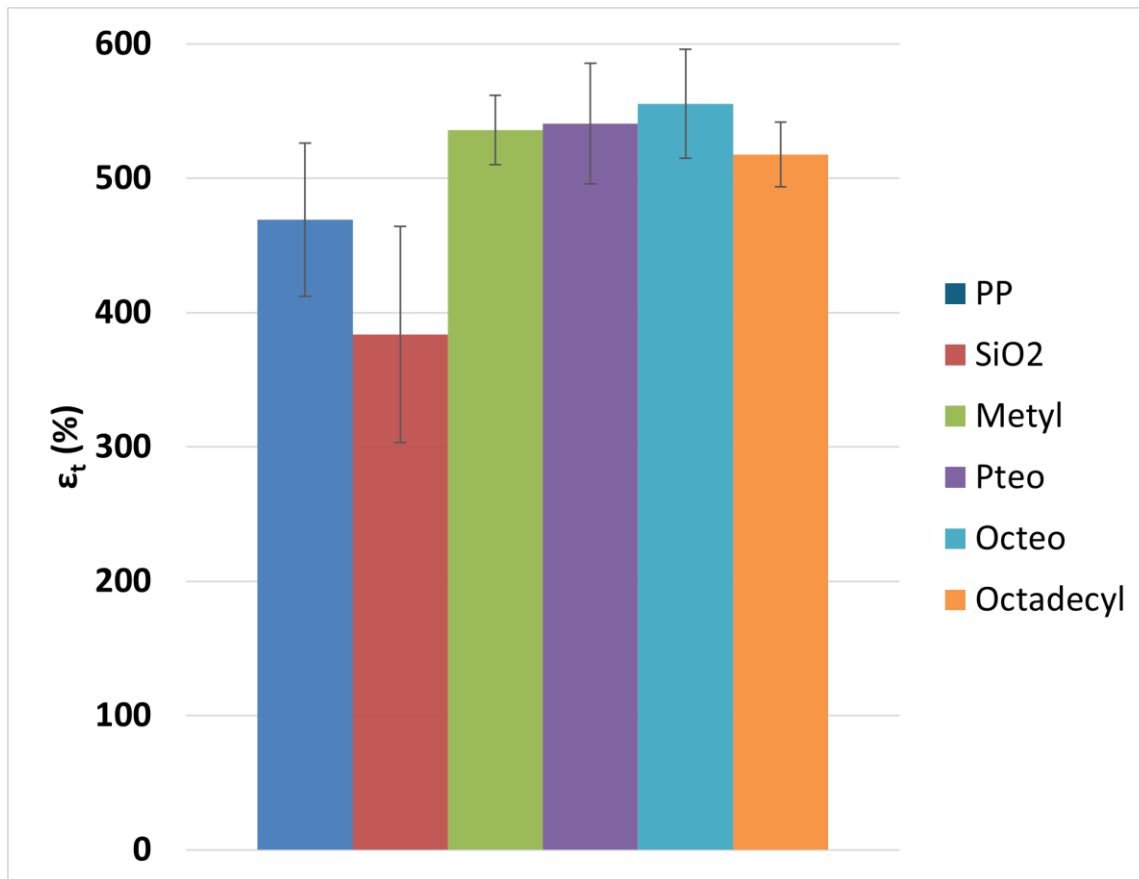
modul pružnosti E				
název	zkratka	koncentrace SiO ₂ [hm. %]	hodnota E [MPa]	Δ E proti čistému PP [%]
čistý PP	PP		750	
oxid křemičitý	SiO ₂	0,2	730	-2,7
metyltriethoxysilan	Metyl		700	-6,7
propyltriethoxysilan	Pteo		670	-10,7
octyltriethoxysilan	Octeo		680	-9,3
octadecyltriethoxysilan	Octadecyl		645	-14,0
oxid křemičitý	SiO ₂	1	800	6,7
metyltriethoxysilan	Metyl		890	18,7
propyltriethoxysilan	Pteo		1000	33,3
octyltriethoxysilan	Octeo		1050	40,0
octadecyltriethoxysilan	Octadecyl		930	24,0

9.4.3 Výsledky prodloužení při přetržení

Čistý PP vykazuje průměrné prodloužení přibližně 470 % s výraznou směrodatnou odchylkou, což naznačuje větší rozptyl v měřených hodnotách. Přídavek samotného SiO₂ v koncentraci 0,2 hm. % bez úpravy organosilany výrazně snižuje tažnost na hodnotu okolo 390 %, což může souviset s narušením polymerní matrice a horší kompatibilitou mezi anorganickou složkou a PP. Tyto výsledky vykazuje rovněž značný rozptyl, což naznačuje nekonzistentní mechanické chování.

Naopak vzorky obsahující SiO₂ v koncentraci 0,2 hm. % vykazují vyšší hodnoty prodloužení než čistý PP i vzorek s čistým SiO₂. Nejvyšší tažnost dosahuje vzorek s organosilanem Octeo, kde prodloužení přesahuje 560 %, a zároveň je rozptyl výsledků relativně malý, což ukazuje na dobré zpracování a kompatibilitu. Velmi podobně si vedou i vzorky modifikované silany Metyl, Pteo a Octadecyl, které vykazují tažnost v rozmezí přibližně 520–540 %. To svědčí

o pozitivním vlivu povrchové modifikace SiO_2 na zlepšení disperze plniva a interakce s polymerní maticí.

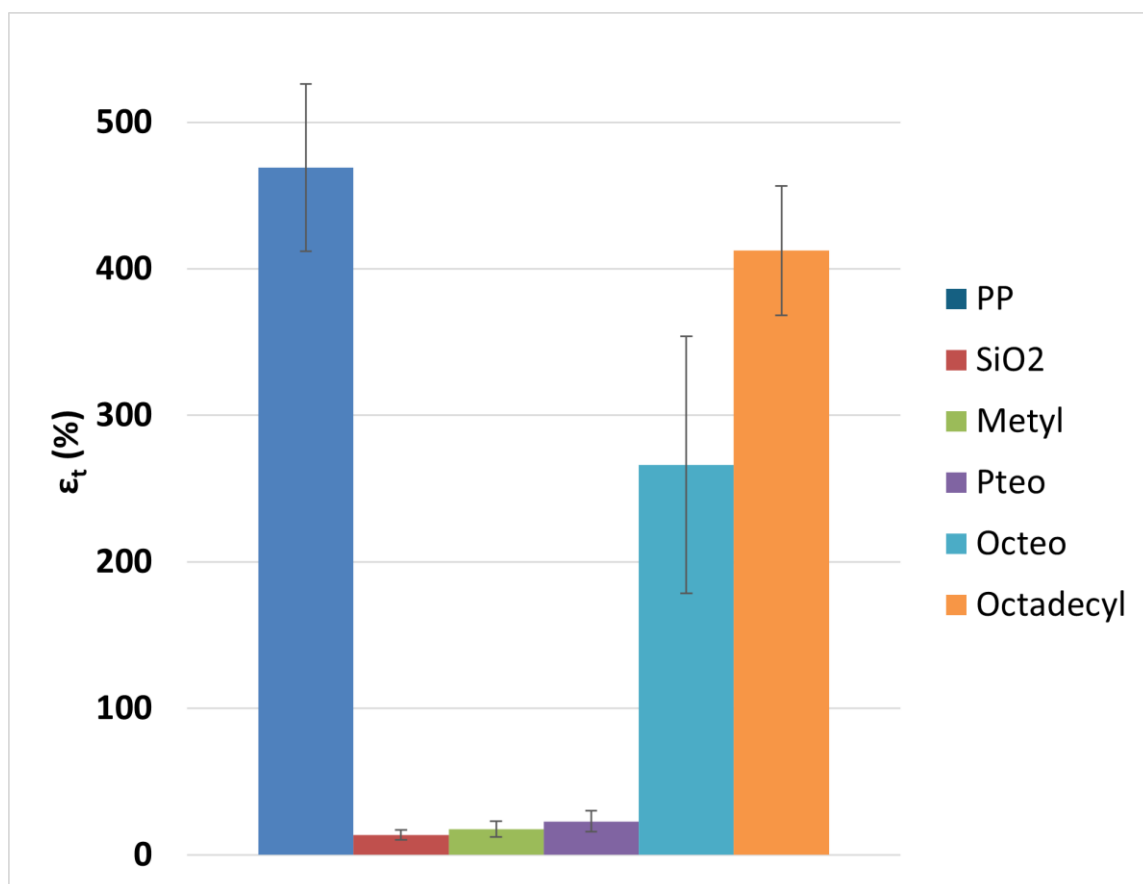


Obrázek 27: výsledky prodloužení při přetržení pro koncentraci směsí 0,2 hm. %

Z výsledků prodloužení při přetržení pro koncentraci směsí 1 hm. % lze vyčíst, že čistý PP vykazuje nejvyšší tažnost, a to přibližně 470 %, s poměrně velkou směrodatnou odchylkou. Po přidání samotného SiO_2 bez povrchové úpravy došlo k drastickému snížení tažnosti na přibližně 15 %, což ukazuje na velmi negativní vliv nemodifikované anorganické fáze na plastické vlastnosti polymeru.

Zatímco modifikace SiO_2 pomocí Metyl a Pteo vedla k mírnému, avšak statisticky nevýznamnému zvýšení tažnosti, zásadní zlepšení bylo dosaženo u organosilanů s delším uhlíkovým řetězcem. Vzorky s Octeo dosáhl průměrného prodloužení přes 300 %, i když s vyšším rozptylem hodnot, což značí, že i v tomto případě některé zkušební tělesa dosáhly velmi nízkých hodnot prodloužení. Za to vzorek s Octadecyl vykazuje druhou nejvyšší tažnost, přes 400 %, a zároveň nižší směrodatnou odchylku.

Z těchto výsledků je patrné, že při vyšší koncentraci plniva (1 hm.%) dochází bez úpravy povrchu k dramatickému zhoršení tažnosti. Povrchová úprava organosilany však může tento negativní efekt výrazně zmírnit – a to zvláště v případě organosilanů s delšími uhlovodíkovými řetězci, které pravděpodobně zajišťují lepší kompatibilitu mezi anorganickou a polymerní fází.



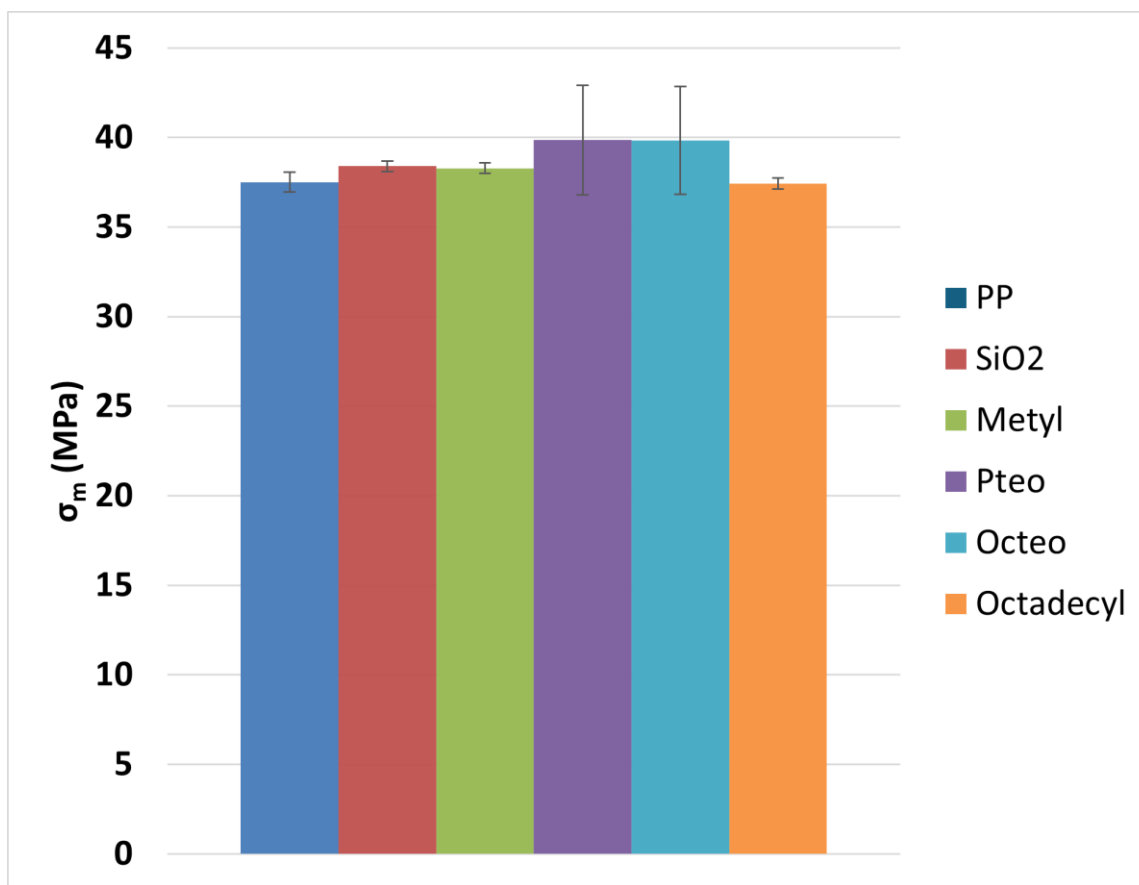
Obrázek 28: výsledky prodloužení při přetržení pro koncentraci směsí 1 hm.%

9.4.4 Výsledky meze pevnosti

Hodnoty meze pevnosti u obrázku 29 se ve všech případech pohybují v poměrně úzkém rozmezí okolo 38–40 MPa, což naznačuje, že nízká koncentrace plniva (0,2 hm.%) neovlivňuje zásadně pevnostní vlastnosti směsí bez ohledu na použitý silan. Nejnížší mez pevnosti vykazuje čistý polypropylen (PP), zatímco přidání samotného SiO₂ bez silanové úpravy vede k mírnému nárůstu pevnosti.

Nejvyšších hodnot dosahují vzorky upravené pomocí Pteo a Octeo silanu, jejichž pevnost v tahu přesahuje 39 MPa. Z hlediska pevnosti lze tedy říci, že při nízké koncentraci SiO₂ nemá samotné plnivo ani typ organosilanu výrazný negativní dopad, přičemž některé úpravy

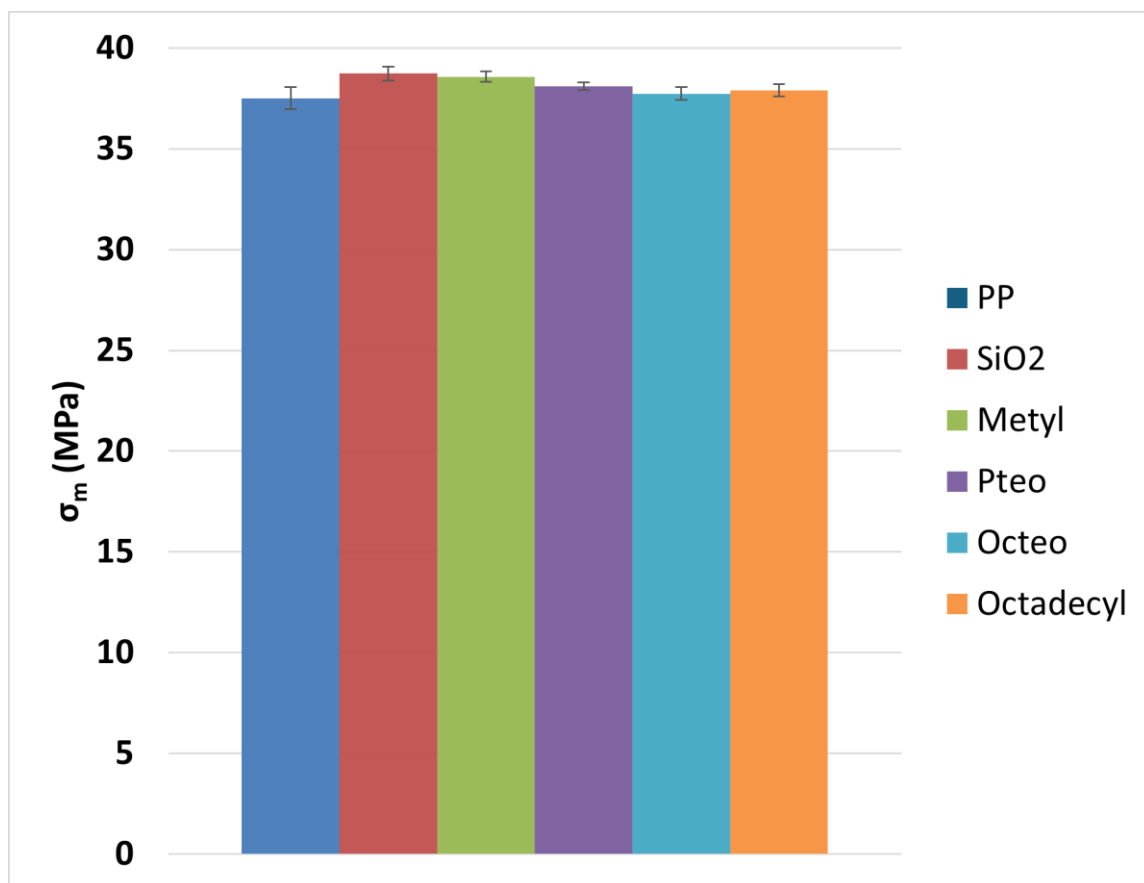
(zejména Pteo a Octeo) mohou pevnost dokonce zlepšit. Je však nutno dodat, že u těchto dvou směsí je také zaznamenána největší směrodatná odchylka.



Obrázek 29: výsledky meze pevnosti pro koncentraci směsí 0,2 hm. %

Z výsledků v obrázku 30 je patrné, že čistý PP vykazuje nejnižší hodnotu meze pevnosti v tahu, přibližně 37,5 MPa. Přídavek 1 hm. % nefunkcionalizovaného SiO₂ vedl ke zvýšení pevnosti nad 39 MPa, což naznačuje zpevňující účinek částic SiO₂, pravděpodobně díky lepšímu přenosu napětí mezi matricí a plnivem.

Všechny vzorky s organosilany vykazují rovněž zvýšenou mez pevnosti ve srovnání s čistým PP. Hodnoty se pohybují těsně pod 39 MPa a rozdíly mezi jednotlivými typy organosilanů (Metyl, Pteo, Octeo, Octadecyl) jsou velmi malé. To napovídá, že úprava povrchu SiO₂ organosilany pomáhá zlepšit interakci s polymerní matricí, a tím přispívá ke zvýšení pevnosti, i když ne zásadně více než samotný SiO₂.

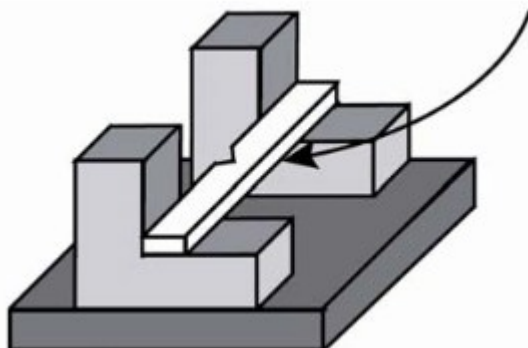


Obrázek 30: výsledky meze pevnosti pro koncentraci směsí 1 hm. %

9.4.5 Zkouška vrubové houževnatosti

Rázová houževnatost materiálu souvisí se schopností materiálu absorbovat energii. Při rázovém namáhání polymerů (termoplastů nebo reaktoplastů) může obecně dojít k porušení tělesa buď křehkým, nebo houževnatým lomem. Polymery, jejichž teplota skelného přechodu (viz tab. 4) je vyšší než pokojová teplota, jsou při této teplotě křehké a při zkoušce dojde k jejich přeražení. Naproti tomu polymery, u nichž je teplota zesklenní nižší než pokojová teplota, vykazují takovou houževnatost, že k jejich přeražení při zkoušce nemusí dojít. V takovém případě jsou zkušební tělesa ve středu své délky opatřena vrubem. V důsledku přítomnosti vrubu dochází v jeho okolí ke koncentraci napětí a při rázovém

namáhání pak nastává porušení těles i houževnatých plastů a hovoříme o tzv. vrubové houževnatosti [18,19].



Obrázek 31: Vrubová houževnatost [40]

9.4.6 Výsledky vrubové houževnatosti

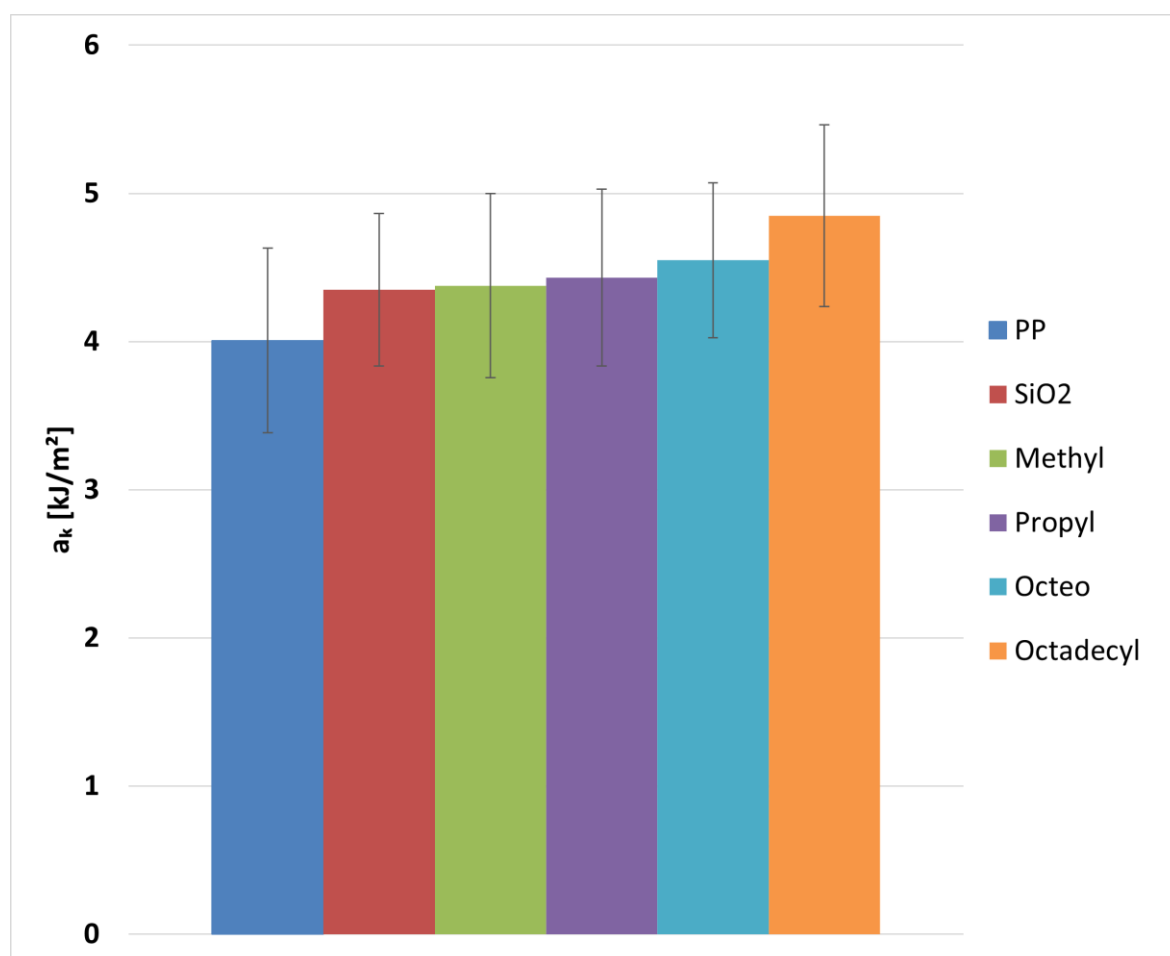
Zkouška probíhala na vstřikovaných lopatkách o šířce 3,90 mm a výšce 1,95 mm. Samotné měření probíhalo na stroji Tinius Olsen model impact 503. Byly testovány vzorky o dvou koncentracích. První byla 0,2 hm.% a druhá 1 hm.% SiO_2 v PP. Vždy bylo otestováno 8 kusů od jednoho vzorku. Na základě grafů lze vyhodnotit vliv přídavku různých organosilanů na vrubovou houževnatost PP.

Čistý polypropylen (PP) vykazuje nejnižší hodnotu vrubové houževnatosti ($4,01 \text{ kJ/m}^2$). Přídavek SiO_2 a organosilanů s různě dlouhými alkylovými řetězci vede k mírnému zvýšení houževnatosti, přičemž nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku s Octadecyl ($4,85 \text{ kJ/m}^2$). Tento výsledek naznačuje potenciální pozitivní vliv dlouhého uhlovodíkového řetězce na schopnost materiálu absorbovat nárazovou energii. Směrodatné odchylky ukazují určitou variabilitu měření – největší rozptyl hodnot byl pozorován u vzorků s Octeo a SiO_2 .

Pro ověření statistické významnosti těchto rozdílů byla provedena jednofaktorová analýza rozptylu (ANOVA). Výsledky ukázaly, že hodnota testového kritéria F byla nižší než kritická hodnota F_{krit} ($F < F_{\text{krit}}$), což znamená, že rozdíly mezi jednotlivými skupinami nejsou na zvolené hladině významnosti 0,05 statisticky významné. Přestože tedy některé směsi vykazují vyšší hodnoty houževnatosti, nelze s jistotou potvrdit, že tyto rozdíly nejsou výsledkem náhodných odchylek.

Anova: jeden faktor					
Faktor					
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>	
PP	7	28,05	4,007143	0,38702381	
SiO ₂	9	39,15	4,35	0,26395	
Metyl	10	43,77	4,377	0,387578889	
Propyl	10	44,32	4,432	0,355906667	
Octeo	9	40,94	4,548889	0,274236111	
Octadecyl	8	38,79	4,84875	0,376383929	
ANOVA					
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>
Mezi výběry	2,866412641	5	0,573283	1,688905833	0,155821
Všechny výběry	15,95368925	47	0,33944		
Celkem	18,82010189	52			

Obrázek 32: ANOVA pro vrubovou houževnatost 0,2 hm %



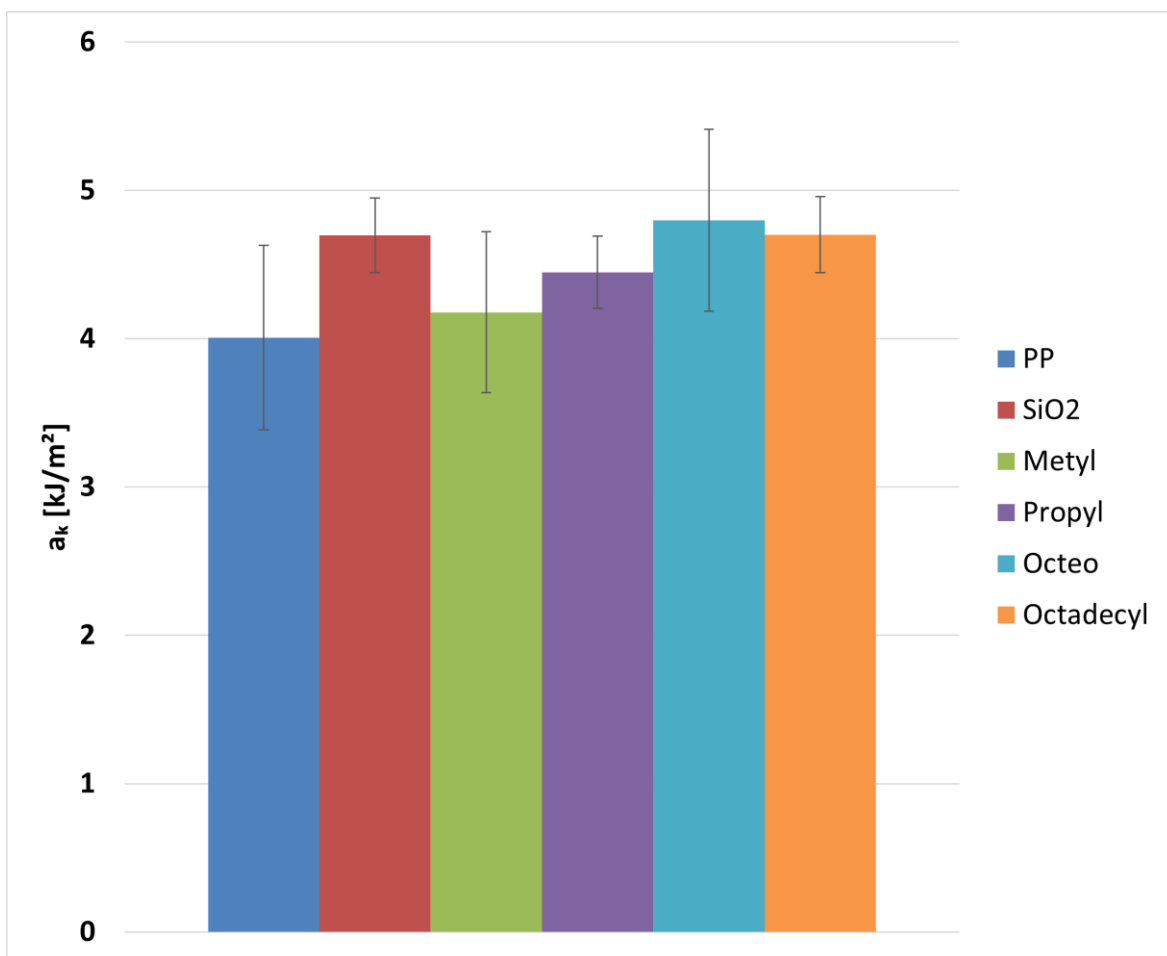
Obrázek 33: výsledky zkoušky vrubové houževnatosti pro koncentraci 0,2 hm. %

Jak lze vidět na obrázku č.35, ve srovnání s nižší koncentrací jsou rozdíly mezi jednotlivými vzorky méně výrazné. Nejvyšší houževnatost byla naměřena u Octeo (4,80 kJ/m²) a SiO₂ (4,70 kJ/m²), což může naznačovat mírný pozitivní vliv vyšší koncentrace těchto příměsí na schopnost materiálu absorbovat rázovou energii. Octadecyl, který při nižší koncentraci vykazoval největší nárůst houževnatosti, nyní nezaznamenal tak výrazný rozdíl oproti ostatním vzorkům. Směrodatné odchylky byly opět největší u SiO₂ a Octeo, což poukazuje na větší variabilitu měření.

Statistické vyhodnocení pomocí ANOVA ukázalo, že hodnota testového kritéria F byla opět nižší než kritická hodnota F_{krit} ($F < F_{krit}$). Tento výsledek naznačuje, že rozdíly mezi jednotlivými skupinami nejsou statisticky významné. I když některé příměsi vykazují vyšší hodnoty vrubové houževnatosti, nelze s jistotou říci, že se jedná o systematický efekt, a ne o náhodnou variabilitu v rámci experimentu.

Anova: jeden faktor						
Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
SiO ₂	4	18,78	4,695	0,063366667		
Metyl	4	16,71	4,1775	0,293558333		
Propyl	4	17,79	4,4475	0,059291667		
Octeo	4	19,19	4,7975	0,374958333		
Octadecyl	4	18,8	4,7	0,065666667		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	1,01253	4	0,253133	1,477125295	0,258425653	3,055568276
Všechny výběry	2,570525	15	0,171368			
Celkem	3,583055	19				

Obrázek 34: ANOVA pro vrubovou houževnatost 1 hm%



Obrázek 35: výsledky zkoušky vrubové houževnatosti pro koncentraci 1 hm.%

Přídavek organosilanů může mít pozitivní vliv na vrubovou houževnatost PP, a to zejména při nižší koncentraci (0,2 hm.%), kde Octadecyl vykazoval nejvyšší průměrnou hodnotu houževnatosti. Při vyšší koncentraci (1 hm.%) se rozdíly mezi jednotlivými vzorky snižují – nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u Octeo a SiO₂, nicméně rozdíly nebyly tak výrazné jako při nižší koncentraci.

Statistické zhodnocení ANOVA však ukázalo, že v obou případech (pro koncentrace 0,2 a 1 hm.%) nejsou rozdíly mezi jednotlivými vzorky statisticky významné ($F < F_{\text{krit}}$). To znamená, že pozorované změny ve vrubové houževnatosti mohou být výsledkem experimentální variability, nikoli jednoznačného vlivu dané příměsi.

Směrodatné odchylky naznačují určitou míru rozptylu výsledků, což může být způsobeno nerovnoměrnou disperzí příměsí v polymerní matici nebo odlišnými podmínkami při zkoušce, například polohou vrubu vůči dopadové hraně. Celkově lze říci, že i když přídavek

organosilanů může mít vliv na houževnatost PP, na základě provedené statistické analýzy nelze s jistotou potvrdit, že tento vliv je jednoznačný nebo konzistentní.

Tabulka 9: porovnání vrubové houževnatosti

vrubová houževnatost				
název	zkratka	koncentrace SiO ₂ [hm. %]	hodnota [kJ/m ²]	nárůst a _k [%]
čistý PP	PP		4,01	
oxid křemičitý	SiO ₂	0,2	4,35	8,48
metyltriethoxysilan	Metyl		4,38	9,23
propyltriethoxysilan	Pteo		4,43	10,47
octyltriethoxysilan	Octeo		4,55	13,47
octadecyltriethoxysilan	Octadecil		4,85	20,95
oxid křemičitý	SiO ₂	1	4,70	17,21
metyltriethoxysilan	Metyl		4,18	4,24
propyltriethoxysilan	Pteo		4,45	10,97
octyltriethoxysilan	Octeo		4,80	19,70
octadecyltriethoxysilan	Octadecil		4,70	17,21

ZÁVĚR

FTIR analýza prokázala úspěšnou chemickou vazbu organosilanů na povrch SiO_2 . Přítomnost charakteristických vibračních pásů potvrdila přítomnost kovalentní vazby mezi SiO_2 a organosilany. Úspěšnou silanizaci potvrdila také charakterizace pomocí TGA, kde byl pozorován úbytek hmotnosti v teplotním rozsahu 200-500 °C, který je připisován degradaci navázaného organosilanu. Čím delší alkylový řetězec organosilanu tím byl pozorován větší hmotností úbytek.

WAXS měření odhalilo změny v krystalinitě a polymorfním složení PP. Bylo zjištěno, že přidavek nemodifikovaného SiO_2 obecně snižuje stupeň krystalinity, zatímco organosilany mohou tento efekt částečně kompenzovat. Vzorky s vyšší koncentrací plniva a vhodnou povrchovou úpravou vykazovaly mírný nárůst podílu β -fáze, která je spojována s vyšší houževnatostí materiálu.

Mechanické zkoušky ukázaly, že účinek organosilanů na modul pružnosti, dloužení, meze pevnosti a vrubovou houževnatost polypropylenu závisí na jejich koncentraci i chemické struktuře. Při nižší koncentraci (0,2 hm.%) došlo k mírnému snížení tuhosti materiálu. Naopak při vyšší koncentraci (1 hm.%) některé organosilany, zejména Pteo a Oteo, zvýšily modul pružnosti, což může souviset s lepší disperzí nebo silnějšími interakcemi v polymerní matici. U koncentrace 0,2 hm.% přidavek nemodifikovaného SiO_2 snižuje tažnost polypropylenu, zatímco organosilany mají pozitivní vliv na tažnost, u vyšší koncentrace (1 hm.%) došlo u všech vzorků ke snížení tažnosti. Mez pevnosti v tahu zůstává u všech vzorků plniva srovnatelná nebo mírně vyšší než u čistého PP, přičemž největší zpevnění vykazují vzorky s Pteo a Oteo.

U vrubové houževnatosti byla při nižší koncentraci pozorována vyšší průměrná hodnota, přičemž nejvýraznější efekt měly Octadecyl a Oteo. Při vyšší koncentraci se rozdíly mezi jednotlivými vzorky snížily. Statistická analýza pomocí ANOVA však ukázala, že rozdíly ve vrubové houževnatosti nejsou v obou koncentracích statisticky významné, což naznačuje, že pozorované rozdíly mohou být ovlivněny spíše experimentální variabilitou než samotným typem příměsi. Celkově lze uzavřít, že vhodná kombinace typu a koncentrace organosilanu může ovlivnit fyzikálně-mechanické i strukturní vlastnosti polypropylenu. Povrchová úprava plniva zvyšuje kompatibilitu s polymerem, což se projevuje jak ve struktuře, tak v chování při zatížení.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I. Online. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. (2005). [cit.2024-10-28]. Dostupné z: <https://adoc.pub/makromolekularni-chemie-i.html>
- [2] ALMAADEED, Mariam Al Ali a PONNAMMA, Deepalekshmi. Polymer Science and Innovative Applications - Materials, Techniques, and Future Developments. Online. Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-817303-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00002-0>. [cit. 2025-03-14].
- [3] HŘIBOVÁ, Martina. Krystalizace vybraných polymerů – strukturní a morfologické studie. Teze habilitační práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. ISBN 978-80-7454-416-3.
- [4] SHANKS R. A, TIGANIS B. E.: Plastics Additives z Polymer Science and Technology Series. [online] Dordrecht: Springer, 1998, s. 464-471. Kap. Nucleating agents for thermoplastics. ISBN 978-94-010-6477-4. [cit. 2024-05-12]. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-011-5862-6_50
- [5] MAIER, C., CALAFUT, T. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook [online]. Norwich: Plastics Design Library, 1998 [cit. 2025-02-17]. ISBN 1-884207-58-8. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpPTDUGD02/toc>
- [6] NAVRÁTILOVÁ, J.: Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II – Přednáška č. 2 PP, PB, PMP, POM, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, zimní semestr, 2024
- [7] AURIEMMA, F., DE ROSA, C., MALAFRONTA, A., SCOTI, M., Di Girolamo, R. Solid State Polymorphism of Isotactic and Syndiotactic Polypropylene. In: Karger-Kocsis, J., Bárány, T. Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 978-3-030-12902-6.
- [8] RAAB, Miroslav. Materiály a člověk: netradiční úvod do současné materiálové vědy. Vydání: druhé. Ve Zlíně: Univerzita Tomáše Bati, 2020. ISBN 978-80-7454-901-4.
- [9] Studium kinetiky krystalizace polymerů. Online. In: 2011, s. 1-7. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf. [cit. 2025-03-12].
- [10] Vliv teploty a času na podíl krystalické a amorfní fáze v polypropylen. Online, Disertační. Vysoké učení technické v Brně: vysoké učení technické v Brně, 2010.

Dostupné

z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=33883. [cit. 2025-02-17].

- [11] LIBSTER D., ASERIN A., GARTI N.: Advanced nucleating agents for polypropylene. [online] *Polymers for advanced technologies*, 18(9), 685-695 (2007). [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pat.970>
- [12] Přehled selektivních nukleačních činidel pro izotaktický polypropylen. Online, Diplomová. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2023. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/53731/v%c3%a1%c5%88ov%c3%a1_2_023_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. [cit. 2024-12-08].
- [13] WYPYCH G.: Handbook of nucleating agents. [online] Toronto: ChemTec Publishing, 2016, s. 205-215. Kap. 12. Effect of nucleating agents on physical-mechanical properties. ISBN 978-1-5231-0186-3.[cit.2024-05-12]. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010VK0Q4/handbook-nucleatingagents/aspect-ratio>
- [14] LIBSTER, D., ASERIN, A., GARTI, N. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym. Adv. Technol.* [online], 2007, 18, 685-695 [cit. 2025-02-17]. ISSN 1099-1581. DOI 10.1002/pat.970. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.970>.
- [15] KANG J., CHEN Z., YANG F.: Understanding the effects of nucleating agent concentration on the polymorphic behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures. [online] *Colloid and Polymer Science*, 293(7), 2061-2073 (2015). [cit. 2025-02-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3605-9>
- [16] OBADAL, Martin; ČERMÁK, Roman a STOKLASA, Karel. Tailoring of Three-Phase Crystalline Systems in Isotactic Poly(propylene). Online. *Macromolecular Rapid Communications*. 2005, roč. 26, č. 15, s. 1253-1257. ISSN 1022-1336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/marc.200500272>. [cit. 2025-03-13].
- [17] VÝCHOPŇOVÁ, Jana; HABROVÁ, Veronika; OBADAL, M.; ČERMÁK, R. a ČABLA, R. Crystallization of polypropylenewith a minute amount of β -nucleator. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, roč. 86, č. 3, s. 687-691. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7894-6>. [cit. 2025-03-13].

- [18] Katedra tváření kovů a plastů. Online. Katedra tváření kovů a plastů. 2004. Dostupné z: https://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/obsah_plasty.htm. [cit. 2024-11-17]
- [19] Polymery. Online. Publi. 2014. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>. [cit. 2024-11-17].
- [20] ETCHEVERRY, Mariana a BARBOSA, Silvia E. Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement. Online. Materials. 2012, roč. 5, č. 6, s. 1084-1113. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma5061084>. [cit. 2025-02-19].
- [21] O, AMMAR; Y, BOUAZIZ; N, HADDAR a N, Mnif. Talc as Reinforcing Filler in Polypropylene Compounds: Effect on Morphology and Mechanical Properties. Online. Polymer science. 2017, roč. 03, č. 02, s. 4069-4073. ISSN 24719935. Dostupné z: <https://doi.org/10.4172/2471-9935.100023>. [cit. 2025-02-19].
- [22] WEBB, Christina; QI, Kun; ANGUILANO, Lorna a SCHMIDT RIVERA, Ximena. Mechanical and environmental evaluation of ground calcium carbonate (CaCO₃) filled polypropylene composites as a sustainable alternative to virgin polypropylene. Online. Results in Materials. 2024, roč. 22. ISSN 2590048X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100562>. [cit. 2025-02-19].
- [23] KARSLI, Nevin Gamze a AYTAC, Ayse. Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. Online. 2011, roč. 32, č. 7, s. 4069-4073. ISSN 02613069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.021>. [cit. 2025-02-19].
- [24] SUI, Yang; CUI, Yi; CONG, Chuanbo; MENG, Xiaoyu a ZHOU, Qiong. Rheological and mechanical properties of automobile polypropylene/silica (PP/SiO₂) nanocomposites. Online. Journal of Physics: Conference Series. 2022, roč. 2324, č. 1. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2324/1/012004>. [cit. 2025-02-20].
- [25] RAHMAN, Ismail Ab; PADAVETTAN, Vejayakumaran a DAVTYAN, Sevan P. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. Online. Journal of Nanomaterials. 2012, roč. 2012, č. 1. ISSN 1687-4110. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2012/132424>. [cit. 2025-03-13].

- [26] DUBEY, R.S.; RAJESH, Y.B.R.D. a MORE, M.A. Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications. Online. Materials Today: Proceedings. 2015, roč. 2, č. 4-5, s. 3575-3579. ISSN 22147853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.098>. [cit. 2025-02-20].
- [27] LENG, Yang. Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. Online. 2010. Wiley, wiley. ISBN 978-0-470-82300-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470823002>. [cit. 2025-03-13].
- [28] HANCOCK, M., ROTHON, R. N., Principal Types of Particulate Fillers. In: Rothon, R. N. Particulate-Filled Polymer Composites, 2nd ed. [online]. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003 [cit. 2025-03-13]. ISBN 1-85957-382-7. Dostupné z: <https://vdoc.pub/download/particulate-fillers-for-polymers-56qk2a5q5210>
- [29] WU, C; ZHANG, M; RONG, M a FRIEDRICH, K. Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites. Online. Composites Science and Technology. 2005, roč. 65, č. 3-4, s. 635-645. ISSN 02663538. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.004>. [cit. 2025-02-19].
- [30] ZU, Lei; LI, Ruirui; JIN, Longyi; LIAN, Huiqin; LIU, Yang et al. Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol-gel approach. Online. Progress in Natural Science: Materials International. 2014, roč. 24, č. 1, s. 42-49. ISSN 10020071. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.01.001>. [cit. 2025-02-19].
- [31] Termogravimetrie TGA. Online. RMI, s.r.o. – laboratorní technika. 2024. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/termogravimetrie-tga>. [cit. 2024-11-17].
- [32] LOUB, J.: Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987
- [33] Termické analýzy. Online. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická. [cit. 2024-10-28]. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [34] Infračervená spektroskopie a její techniky. Online. VŠCHT. 2015. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>. [cit. 2025-03-16].
- [35] MATCA. Online. MATCA. 2018. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/zkouska-tahem/>. [cit. 2025-03-15].

- [36] INFRARED ANALYSIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS: SPECTRA-STRUCTURE CORRELATIONS. Online. S. 175-178. Dostupné z: https://www.gelest.com/wp-content/uploads/5000A_Section1_InfraredAnalysis.pdf. [cit. 2025-04-14].
- [37] WELLEN, Renate M.R.; CANEDO, Eduardo a RABELLO, Marcelo S. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). Online. *Journal of Materials Research*. 2011, roč. 26, č. 9, s. 1107-1115. ISSN 0884-2914. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.44>. [cit. 2025-04-14].
- [38] LAHKAR, Jiumoni; BORAH, Siddhartha Narayan; DEKA, Suresh a AHMED, Giasuddin. Biosurfactant of *Pseudomonas aeruginosa* JS29 against *Alternaria solani*: the causal organism of early blight of tomato. Online. *BioControl*. 2015, roč. 60, č. 3, s. 401-411. ISSN 1386-6141. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10526-015-9650-y>. [cit. 2025-04-14].
- [39] BRODA, Jan. Nucleating agents based on graphene and graphene oxide for crystallization of the β -form of isotactic polypropylene. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04045-y>. [cit. 2025-04-30].
- [40] VLACH, Bohumil. Mechanické vlastnosti pevných látek (zejména kovů). Online. In: . S. 17. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha12_mechan_vl.pdf. [cit. 2025-04-20].
- [41] SIVOLAPOV, Pavlo; MYRONYUK, Oleksiy a BAKLAN, Denys. Synthesis of Stober silica nanoparticles in solvent environments with different Hansen solubility parameters. Online. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022, roč. 143. ISSN 13877003. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109769>. [cit. 2025-05-13].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Amorfni a krystalická oblast [1]	14
Obrázek 2: Lamelární monokrystal [1].....	15
Obrázek 4: krystalizační izoterma polymeru [1]	18
Obrázek 3: teplotní závislost rychlosti krystalizace [1].....	18
Obrázek 5: vstřikovací cyklus [18].....	23
Obrázek 6: cyklus vstřikování [18].....	24
Obrázek 7: cyklus lisování [19]	25
Obrázek 8: záznam iPP z metody WAXS [39].....	30
Obrázek 9: záznam z DSC [37]	31
Obrázek 10: záznam z FTIR [38]	32
Obrázek 11: vysušený oxid křemičitý	35
Obrázek 12: reakční směs	37
Obrázek 13: Výsledky FTIR.....	40
Obrázek 14: výsledky TGA	41
Obrázek 16: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 0,2 hm.%	43
Obrázek 15: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 0,2 hm.% detail	43
Obrázek 17: výsledky WAXS vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm.%	45
Obrázek 18: výsledky WAXS vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm.% detail	45
Obrázek 19: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm.%	47
Obrázek 20: výsledky WAXS vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm.% detail	47
Obrázek 21: výsledky WAXS vnější strana vzorků koncentrace 1 hm.%.....	49
Obrázek 22: výsledky WAXS vnější strana vzorků koncentrace 1 hm.% detail.....	49
Obrázek 23: Tvar zkušebního tělesa [19]	51
Obrázek 24: Zápis tahové křivky [19]	52
Obrázek 25: výsledky modulu pružnosti pro koncentraci 0,2 hm.%.....	53
Obrázek 26: výsledky modulu pružnosti pro koncentraci směsí 1 hm.%.....	54
Obrázek 27: výsledky prodloužení při přetržení pro koncentraci směsí 0,2 hm.%	56
Obrázek 28: výsledky prodloužení při přetržení pro koncentraci směsí 1 hm.%	57
Obrázek 29: výsledky meze pevnosti pro koncentraci směsí 0,2 hm.%.....	58
Obrázek 30: výsledky meze pevnosti pro koncentraci směsí 1 hm.%.....	59
Obrázek 31: Vrubová houževnatost [40]	60
Obrázek 32: ANOVA pro vrubovou houževnatost 0,2 hm %	61
Obrázek 33: výsledky zkoušky vrubové houževnatosti pro koncentraci 0,2 hm.%	61
Obrázek 34: ANOVA pro vrubovou houževnatost 1 hm%	62

Obrázek 35: výsledky zkoušky vrubové houževnatosti pro koncentraci 1 hm.% 63

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: množství organosilanu na SiO_2	36
Tabulka 2: nomenklatura	38
Tabulka 3: parametry vstřikování	38
Tabulka 4: krystalinita vnitřní vrstvy vzorků koncentrace 0,2 hm.%.....	44
Tabulka 5: krystalinita vnější strany vzorků koncentrace 0,2 hm.%	46
Tabulka 6: krystalinita vnitřní vrstva vzorků koncentrace 1 hm.%.....	48
Tabulka 7: krystalinita vnější strana vzorků koncentrace 1 hm.%	50
Tabulka 8 :srovnání modulu pružnosti E.....	55
Tabulka 9: porovnání vrubové houževnatosti.....	64

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PC	polykarbonát
PMMA	polymethylmetakrylát
PS	polystyren
PE	polyetylen
LDPE	nízkohustotní polyetylen
PP	polypropylen
iPP	izotaktický polypropylen
γ -iPP	gama neukleonovaný izotaktický polypropylen
SAXS	maloúhlová rentgenová difrakce
WAXS	širokoúhlová rentgenová difrakce
DSC	diferenciální snímací kalometrie
DMA	dynamická mechanická analýza
OM	optická mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
FTIR	Fourierova transformace infračerveného záření
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
T_c	teplota krystalizace
Metyl	Metyltriethoxysilan
Pteo	Propyltriethoxysilan
Octeo	Octyltriethoxysilan
Octadecyl	Octadecyltriethoxysilan

