



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Disertační práce

**Charakterizace polymerních materiálů
s modifikovanými plnivý**

Characterization of polymer materials with modified fillers

Autor: Ing. David Jaška

Studijní program: Technologie makromolekulárních látek (P0531D130057)

Školitel: prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

Zlín, červen 2026

Klíčová slova: Polypropylen, krystalizace, tepelná stabilita, oxid křemičitý, celulóza, organosilany, organofilizace.

Key words: Polypropylene, crystallization, thermal stability, silica, cellulose, organosilanes, organophilization.

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

Rád bych vyjádřil poděkování všem kolegům, rodině a přátelům, kteří mě podporovali a pomáhali mi dosáhnout tohoto milníku. Největší poděkování náleží mému školiteli, šéfovi a příteli, prof. Ing. Romanovi Čermákovi, Ph.D., za jeho neutuchající podporu nejen během studia, ale i za to, že je mým průvodcem akademickým a profesním světem. Dále bych rád poděkoval Ing. Janě Navrátilové, Ph.D., která si na mě našla čas vždy, kdy jsem potřeboval. Mé díky za nejen odborné konzulace patří všem kolegům z Ústavu inženýrství polymerů a z celé Fakulty technologické.

Z celého srdce děkuji svému partnerovi, Vilémovi Jaškovi Coufalovi, za jeho neustálou podporu, víru v mé životní směřování a za to, že při mně stál i v obdobích, kdy se ne vždy vše dařilo. Děkuji svým rodičům za důvěru, podporu a svobodu vydat se cestou, která je mi srdcem blízká.

Abstrakt

Tato disertační práce se zabývá vlivem povrchové modifikace anorganických a přírodních plniv na strukturu, krystalizační chování a tepelnou stabilitu izotaktického polypropylenu (iPP). Pozornost je zaměřena na silanizaci částic oxidu křemičitého a celulózových vláken pomocí alkoxysilanů lišících se délkou alkylového řetězce a na studium jejich vlivu na chování iPP.

První část práce je věnována krystalizačnímu chování iPP v přítomnosti silanizovaných částic SiO_2 . Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a širokoúhlého rozptylu rentgenových paprsků bylo prokázáno, že organosilanem modifikované částice SiO_2 podporují tvorbu β -fáze iPP, přičemž její relativní zastoupení roste s délkou alkylového řetězce silanu. Polymorfní složení iPP je ovlivněno rovněž podmínkami krystalizace, zejména rychlostí chlazení a teplotou krystalizace. Významný obsah β -fáze byl dosažen při použití SiO_2 modifikovaného oktadecyltriethoxysilanem v kombinaci s rychlým chlazením nebo izotermní krystalizací pod $134\text{ }^\circ\text{C}$, a to již při velmi nízkém obsahu částic SiO_2 . Analýza krystalizační kinetiky založená na kombinaci Hoffman-Lauritzenovy teorie a Avramiho modelu ukázala že, kinetika krystalizace není modifikací ovlivněna.

Druhá část práce se zaměřuje na studium tepelné stability celulózových vláken a vliv jejich silanizace na degradační chování. Tepelná stabilita nemodifikovaných a silanizovaných vláken byla analyzována pomocí termogravimetrické analýzy a izokonverzních metod. Bylo prokázáno, že silanizace výrazně ovlivňuje tepelnou stabilitu celulózových vláken. Změněná povrchová chemie vláken se následně promítá i do tepelné stability kompozitů iPP s celulózovými vlákny, zejména prostřednictvím zlepšené kompatibility mezi vláknem a polymerní maticí.

Abstract

This PhD Thesis focuses on the effect of surface modification of inorganic and natural fillers on the structure, crystallization behavior, and thermal stability of isotactic polypropylene (iPP). Particular attention is paid to the silanization of silica particles and cellulose fibers using alkoxysilanes differing in alkyl chain length, and to the study of their influence on the behavior of iPP.

The first part of the dissertation is devoted to the crystallization behavior of iPP in the presence of silanized SiO₂ particles. Differential scanning calorimetry and wide-angle X-ray scattering demonstrated that organosilane-modified SiO₂ particles promote the formation of the β -phase of iPP, with its relative content increasing with the length of the silane alkyl chain. The polymorphic composition of iPP is also influenced by crystallization conditions, particularly the cooling rate and crystallization temperature. A significant content of the β -phase was achieved using SiO₂ modified with octadecyltriethoxysilane in combination with rapid cooling or isothermal crystallization below 134 °C, even at a very low SiO₂ particle content. An analysis of crystallization kinetics based on a combination of the Hoffman–Lauritzen theory and the Avrami model showed that the crystallization kinetics are not affected by the surface modification.

The second part of the dissertation focuses on the study of the thermal stability of cellulose fibers and the effect of their silanization on degradation behavior. The thermal stability of unmodified and silanized fibers was analyzed using thermogravimetric analysis and isoconversional methods. It was demonstrated that silanization significantly affects the thermal stability of cellulose fibers. The altered surface chemistry of the fibers is subsequently reflected in the thermal stability of iPP/cellulose fiber composites, primarily through improved compatibility between the fibers and the polymer matrix.

OBSAH

ÚVOD.....	8
I. TEORETICKÝ RÁMEC.....	10
1. Anorganická a přírodní plniva pro polymerní materiály	10
1.1 Oxid křemičitý	10
1.2 Celulóza.....	13
1.3 Další plniva.....	15
2. Polypropylen	17
2.1 Chemická struktura, morfologie, vlastnosti	17
2.1 Kompatibilizace polypropylenů s plnivem	19
2.2 Krystalizační chování polypropylenů s plnivem.....	20
2.3 Tepelná stabilita polypropylenů s plnivem.....	21
3. Organofilizace.....	24
3.1 Silanizace.....	25
3.1.1 Silanizace oxidu křemičitého.....	27
3.1.2 Silanizace celulózy	28
3.2 Esterifikace	28
3.2.1 Esterifikace celulózy	29
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	31
5. MATERIÁLY	32
6. METODY A ZAŘÍZENÍ.....	33
6.1 Termogravimetrická analýza.....	33
6.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	33
6.3 Širokoúhlý rozptyl rentgenových paprsků	33
6.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	34
6.5 Zkouška tahem.....	35
6.6 Skenovací elektronová mikroskopie.....	35

7.	Výsledky a diskuze	36
7.1	Vliv silanizace oxidu křemičitého na krystalizační chování iPP.....	36
7.1.1	Syntéza a modifikace oxidu křemičitého	36
7.1.1	Příprava směsí.....	40
7.1.2	Morfologie	41
7.1.3	Neizotermní krystalizace a tání	45
7.1.4	Izotermní krystalizace a tání.....	48
7.1.5	Kinetika krystalizace	57
7.1.6	Mechanické vlastnosti	63
7.2	Vliv silanizace celulózových vláken na tepelnou stabilitu vláken a kompozitů iPP/CF	66
7.2.1	Příprava a modifikace celulózových vláken	67
7.2.2	Příprava kompozitů	69
7.2.3	Charakterizace celulózových vláken	69
7.2.4	Analýza izokonverzní metodou	75
7.2.1	Tepelná stabilita iPP s celulózovými vlákny	79
	PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	83
	ZÁVĚR.....	85
	TRANSPARENTNOST & ETIKA	87
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	88
	SEZNAM OBRÁZKŮ	104
	SEZNAM TABULEK.....	106
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	107
	PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORA.....	108
	ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA	111

ÚVOD

Polypropylen patří mezi nejvýznamnější syntetické polymery současnosti a představuje klíčový materiál pro široké spektrum technických i spotřebních aplikací. V této disertační práci je studován izotaktický polypropylen, který je semikrystalickým a polymorfním polymerem s mimořádně rozmanitými strukturními a aplikačními vlastnostmi. Díky své dostupnosti, příznivému poměru ceny a užitných vlastností a snadné zpracovatelnosti patří polypropylen dlouhodobě mezi nejrozšířenější polymerní materiály na světě [1–3].

Vzhledem k dlouhodobému a rozsáhlému využívání polypropylenu by se mohlo zdát, že jeho vlastnosti, chování i možnosti modifikace jsou již detailně prozkoumány. Tomu odpovídá i mimořádně rozsáhlé množství odborné literatury, kdy jsou na databázi Web of Science evidovány desetitisíce vědeckých publikací. Přesto však zůstává polypropylen materiálem, u něhož stále existuje prostor pro další studium.

V praxi je polypropylen velmi často používán ve formě směsí nebo kompozitů, které obsahují různé přísady. Tyto přísady slouží k cílenému ovlivnění fyzikálních, mechanických, tepelných či zpracovatelských vlastností materiálu, případně k optimalizaci ekonomických aspektů výroby. Přítomnost těchto přísad však zároveň přináší řadu problémů, především z hlediska jejich compatibility s polymerní matricí. Odlišná chemická povaha jednotlivých složek, zejména rozdíl mezi nepolárním charakterem polypropylenu a polárním povrchem anorganických či přírodních částic, může vést k nehomogenní disperzi přísad, tvorbě aglomerátů a ke špatné mezifázové adhezi. Jedním z účinných způsobů, jak tyto nevýhody omezit, je cílená povrchová úprava částic nebo vláken, která umožňuje jejich lepší přizpůsobení charakteru polymerní matrice.

Tato disertační práce se zaměřuje na dvě hlavní oblasti. První část je věnována studiu krystalizačního chování izotaktického polypropylenu v přítomnosti částic oxidu křemičitého. Pozornost je soustředěna především na vliv jejich povrchové úpravy na průběh krystalizace a výslednou morfologii polymeru. Druhá část se zabývá analýzou tepelné stability celulóзовých vláken a polypropylenu obsahujícího modifikovaná celulóзовá vlákna, kde je hodnocen vliv povrchových úprav na tepelnou stabilitu. V obou případech byly částicové i vláknité složky upravovány alkoxysilany lišícími se délkou alkylového řetězce.

I. TEORETICKÝ RÁMEC

1. Anorganická a přírodní plniva pro polymerní materiály

Plniva se v plastikářském průmyslu používají tak dlouho, jako polymerní materiály samotné. Mezi běžně využívaná plniva se řadí např. vrstevnaté hlinitokřemičitany, uhličitán vápenatý, celulóza, mastek, oxid křemičitý, či uhlíkové nanotrubicе. Původně byla plniva v polymerních materiálech využívána za účelem zachování objemu za cenu nižších nákladů, neboť plniva jsou zpravidla významně levnější než polymery. Plniva ovlivňují některé mechanické vlastnosti, jako tuhost, pevnost a rozměrovou stabilitu. Způsob, jakým částice ovlivní finální vlastnosti polymerního materiálu, závisí na fyzikálních aspektech plniva; na velikosti, geometrii, či specifickém povrchu částic [4–6]. Vzhledem k tomu, že tato disertační práce je zaměřena především na využití oxidu křemičitého a celulózy, následující část je věnována jejich podrobnější charakteristice.

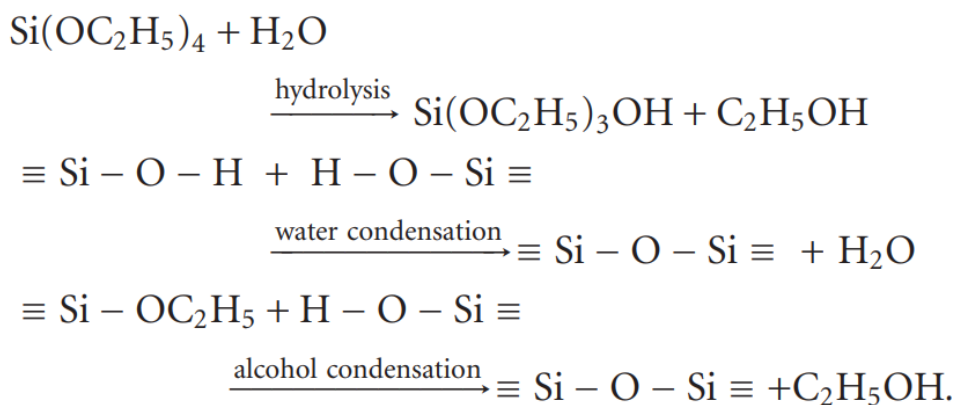
1.1 Oxid křemičitý

Oxid křemičitý (SiO_2) je materiál hojně využívaný jak v plastikářském, tak v gumárenském průmyslu, ve kterém je znám spíše pod termínem silika. Pod tímto termínem je označován SiO_2 ve všech jeho formách – krystalický/ amorfní, hydratovaný, bezvodný, hydroxylovaný. Kromě v přírodě se vyskytujícího krystalického křemene se dají formy oxidu křemičitého kategorizovat následovně:

1. Bezvodný krystalický SiO_2
2. Hydratovaný krystalický $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
3. Bezvodný amorfní SiO_2 – mikroporézní anizotropní formy jako jsou vlákna nebo destičky
4. Bezvodý a hydratovaný amorfní SiO_2 v koloidně dělené nebo mikroporézní izotropní formě (soly, gely a jemné prášky)

5. Amorfnní křemičité sklo o vysoké hustotě [7]

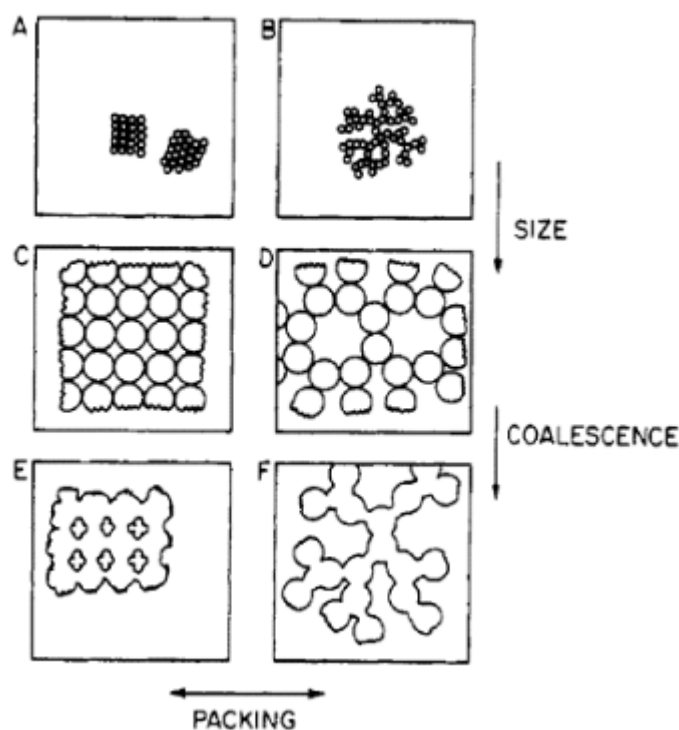
V praxi je, až na výjimky, využívána syntetická forma SiO_2 . V laboratorním měřátku se využívá kontrolovaná sol–gel syntéza SiO_2 . Jako první ji vysvětlil Werner Stöber již v roce 1968. Syntéza pomocí Stöberovy metody (*Obrázek 1*) spočívá v hydrolyze a následné kondenzaci alkoxidu křemíku, nejčastěji pomocí tetraetoxysilanu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) v prostředí etanolu a hydroxidu amonného jako katalyzátoru:



Obrázek 1: Reakční mechanismus syntézy SiO_2 [8,9]

Stöberův proces se vyznačuje odlišnými fázemi nukleace a růstu. Zpočátku se agregací silikátových oligomerů tvoří malá jádra. Jak reakce postupuje, tato jádra rostou do větších částic [10]. Kinetika hydrolyzy a následné kondenzace je ovlivněna několika faktory. Větší koncentrace TEOS vede k rychlejší nukleaci a růstu. Velmi důležitým parametrem je pH prostředí, ve kterém syntéza probíhá. Přidaný hydroxid amonný působí jako katalyzátor, který urychluje hydrolyzu i kondenzaci. Podporuje tvorbu silikátových oligomerů, které se agregují a tvoří částice [9]. Ty mohou být díky tomu menší a distribuce velikosti částic je rovnoměrnější [10]. Změna reakční teploty má také silný vliv na velikosti částic SiO_2 . S rostoucí teplotou se velikost vyražených částic výrazně snižuje. Na druhou stranu, rychlost míchání má na reakci pouze zanedbatelný vliv [11–13].

V průmyslovém měřítku srážená silika vzniká z roztoku křemičitanu sodného, který je připravován tavením křemenného písku v prostředí hydroxidu sodného. Srážení probíhá změnou pH za pomoci kyselin, obvykle kyseliny sírové. Po srážení následuje sušení, prosévání a mletí. Tímto procesem získaný SiO_2 je amorfnní a jeho částice jsou podobné sazím. Obsahuje přibližně 10 hm.% vody. Volně vázanou vodu lze odstranit sušením. Pyrogenní SiO_2 se připravuje v plynné fázi nejčastěji hydratací chloridu křemičitého. Reakce probíhá v plameni při teplotě 1000 °C nebo vyšší. Pevný produkt je poté oddělen pomocí cyklonu nebo filtrů. Malé množství zbytkového chlorovodíku je většinou odstraňováno pomocí proudu horkého vlhkého vzduchu. Díky vyšší teplotě během zpracování absorbuje pyrogenní SiO_2 méně vody než srážený SiO_2 [4,5,14].



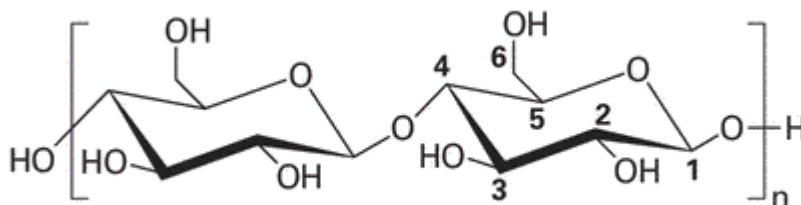
Obrázek 2: Schématické znázornění průřezů různých strukturních variací SiO_2 [7]

Při hodnocení fyzikálních vlastností je brán v potaz především tvar primárních částic, jejich velikost, distribuce a mezičásticová adheze, případně koheze mezi slinutými částicemi. Příklady strukturních variací jsou zobrazeny na Obrázku 2. Velké vazebné síly lze pozorovat na částech A, C, D a E. Na částech E a F lze

pozorovat vysokou koalescenci. Velikost částic je důležitá pro posouzení specifického povrchu, který má signifikantní vliv na finální vlastnosti [7].

1.2 Celulóza

Celulóza je přírodní polysacharid a základní stavební složka rostlinných buněčných stěn. Jedná se o nejrozšířenější biopolymer na Zemi. Poskytuje rostlinám pevnost a strukturální stabilitu. Celulóza je tvořena dlouhými řetězci β -D-glukózových jednotek, spojených $\beta(1\rightarrow4)$ glykosidickými vazbami (Obrázek 3), což jí dodává vysokou mechanickou pevnost a odolnost vůči degradaci běžnými enzymy a chemikáliemi. Každá anhydroglukózová jednotka obsahuje tři hydroxylové skupiny, konkrétně jednu primární hydroxylovou skupinu v poloze C6 a dvě sekundární hydroxylové skupiny v polohách C2 a C3. Tyto hydroxylové skupiny hrají zásadní roli v určování fyzikálních a chemických vlastností celulózy, neboť představují hlavní místa pro intermolekulární interakce i chemické modifikace.

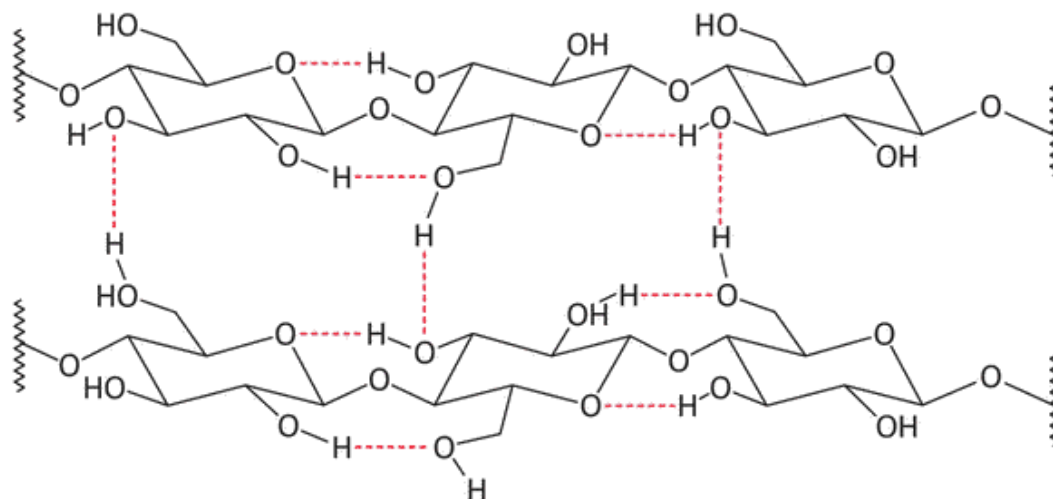


Obrázek 3: Obecná chemická struktura celulózy

vč. číslování atomů uhlíku v anhydroglukózové jednotce celulózy

Celulózové řetězce mají své jednotky umístěny tak, že jejich sousední molekuly mohou vytvářet silné vodíkové můstky, které brání rotaci a vedou ke zpevnění řetězce. Tyto jednotky v počtu 2000-27000 tvoří dlouhý, nerozpustný, přímý řetězec lineárního homopolymeru. S délkou jedné jednotky 0,515 nm tak mohou být řetězce celulózy dlouhé 1 až 14 μm . Intramolekulární vodíkové můstky stabilizují konformaci jednotlivých řetězců, zatímco intermolekulární vodíkové

můstky propojují sousední řetězce do vysoce uspořádaných krystalických oblastí, jak je znázorněno na *Obrázku 4*.



Obrázek 4: Intra- a intermolekulární vodíkové můstky v celulóze

Celulóza je polymorfní a existuje ve čtyřech krystalických modifikacích. V přírodě se vyskytující celulóza I se dále dělí na modifikace I α a I β . Forma I α představuje triklinickou fázi s jedním řetězcem, zatímco forma I β se skládá s monoklinických krystalických buněk se dvěma celulóзовými řetězci. Forma I α se vyskytuje v primitivních organismech, jako jsou bakterie, forma I β je produkována většinou rostlin. Celulózu II, lze připravit z přírodní celulózy tzv. mercerizací, při níž dochází k nabobtnání celulózy I v alkalickém prostředí. Při tomto procesu dochází k přechodu z uspořádání s paralelními celulóзовými řetězci na konfiguraci s antiparalelními řetězci. Celulóza II, stejně jako celulóza I β , má monoklinickou krystalickou mřížku, rozdíl je však právě v uspořádání řetězců. Tato forma je termodynamicky stabilnější, především díky většímu počtu vodíkových můstků. Celulózu II lze připravit také regenerací. Ta spočívá v rozpuštění celulózy v rozpouštědle a následném vysrážení ve vodném prostředí. Tento postup se běžně využívá při přípravě celulóзовých vláken. Celulózu III lze připravit působením amoniaku nebo organických aminů buďto na celulózu I za

vzniku celulózy III_I, nebo působením na celulózu II za vzniku celulózy III_{II}. Celulóza III krystalizuje do hexagonální krystalické mřížky. Celulózu IV lze připravit z celulózy III, vystavením této formy vysoké teplotě v glycerolu. Celulóza IV_I vzniká z celulózy III_I a celulóza IV_{II} z celulózy III_{II}. Celulóza IV je považována za neuspořádanou formu celulózy I. Vyskytuje se v některých houbách a rostlinách.

Díky své obnovitelnosti a biologické odbouratelnosti se celulóza stala klíčovým materiálem v řadě průmyslových odvětví. Používá se při výrobě papíru, textilií (například bavlny či viskózy) a biopolymerů. V chemickém průmyslu se celulóza modifikuje na deriváty jako je nitrocelulóza, karboxymethylcelulóza nebo hydroxypropylcelulóza, které jsou uplatňovány v potravinářství, farmacii a kosmetice. V oblasti polymerních materiálů je celulóza využívána za účelem zlepšení mechanických vlastností a snížení ekologické stopy syntetických polymerů. Její nanostrukturované formy, jako jsou mikrokrytalická celulóza a nanocelulóza, nabízí jedinečné vlastnosti, např. vysokou pevnost a, v porovnání s jinými plnivými, schopnost vytvářet lehké a ekologicky šetrné kompozity [15].

1.3 Další plniva

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou nanostruktury složené z jedné nebo více vrstev grafenu stočených do trubicovitého tvaru. CNT jsou často používány jako výztužná plniva v polymerních matricích, protože výrazně zlepšují mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti výsledného kompozitu. Přidáním i malého množství CNT (často pod 5 hm.%) lze výrazně zvýšit pevnost v tahu, modul pružnosti a houževnatost polymeru. Jedním z hlavních problémů při použití CNT v polymerech je jejich tendence k aglomeraci, což zhoršuje disperzi v matrici a omezuje jejich efektivitu. K dosažení rovnoměrné disperze jsou proto využívány například ultrazvuková dispergace, funkční modifikace CNT nebo využití kompatibilizátorů. Povrchová úprava CNT silanizací může výrazně zlepšit jejich

kompatibilitu s polymerní matricí a zvýšit jejich účinnost jako výztužného materiálu.

Mastek je běžně se vyskytující minerál, který chemicky odpovídá hydratovanému křemičitanu hořečnatému. Jedná se o minerál relativně měkký s vlastnostmi podobnými uhličitanu vápenatému. Avšak na rozdíl od něj, mastek zvyšuje modul pružnosti v ohybu a zároveň snižuje rázovou houževnatost. Při plnění materiálů mastkem se obvykle používá podíl do 50 hm.% a velikost jeho částic se pohybuje mezi 1–100 μm . Použitím tohoto plniva je dosahováno zvýšení tuhosti, lepšího povrchového vzhledu, rozměrové stability a snížení smrštění při zpracování materiálu. V automobilovém průmyslu je běžně polypropylen plněný mastkem využíván na nárazníky, části karoserie, palubní desky a obložení interiéru [4,5,14].

Uhličitan vápenatý (CaCO_3) je nejčastěji a nejvíce využívaným plnivem určeným pro polyolefiny. Jeho hlavní úlohou je snížit náklady nahrazením části objemu polymeru. CaCO_3 je minerál běžně se nacházející v zemské kůře a může se vyskytovat například jako vápenec, křída nebo mramor. Možné je také použití chemicky vysrážené formy CaCO_3 , která má homogenní velikost částic. Obvykle je používáno plnění 10–60 hm.% částic CaCO_3 . Polypropylen plněný CaCO_3 má široké využití zejména v automobilovém průmyslu a při výrobě zahradního nábytku. V automobilovém průmyslu je používán na výrobu nárazníků, částí karoserie, palubních desek a obložení interiérů, což umožňuje dosáhnout kvalitních a odolných součástí za ekonomicky výhodnějších podmínek [4,5,14].

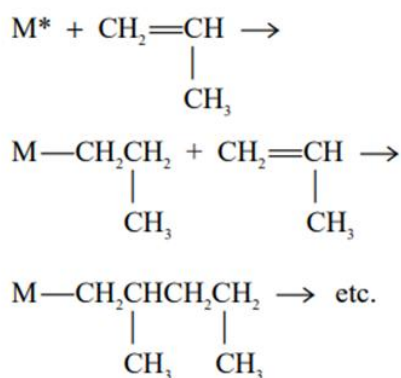
Kaolin je hydratovaný křemičitan hlinitý. Jeho použitím je zlepšována tvrdost, pevnost odolnost proti oděru. Díky své žáruvzdornosti je vhodný pro díly vystavené vysokým teplotám. Obvyklé množství plnění se pohybuje mezi 20–40 hm.%. Někdy bývá kaolin využíván jako náhrada za saze, a to díky vhodnému tvaru částic [5,14].

2. Polypropylen

2.1 Chemická struktura, morfologie, vlastnosti

Polypropylen patří mezi nejdůležitější komoditní termoplasty. Jeho průmyslový význam vychází z kombinace nízké hustoty, relativně vysoké tuhosti, dobré chemické odolnosti a dobré zpracovatelnosti, což z něj činí základní materiál pro obalový průmysl, automobilový sektor a mnoho dalšího. Výchozím monomerem je propen, nenasycený uhlovodík vznikající jako vedlejší produkt při tepelném a katalytickém zpracování ropy a zemního plynu, který se po separaci a čištění používá pro polymeraci [16–18].

Polypropylen se průmyslově vyrábí převážně koordinanční polymerací propenu za přítomnosti heterogenních Zieglerových–Nattových katalyzátorů které poskytují definovaná aktivní centra pro řízený růst makromolekulárních řetězců. Mechanismus polymerace (Obrázek 5) spočívá v sekvenčním vkládání monomeru do vazby mezi aktivní kovové centrum M^* a koncový uhlík rostoucího řetězce, přičemž uhlíky vázané dvojnou vazbou v molekule propenu vstupují do této vazby spojující kovovou skupinu a poslední atom uhlíku a prodlužují hlavní řetězec polymeru o další jednotku. Výsledkem je dlouhý uhlíkový řetězec, na němž jsou na každý druhý atom uhlíku navázány metylové ($-CH_3$) skupiny, jejichž prostorové uspořádání určuje stereochemii a tím i fyzikální vlastnosti materiálu [16–18].



Obrázek 5: Reakce funkční skupiny a rostoucího polymerního řetězce [16]

Mechanické a tepelné vlastnosti izotaktického polypropylenu (iPP) jsou úzce svázány s jeho takticitou a stupněm krystalinity. Vyšší takticita (delší izotaktické sekvence) vede k vyšší krystalinitě, a tedy i k vyšší tuhosti, mezi kluzu, teplotě tání a lepší rozměrové stabilitě při zvýšených teplotách. Naopak příliš vysoká krystalinita může snižovat rázovou houževnatost a podporovat křehký lom, zejména při nízkých teplotách nebo vyšším zatěžování. Některé vlastnosti iPP jsou podobné polyetylenu (např. dielektrické chování nebo rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech), nicméně přítomnost metylových skupin a terciárních uhlíků v hlavním řetězci činí iPP citlivějším k oxidační degradaci [16,19].

Polypropylen má polymorfní charakter, může se vyskytovat ve třech různých krystalografických formách – monoklinické α -fázi, trigonální β -fázi a ortorombické γ -fázi. α -fáze je převládající formou, která vzniká při běžných zpracovatelských podmínkách. Vykazuje vyšší modul pružnosti a mez kluzu, zatímco β -fáze vykazuje vyšší rázovou houževnatost a vyšší prodloužení při přetržení. β -fáze se v menším množství vyskytuje při vysokém podchlazení materiálu během krystalizace. Vyššího množství této formy lze dosáhnout přidáním nejčastěji tzv. specifických β -nukleačních činidel, jako je adipát zinečnatý [20] nebo N,N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid [21]. Obecně však krystalizaci neovlivňují pouze nukleační činidla. Na krystalizaci mohou mít vliv jakékoliv další přísady do polymeru přidané, či prostě jen nečistoty v polymeru se vyskytující. Tyto látky způsobují snížení nukleační energetické bariéry, která je potřebná k vytvoření nukleačních zárodků [18,22,23].

Z praktického hlediska je iPP se zvýšeným obsahem β -fáze považován za atraktivní alternativu zejména tam, kde je požadována zvýšená schopnost pohlcování energie a odolnost proti křehkému lomu. Takový materiál, kombinující mírně nižší tuhost s vyšší rázovou odolností a tažností, se uplatňuje např. v tlakových potrubních systémech, dílech vystavených dynamickému

zatěžování a v automobilových komponentech, kde je důležitá bezpečnost při nárazu. Kromě toho může vhodné řízení krystalizačních podmínek a volba nukleačních činidel zlepšovat i zpracovatelnost (nižší vnitřní pnutí, menší sklon k prasklinám při chlazení) a umožňuje optimalizaci struktury v tenkých výliscích či vláknech [16,24–26].

2.1 Kompatibilizace polypropylenu s plnivem

Polypropylen je materiál s nepolárním charakterem. Tato vlastnost negativně ovlivňuje interakci s polárními plnivy, která jsou přidávána za účelem modifikace jeho vlastností. Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících chování anorganických částic v polymerní matici je jejich dispergace. Rovnoměrná disperze částic v matici je klíčová pro dosažení homogenních vlastností a minimalizaci aglomerace. Existují dva způsoby, kterými lze přistupovat k tomuto problému. První možností je modifikovat polymerní matici roubováním maleinanhydridu na řetězec polymeru. Tím vzniknou polární skupiny, které mohou interagovat s polárními plnivy, čímž dochází ke zvýšení vzájemné adheze. Maleinanhydrid také reaguje s povrchovými skupinami plniva a tvoří vazby mezi iPP a plnivem, což vede ke zlepšení disperze a vzájemné adhezi. Druhou metodou je povrchová modifikace plniv, tzv. organofilizace. Organofilizace pomocí vazebných či nevazebných činidel je proces modifikace povrchu s cílem zvýšit jeho afinitu nebo kompatibilitu k organickým látkám [27–29].

Nevazebná činidla fungují pouze na fyzikálních interakcích. Kompatibilita je zajištěna pouze na základě stejné polarit. Polymerní matrice s modifikovaným plnivem interaguje pomocí mezimolekulárních Van der Waalsových sil. Tyto interakce někdy nemusí být natolik silné, aby zvýšily mezifázovou adhezi, která je potřebná k vytvoření nukleačního zárodku. Další problém, např. konkrétně mastných kyselin, je rozdílná teplota tání, respektive teplota tání modifikátoru plniva je nižší než teplota tání iPP. Modifikátor plniva je tedy v roztaveném iPP

v kapalném stavu, což ztěžuje roli plniva ovlivnit heterogenní nukleaci iPP [14,30]. Obecnému popisu organofilizace je věnována celá kapitola 3.

2.2 Krystalizační chování polypropylenu s plnivem

Zvláštní skupinou přísad, které mohou ovlivňovat krystalizaci, jsou částicová plniva. Řídicím parametrem, který rozhoduje o nukleačních schopnostech plniva, je mezifázová energie, tedy volná energie na rozhraní plniva a polymeru [31]. Ta závisí na více parametrech, jako je specifický povrch částic, topologie či morfologie plniva [32].

Z běžně využívaných minerálních plniv má mastek ve vztahu k iPP největší nukleační schopnosti. Přítomnost mastku zvyšuje hustotu nukleačních center a teplotu krystalizace iPP [33,34]. Zásadní zvýšení krystalizační teploty bylo pozorováno při koncentraci mastku do 1 hm.%, zatímco vyšší koncentrace již neměly takový vliv [35,36]. Důležitou roli hraje velikost částic. Jemnější částice zvyšují počáteční teplotu krystalizace, což svědčí o jejich silnějším nukleačním účinku ve srovnání s hrubšími částicemi [37–39]. Vedle velikosti je důležitá také morfologie částic – blokovitý mastek s nepravidelným tvarem podporuje krystalizaci účinněji než lupínkovitý (plátkový) tvar, a to i při stejné velikosti částic [40]. Přídavek mastku rovněž významně ovlivňuje kinetiku krystalizace iPP. Jemné částice urychlují neizotermní krystalizaci z taveniny [38]. Krystalizační chování je navíc silně závislé na smykových podmínkách během zpracování, které mohou zesílit nukleační efekt mastku [41].

Uhličitan vápenatý je ve vztahu ke krystalizaci iPP většinou klasifikován jako neaktivní plnivo [42]. Nemodifikovaný CaCO_3 má na krystalizaci pouze slabý nebo zanedbatelný vliv [42–45]. Jako málo efektivní modifikátory se jeví polydimetysiloxany, titaničitany, či mastné kyseliny [30,42]. Pokud se zvolí vhodná povrchová úprava povrchu částic CaCO_3 , lze dosáhnout zajímavých výsledků. Modifikací CaCO_3 pomocí kyseliny stearové lze docílit vznik β -fáze v iPP [46]. Částice CaCO_3 ošetřené maleinized polypropylenem urychlují

začátek krystalizace. Vliv tvaru a různých krystalických modifikací na průběh krystalizace iPP nebyl prokázán [30].

S. S. Jikan et al. [47] studovali krystalizační chování iPP plněného různými koncentracemi kaolinu. Výsledky ukázaly, že se zvyšujícím se obsahem kaolinu a zpracovatelskou teplotou se posouvá teplota krystalizace na vyšší hodnoty a zkracuje se celkový čas krystalizace.

Předmětem mnoha studií je také morfologie iPP plněného částicemi SiO_2 . A. K. Schlarb et al. [48] zaznamenali, že s rostoucí koncentrací SiO_2 v iPP dochází ke vzniku menších sférolitů a k posunu teploty krystalizace k vyšším hodnotám. Tyto trendy pozorovali také A. Pustak et al. [49], kteří svou studii rozšířili o více proměnných. Srovnávali mikroplniva, jak nemodifikovaná, tak i modifikovaná organickými uhlíkatými sloučeninami, s dostupnými nanoplnivy, která byla buď nemodifikovaná nebo modifikovaná pomocí metakrylsilanu a hexametyldisilazanu. U modifikovaných plniv bylo docíleno lepší disperze a menšího shlukování částic než u nemodifikovaného SiO_2 . Zajímavým zjištěním však bylo, že částice SiO_2 s upravenými nepolárními povrchy indukovaly vznik větších sférolitů než částice s polárními povrchy, a to na celé koncentrační škále. Toto bylo pozorováno jako u nanoplniva, tak u mikroplniva. Velikost sférolitů je tedy více ovlivněna charakterem povrchu částic než jejich velikostí. Důvodem je změna mezifázové adheze na rozhraní plniva a polymerní matrice. Ani v jedné z uvedených prací však nebyla zjištěna změna polymorfního složení iPP.

2.3 Tepelná stabilita polypropylenu s plnivem

Tepelná stabilita iPP je často limitujícím faktorem jeho použití, zejména v aplikacích vystavených zvýšeným teplotám. Z tohoto důvodu je dlouhodobě studováno začlenění částicových plniv jako účinný nástroj ke zlepšení tepelné stability i mechanických vlastností iPP. Řada prací popisuje, že použití organických, anorganických a nanostrukturních plniv může vést ke změně tepelné stability iPP.

Například oxid zinečnatý byl identifikován jako materiál, který nejen udržuje nebo mírně zvyšuje tepelnou stabilitu iPP, ale současně zlepšuje jeho dielektrické vlastnosti [50]. Grafen významně zvyšuje jak tepelnou, tak mechanickou odolnost kompozitů, přičemž použití anhydridu kyseliny maleinové napomáhá lepší kompatibilitě mezi plnivem a polymerní matricí [51]. Podobně bylo prokázáno, že začlenění nanoplátek disulfidu molybdenu vede ke zlepšení tepelné stability, mechanických vlastností i indexu toku taveniny, což je výhodné z hlediska zpracovatelnosti materiálu [52]. Další studie uvádějí, že plniva na bázi oxidu křemičitého, ignimbritu nebo oxidu vápenatého přispívají ke zvýšení tepelné stability iPP. Tyto materiály nacházejí uplatnění zejména v automobilovém a obalovém průmyslu [53,54]. Hybridní plniva kombinující přírodní a nanostrukturní složky, například celulózu a grafen, vykazují synergické efekty, které se projevují zvýšenou tepelnou stabilitou i zlepšenými mechanickými vlastnostmi iPP kompozitů [51].

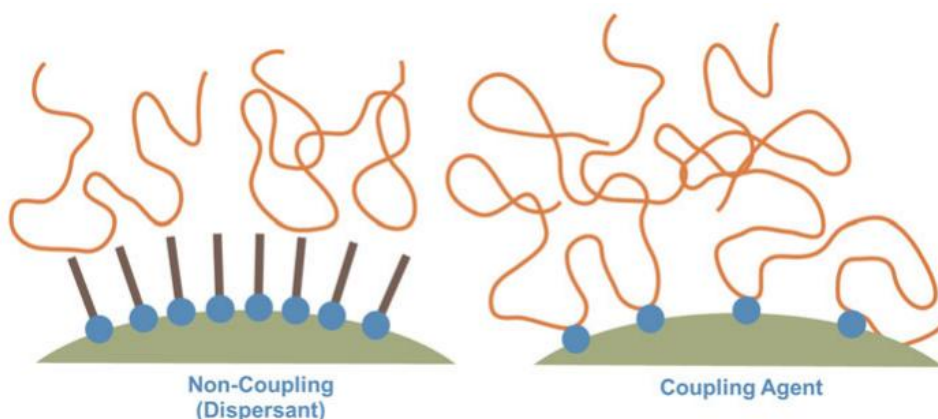
V případě celulóзовých plniv bylo pozorováno, že kombinace celulózy s nanočásticemi oxidu křemičitého vede ke zlepšení biologické rozložitelnosti i tepelné stability iPP kompozitů [55]. Celulóзовé nanokrystaly (CNCs) prokazatelně zvyšují tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti iPP, pokud jsou v polymerní matrici rovnoměrně dispergovány. Použití polypropylenu graftedého anhydridem kyseliny maleinové zlepšuje kompatibilitu mezi CNCs a iPP, což se pozitivně projevuje jak na tepelné stabilitě, tak na mechanické odezvě materiálu [56]. TEMPO-oxidovaná nanocelulóza byla rovněž využita ke zvýšení kompatibility a tepelné stability iPP kompozitů, kde plní funkci kompatibilizátoru i výztužné složky [57]. Hybridní celulóзовé kompozity obsahující další přírodní složky, jako jsou lignosulfonáty nebo lignin, vykazují rovněž zvýšenou tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti, a to díky synergickému působení jednotlivých komponent [58,59]. Kombinace celulózy s dalšími biomateriály, například vlákna agáve, zlepšují tepelné a mechanické vlastnosti iPP kompozitů [60]. Použití celulózy v iPP kompozitech tak nepřináší

pouze zlepšení tepelné stability, ale zároveň přispívá k udržitelnosti materiálů snížením závislosti na petrochemických surovinách a zvýšením potenciálu biologické rozložitelnosti [61]. Povrchová modifikace celulóзовých vláken, například fosforylací nebo esterifikací vhodných kyselin, dále přispívá ke zvýšení tepelné stability iPP kompozitů prostřednictvím zlepšení mezifázové adheze a snížení obsahu vázané vlhkosti [62,63]. Avšak ne vždy dochází ke zlepšení termální stability. Esterifikace kyselinami, které tvoří slabší nebo méně stabilní esterové vazby, může vést ke zhoršení tepelné stability. Některé kyseliny mohou tvořit vazby, které jsou náchylnější k tepelnému štěpení, což snižuje celkovou tepelnou odolnost celulózy [64]. Výzkum Janíčka et al. prokázal zhoršení tepelné stability jak samotné celulózy, tak polymerních kompozitů po esterifikaci karboxylovými kyselinami [65].

3. Organofilizace

Použití částicových plniv v praxi s sebou nese řadu výzev, se kterými je potřeba se vypořádat. Většina anorganických plniv má polární charakter, což vede ke slabé interakci s nepolárními polyolefiny. Slabá interakce se projevuje především nízkou adhezí a smáčivostí plniva v polymerní matrici. Tím je negativně ovlivněna dispergace částic; plnivo má tendenci shlukovat se do větších útvarů, známých jako aglomeráty. Tím jsou v konečném důsledku ovlivněny mechanické vlastnosti materiálu. Tato problematika bývá řešena úpravou povrchu částic plniva pomocí modifikátorů [14].

Modifikátory se chemicky naváží na povrch plniva, čímž změní jeho charakter. Plnivo je pak schopné lépe interagovat s polymerem. Mezi nejběžněji používané modifikátory se řadí organosilany, nejčastěji alkokoxysilany, dále kyseliny, či prekursor kyselin, např. anhydridy, nebo některé organokovové látky, např. hlinitany. Obecná struktura těchto látek je dělena na dvě části. První část je kotvící a slouží k chemickému navázání k povrchu plniva. Druhá část je organická a jejím úkolem je zajistit kompatibilitu, či reaktivitu s polymerní matricí. Organická část může být vazebná i nevazebná, jak je znázorněno na *Obrázku 6*.



Obrázek 6: Nevazebná a vazebná činidla [14]

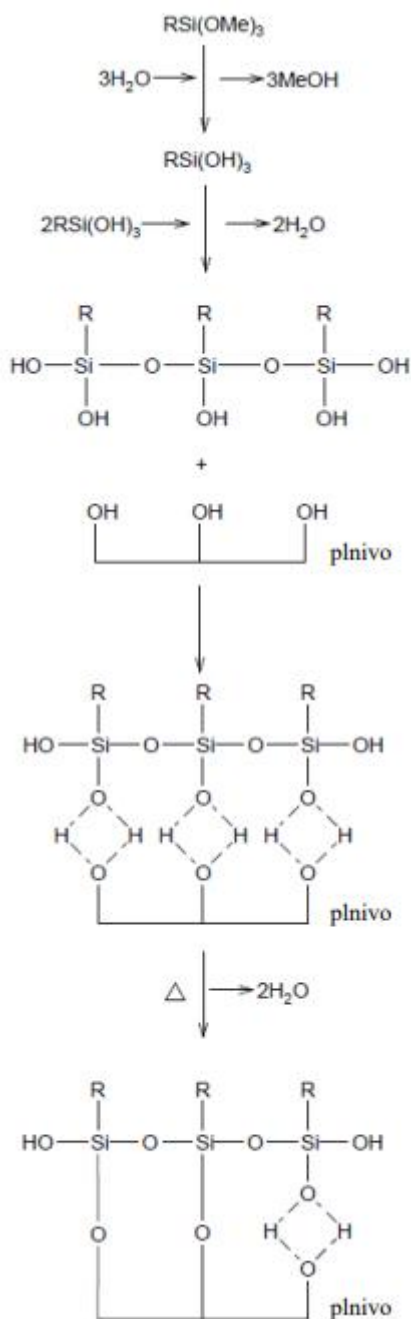
V obou případech dochází k chemickému navázání modifikátoru na povrch plniva. U vazebných činidel je zaručena silná interakce s polymerem, neboť dochází k tvorbě chemických vazeb mezi plnivem, vazebným činidlem a polymerem. U nevazebných činidel jsou tyto interakce fyzikálního charakteru a dochází k nekovalentním interakcím, jako jsou vodíkové můstky nebo van der Waalsovy síly. Zástupci nevazebných činidel mohou být např. mastné kyseliny, ale taktéž některé typy organosilanů. Pokud organosilan disponuje funkčními skupinami, řadí se mezi vazebná činidla [14].

3.1 Silanizace

Ogranokřemičité sloučeniny, jednoduše nazývané jako silany, jsou látky na bázi křemíku. Nejčastěji mají jednu organickou skupinu (např. alkyl-, vinyl-, amino-, epoxy-, merkapto-, sulfido-) a tři alkoxy skupiny reagující přímo s povrchem plniva. Obecný vzorec je [14]:



Obrázek 7 představuje obecný postup silanizace povrchu plniva. Silan nejprve reaguje s vodou, která je do systému buďto přidána, nebo se v něm přirozeně nachází, např. ve formě vlhkosti. Hydrolýzou vznikají silanolové skupiny, po které následuje částečná kondenzace za vzniku oligomerů. Kovalentní vazba vzniká reakcí oligomerů s hydroxylovými skupinami na povrchu plniva [66,67].



Obrázek 7: Průběh modifikační reakce [67]

Existují studie zabývající se praktickým prováděním modifikace; ve všech případech byly připraveny roztoky silanů smícháním s rozpouštědly jako etanol, metanol nebo kombinace alkoholu a destilované vody. pH roztoků bylo upraveno na určitý rozsah, obvykle mezi 4,0 a 5,0, pomocí kyseliny octové, která iniciovala tvorbu silanolových struktur. Hydrolyza byla prováděna mícháním roztoku po dobu mezi 1 a 2 hodinami. Materiály, které měly být ošetřeny, ať už se jednalo o SiO₂, slídu nebo uhlíková vlákna, byly ponořeny do roztoku, ve kterém

probíhala určitou dobu (řádově hodiny) povrchová modifikace. Po ošetření byla přebytečná vazebná činidla odstraněna propláchnutím etanolem a vzorky byly následně sušeny nejčastěji při zvýšených teplotách (od 80 °C do 120 °C) do úplného vysušení [68–72].

3.1.1 Silanizace oxidu křemičitého

Oxid křemičitý se dá modifikovat různými typy organosilanů, které následně ovlivňují specifické vlastnosti. Alkoxysilany, které jsou používány v rámci této disertační práce, významně mění povrchové vlastnosti SiO_2 , zejména zvyšují hydrofobitu a snižují povrchovou energii. Je známo, že s rostoucí délkou alkylového řetězce se zvyšuje hydrofobita a klesá povrchová energie částic. To se může projevit vyšším modulem pružnosti a vyšší tažností [73,74].

Aminosilany, jako je např. nepoužívanější aminopropyltriethoxysilan (APTES), vytvářejí na povrchu SiO_2 reaktivní aminové skupiny, které umožňují silné vodíkové vazby nebo dokonce kovalentní propojení s polymerní maticí. Aminosilanem modifikovaná SiO_2 významně zvyšuje disperzní stabilitu a kompatibilitu s polymerem vedoucí ke zlepšeným mechanickým i bariérovým vlastnostem výsledného materiálu [75]. Na rozdíl od alkylsilanů, povrchová úprava SiO_2 pomocí aminosilanů zvyšuje hydrofilitu díky přítomnosti polární aminové skupiny. Toho bývá využito pro zlepšení adheze lepidel, barev nebo vrstev v mikročipech [76]. Aminové vrstvy, ve srovnání s alkylsilanovou úpravou, také výrazně zvyšují energii povrchu [77].

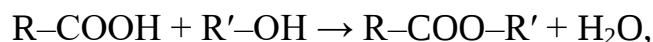
Zvláštním způsobem silanizace je modifikace povrchu v průběhu výroby plniva. Oxid křemičitý vyrobený pomocí Stöberovy metody [78] lze modifikovat ihned a ve stejném prostředí, při kterém probíhá samotné srážení částic. V prvním kroku se z tetraethoxysilanu v prostředí etanolu a vodného roztoku amoniaku za stálého míchání vysráží částice SiO_2 . V druhém kroku je přidán požadovaný organosilan, který je navázán na povrch vysráženého SiO_2 [79].

3.1.2 Silanizace celulózy

Silanizací celulózy lze docílit lepší hydrofobity a kompatibility s jinými materiály. Princip silanizace celulózy je stejný jako v případě SiO_2 . Praktické provádění se však liší především v koncentraci roztoku rozpouštědla a vody. Povrch SiO_2 má silanolové (Si-OH) skupiny, které jsou schopné reagovat s organosilany za tvorby stabilních Si-O-Si vazeb. Tyto silanolové skupiny jsou často přítomny na povrchu SiO_2 ve velkém množství a nepotřebují k vytvoření vhodných kondenzačních podmínek velké množství vody. Voda je potřebná pouze k hydrolýze alkoxy skupin silanu (např. $-\text{OCH}_3$ nebo $-\text{OC}_2\text{H}_5$), čímž vzniknou silanolové skupiny, které se dále vážou na SiO_2 . Celulóza má hydroxylové ($-\text{OH}$) skupiny, které také mohou reagovat se silany, ale povrchová hustota těchto skupin je nižší a reakce je odlišná. Celulóza potřebuje více vody, aby došlo k efektivní hydrolýze silanu, voda přispívá k lepší mobilitě silanových molekul na povrchu a tím i k účinnější reakci s hydroxylovými skupinami celulózy [80,81]. Na rozdíl od silanizace SiO_2 , kdy je hmotnostní poměr rozpouštědla a vody většinou 95:5, v případě celulózy je nutno použít 10 až 40 hm.% vody [81–84]. Reaktivita celulózy se dá zvýšit tzv. mercerizací, kdy jsou částice celulózy vystaveny působení hydroxidu sodného [84–86].

3.2 Esterifikace

Esterifikace je chemická reakce, při níž dochází ke vzniku esteru z kyseliny a alkoholu. Typickým příkladem je reakce karboxylové kyseliny s alkoholem, při které se za odštěpení vody (kondenzační reakce) vytváří esterová vazba $-\text{COO}-$ a molekula esteru. Reakce obecně probíhá podle rovnice



přičemž výsledný ester obsahuje esterovou funkční skupinu charakterizovanou vazbou $-\text{C}(=\text{O})-\text{O-R'}$. Proces esterifikace je obvykle rovnovážná a reverzibilní reakce – vzniklý ester může za vhodných podmínek podléhat hydrolýze zpět na

výchozí kyselinu a alkohol. Rovnováhu lze posunout směrem k tvorbě esteru například použitím kyseliny nebo alkoholu v přebytku, nebo průběžným odstraňováním vzniklé vody [87,88].

3.2.1 Esterifikace celulózy

Díky přítomnosti tří hydroxylových skupin na každé anhydroglukózové jednotce, konkrétně primární hydroxylové skupiny v poloze C6 a sekundárních hydroxylových skupin v polohách C2 a C3 (viz kapitola 1.2.), je celulóza vysoce reaktivním materiálem pro esterifikační reakce. Tyto hydroxylové skupiny se mohou účastnit reakcí analogických reakcím nízkomolekulárních alkoholů, přičemž dochází ke vzniku esterových vazeb mezi celulóзовým řetězcem a acylovými skupinami.

Esterifikace celulózy může probíhat jak homogenním, tak heterogenním způsobem. Při homogenní esterifikaci je celulóza rozpuštěna ve vhodném rozpouštědlovém systému (např. LiCl/DMAc, NMMO nebo iontové kapaliny), což umožňuje rovnoměrnou substituci hydroxylových skupin v celém objemu polymerního řetězce. Naproti tomu heterogenní esterifikace probíhá převážně na povrchu celulóзовých vláken nebo částic, přičemž krystalická struktura vnitřní části zůstává do značné míry zachována. Tento přístup je důležitý při povrchové modifikaci vláken a nanocelulózy, kde je žádoucí zachovat mechanickou integritu a krystalinitu materiálu.

Z hlediska chemické povahy esterifikačních činidel se estery celulózy dělí na anorganické a organické. Mezi anorganické estery patří např. dusičnany, sulfáty a fosfáty celulózy, které vznikají reakcí s příslušnými anorganickými kyselinami. Organické estery celulózy jsou připravovány acylací hydroxylových skupin pomocí karboxylových kyselin, jejich anhydridů nebo acylchloridů a představují dnes nejrozsáhlejší skupinu celulóзовých derivátů.

V praxi je nejčastějším postupem esterifikace celulózy reakce s karboxylovými anhydridy nebo acylchloridy. Typickým příkladem je příprava acetátu celulózy, který se vyrábí reakcí celulózy s kyselinou octovou a anhydridem kyseliny octové za kyselé katalýzy. Během těchto reakcí však může docházet k částečné degradaci polymerního řetězce vlivem kyselé hydrolýzy, což vyžaduje pečlivou kontrolu reakčních podmínek nebo použití mírnějších katalytických systémů.

Vedle klasických acylačních postupů byly vyvinuty také modernější metody esterifikace, například in situ aktivace karboxylových kyselin pomocí aktivačních činidel (např. karbodiimidů nebo N,N'-karbonyldiimidazolu) nebo transesterifikační reakce s vinylestery. Tyto přístupy umožňují esterifikaci za mírnějších podmínek a s menším rizikem degradace celulózového řetězce. Volba konkrétní metody esterifikace má zásadní vliv na výsledné vlastnosti esterifikované celulózy, zejména na její krystalinitu, tepelnou stabilitu, rozpustnost a kompatibilitu s polymerními matricemi [64,89–95].

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce je studium vlivu povrchové modifikace anorganických a přírodních plniv na strukturu, krystalizační chování a tepelnou stabilitu izotaktického polypropylenu.

V první části práce je cílem studovat krystalizační chování izotaktického polypropylenu v přítomnosti částic oxidu křemičitého modifikovaných alkoxyasilany lišícími se délkou alkylového řetězce. Za tímto účelem jsou částice oxidu křemičitého laboratorně syntetizovány a následně povrchově modifikovány vybranými organosilany. Připravené částice jsou standardními plastikářskými metodami zapracovány do polymerní matrice. Připravené materiály jsou studovány z hlediska krystalizačního chování, polymorfního složení a krystalizační kinetiky, se zvláštním důrazem na vznik β -fáze polypropylenu. Dále jsou hodnoceny mechanické vlastnosti s cílem posoudit praktický dopad změn krystalické struktury.

Druhá část práce je zaměřena na studium tepelné stability celulóзовých vláken a na posouzení vlivu jejich povrchové silanizace na degradační chování. Cílem je připravit celulóзовá vlákna modifikovaná pomocí alkoxyasilanů a charakterizovat vliv těchto úprav na jejich tepelnou stabilitu a degradační kinetiku. Tepelné degradační chování vláken je analyzováno pomocí termogravimetrické analýzy a izokonverzních metod. V návaznosti na charakterizaci samotných vláken je hodnocen vliv silanizovaných celulóзовých vláken na tepelnou stabilitu polypropylenu s cílem posoudit změny degradačního chování polymerních kompozitů v závislosti na povrchové úpravě vláken.

5. MATERIÁLY

Polypropylen iPP Borclean™ HC300BF s vysokou isotakticitou (>98,5 %), s indexem polydisperzity 8,0, s hmotnostním průměrem molekulových hmotností 300 000 a indexem toku taveniny ITT 3,3 g/10 min, bez obsahu kluzných, antiblokovacích nebo antistatických přísad, dodala společnost Borealis GmbH [96].

Oxid křemičitý a celulózová vlákna (CF) byly použity jako přísady. Oxid křemičitý byl získán syntézou za použití tetraetoxysilanu (TEOS), etanolu, hydroxidu amonného a kyseliny octové. Vysoce čistá středně dlouhá (50–350 µm) celulózová vlákna C6228 s typickým průměrem vláken 12–15 µm byla dodána společností Sigma-Aldrich.

Pro modifikace plniv byly použity čtyři typy alkoksysilanů dodané firmou Gelest, Inc., lišících se délkou alkylového řetězce: metyltriethoxysilan, propyltriethoxysilan, oktyltriethoxysilan a oktadecyltriethoxysilan.

6. METODY A ZAŘÍZENÍ

6.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) byla provedena na přístroji NETZSCH STA 449F1 Jupiter. Před samotným měřením byly vzorky vysušeny. Vzorky SiO₂ byly měřeny v atmosféře argonu a zahřívány rychlostí 10 °C·min⁻¹ do teploty 800 °C. Vzorky CF byly měřeny v atmosféře argonu a zahřívány rychlostmi 5, 10 a 20 °C·min⁻¹ do teploty 600 °C. Kompozity iPP s celulozoými vlákny (iPP/CF) byly měřeny rychlostí 20 °C·min⁻¹ do teploty 600 °C. Měření probíhalo v korundových (Al₂O₃) kelímcích s navážkou vzorku přibližně 5 mg.

6.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací (FTIR) byla využita pro ověření úspěšnosti funkcionalizace čistic SiO₂ a CF. Měření probíhalo metodou ATR na lisovaných tabletách, které byly připraveny ze vzorku přísady a bezvodým KBr v přibližném hmotnostním poměru 1:100. Měření probíhalo na přístroji Bruker Alpha II, u každého vzorku bylo provedeno 32 skenů.

6.3 Širokoúhlý rozptyl rentgenových paprsků

Polymorfní složení polymerních směsí bylo studováno širokoúhlým rozptylem rentgenových paprsků (WAXS) na přístroji XRDynamic 500. Měření bylo provedeno v odrazovém režimu pomocí záření CuK α v úhlovém rozsahu 2 θ od 5 do 30°.

Celková krystalinita byla vypočtena integrací ploch krystalických píků a jejich poměrem k součtu ploch krystalických a amorfních oblastí. Krystalinita byla stanovena pomocí vztahu:

$$X_C = \frac{\sum A_C}{\sum A_C + \sum A_A} \quad (1)$$

kde A_C je integrovaná plocha krystalických reflexí a A_A je plocha difuzní amorfni složky. Relativní obsah β -fáze byl vyhodnocen na základě poměru intenzity hlavního difrakčního píku $\beta(300)$ při $2\theta \approx 16.1^\circ$ k součtu intenzit charakteristických píků $\alpha(110)$, $\alpha(040)$, $\alpha(130)$, a $\beta(300)$:

$$K_\beta = \frac{A_{300}^\beta}{A_{300}^\beta + A_{110}^\alpha + A_{040}^\alpha + A_{130}^\alpha} \quad (2)$$

kde A_{300}^β je intenzita β -fáze a $A_{110}^\alpha, A_{040}^\alpha, A_{130}^\alpha$ jsou odpovídající intenzity hlavních píků α -fáze [21,97,98].

6.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Izotermní a neizotermní krystalizace byla studována diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) na přístroji Mettler Toledo DSC 1 s automatickým podavačem vzorků v atmosféře dusíku ($20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Vzorky byly vyseknuté do kruhových tělísek o průměru 6 mm s hmotností přibližně 5 mg.

Pro analýzu neizotermní krystalizace byly vzorky nejprve zahřáty z 30°C na 210°C . Po 5 minutách při 210°C byly vzorky ochlazeny na 30°C různými rychlostmi chlazení ($2, 5, 10, 20$ a $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Následoval ohřev na teplotu 210°C . Pro studium izotermní krystalizace byly vzorky zahřáty z 30°C na 210°C . Po 5 minutách při 210°C byly vzorky ochlazeny na teplotu krystalizace rychlostí $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, při níž byl vzorek udržován po celou dobu krystalizace, a poté byl opět ohříván na teplotu 210°C . Všechny ohřevy byly prováděny při rychlosti $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Krystalinita stanovená z DSC analýzy byla vypočtena z entalpie tání ΔH_m , získané z plochy pod píkem tání, a jejím porovnáním s referenční hodnotou pro 100 % krystalický polypropylen ΔH_m^* :

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \quad (3)$$

kde ΔH_m je entalpie tání (v $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$), a ΔH_m^* je hodnota pro plně krystalický vzorek, obvykle uvažovaná jako $207 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [99,100].

Pro stanovení obsahu β -fáze jsou endotermie tání přiřazené β - a α -fázi odděleny přiřazením jednotlivých píků tání v DSC křivce. Plochy pod příslušnými píky odpovídají entalpiím tání β -fáze (ΔH_β) a α -fáze (ΔH_α). Relativní podíl β -fáze se poté vypočte jako:

$$K_\beta = \frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta + \Delta H_\alpha} \quad (4)$$

kde ΔH_β a ΔH_α jsou plochy pod píky tání odpovídajícími β - a α -fázi. Tento přístup umožňuje pomocí DSC analýzy kvantifikovat jak celkový stupeň krystalinity, tak i podíl β -fáze ve vzorcích iPP.

6.5 Zkouška tahem

Mechanické vlastnosti byly zjišťovány tahovou zkouškou na zkušebním stroji Galdabini Quasar 25 podle normy ČSN ISO 527-2. Pro stanovení modulu pružnosti byla v první fázi rychlost deformace $0,3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ až do dosažení prodloužení $1\,000 \mu\text{m}$. Ve druhé fázi byla stanovena pevnost a tažnost vzorku při rychlosti deformace $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, zkouška probíhala do přetržení zkušebního tělesa.

6.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro doplnění charakterizace celulóзовých vláken byly připravené vzorky pozorovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Měření bylo provedeno na stolním skenovacím elektronovém mikroskopu Thermo Scientific Phenom XL, který umožňuje rychlé pozorování vzorků při nízkém až středním zvětšení a rozlišení. Vzorky byly umístěny na standardní nosiče a pokoveny tenkou vodivou vrstvou slitiny zlata a palladia.

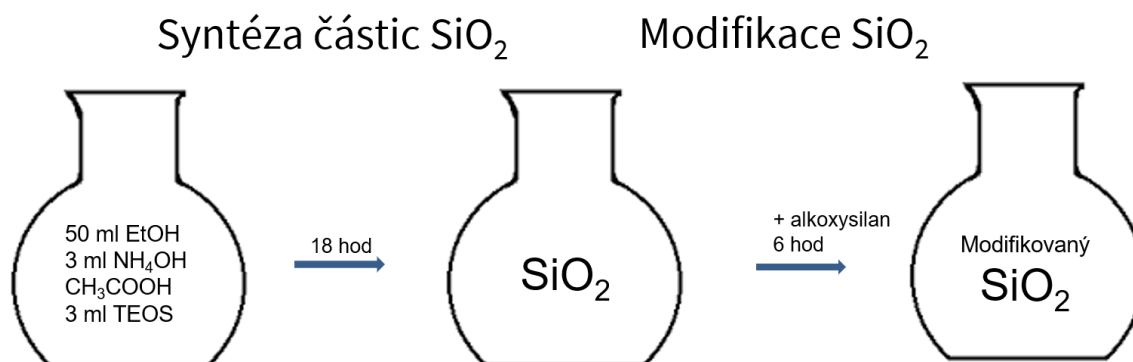
7. Výsledky a diskuse

7.1 Vliv silanizace oxidu křemičitého na krystalizační chování iPP

Tato část práce se zaměřuje na posouzení vlivu délky alkylových řetězců na chování částic oxidu křemičitého v izotaktickém polypropyleny. Připravené materiály byly hodnoceny jak z hlediska polymorfního složení, tak především z hlediska jejich krystalizačního chování.

7.1.1 Syntéza a modifikace oxidu křemičitého

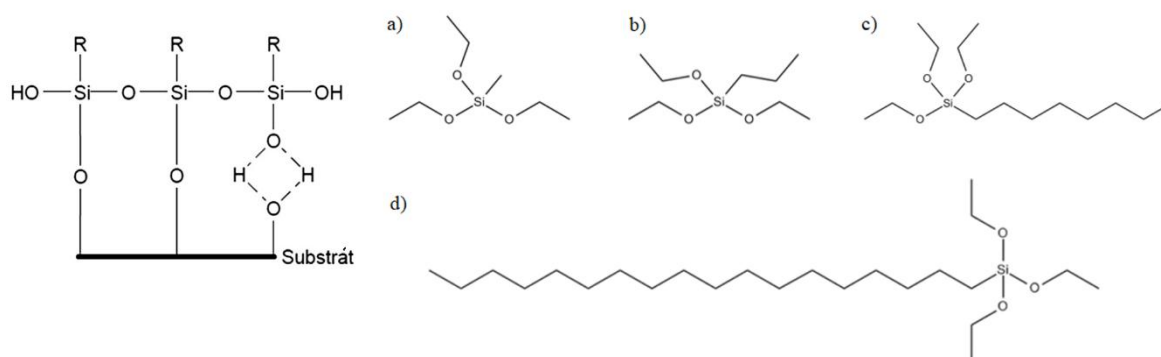
Částice oxidu křemičitého byly laboratorně připraveny pomocí Stöberovy metody, která spočívá v hydrolyze a následné kondenzaci tetraetoxysilanu (TEOS) v prostředí etanolu, hydroxidu amonného jako katalyzátoru a kyseliny octové.



Obrázek 8: Schématické zobrazení syntézy a modifikace SiO₂

Postup výroby a modifikace částic SiO₂ je schématicky zobrazen na Obrázku 8. Směs 50 ml etanolu a 3 ml vodného roztoku NH₃ byla míchána v kulaté baňce po dobu 30 minut při teplotě 50 °C. Poté byly do této směsi přidány po kapkách a za stálého míchání 3 ml tetraetoxysilanu. Reakční směs byla míchána 24 h při teplotě 40 °C. Po této době bylo do reakční směsi přidáno po kapkách 10 hm.% metyltriethoxysilanu (C1) a směs byla míchána další 2 hodiny při 40 °C. Po ochlazení byl produkt izolován centrifugací, propláchnut etanolem a vysušen do

konstantní hmotnosti. Postup byl opakován s využitím dalších tří typů alkoxyasilanů – propyltriethoxysilanu (C3), oktyltriethoxysilanu (C8) a oktadecyltriethoxysilanu (C18). Jejich množství bylo přidáváno ve stejné molární koncentraci. Schematické znázornění struktury organosilanolu navázaného na povrch SiO_2 je uvedeno na *Obrázku 9*.

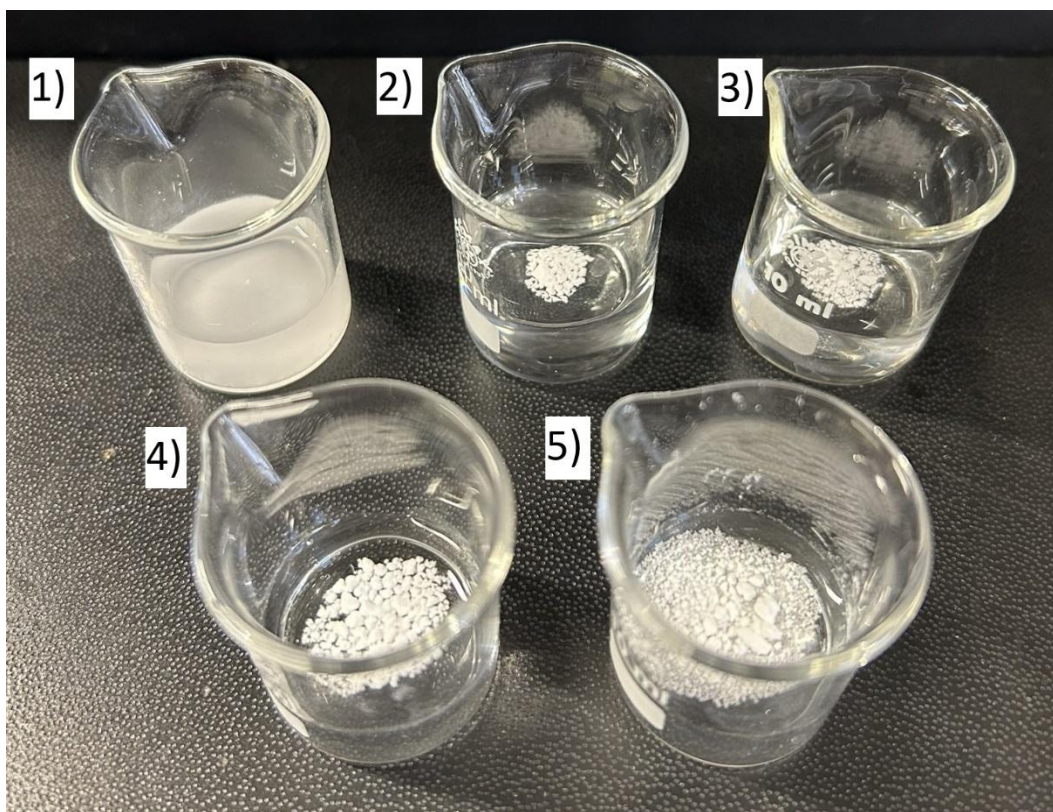


Obrázek 9: Struktura organosilanolu navázaná na povrch SiO_2 [101] kde R je $-\text{CH}_3$ u metyltriethoxysilanu (a), $-\text{C}_3\text{H}_7$ u propyltriethoxysilanu (b), $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ u oktyltriethoxysilanu (c) a $-\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ u oktadecyltriethoxysilanu (d)

Velikost částic a jejich distribuce byly stanoveny pomocí přístroje Mastersizer 3000+. Vzorek SiO_2 (16 mg) byl dispergován ve 3 mL demineralizované vody. Pro zlepšení dispergace byl vzorek sonikován po dobu 30 s. Střední velikost částic (D50) byla $0,55 \mu\text{m}$ a hodnota D95 činila $0,92 \mu\text{m}$.

Tabulka 1: Nomenklatura polymerních směsí

Vzorek	Modifikátor	Zkratka modifikátoru
PP	-	-
PP- SiO_2	Bez modifikace	-
PP- SiO_2 -C1	Metyltriethoxysilan	C1
PP- SiO_2 -C3	Propyltriethoxysilan	C3
PP- SiO_2 -C8	Oktyltriethoxysilan	C8
PP- SiO_2 -C18	Oktadecyltriethoxysilan	C18

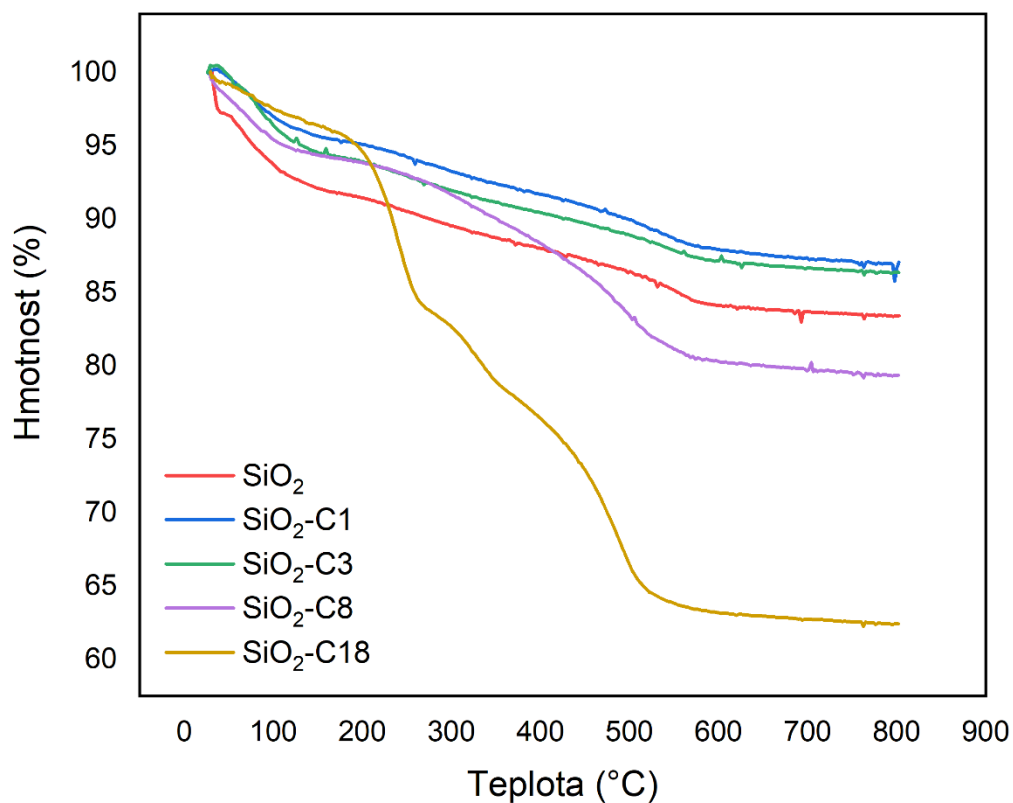


Obrázek 10: Zkouška smáčivosti částic SiO_2 ve vodě;

1) SiO_2 ; 2) $\text{SiO}_2\text{-C1}$; 3) $\text{SiO}_2\text{-C3}$; 4) $\text{SiO}_2\text{-C8}$; 5) $\text{SiO}_2\text{-C18}$

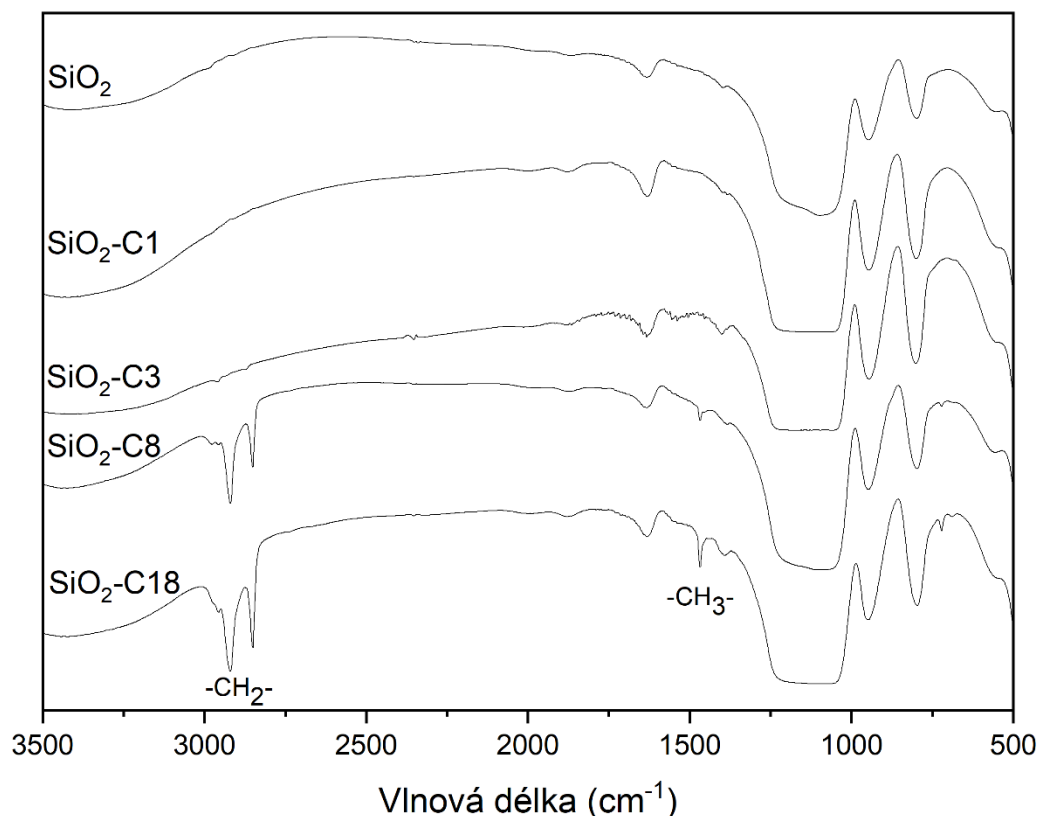
Obrázek 10 znázorňuje jednoduchou orientační zkoušku umožňující předběžné posouzení úspěšnosti povrchové modifikace částic SiO_2 . Nemodifikovaná forma SiO_2 vykazuje hydrofilní charakter, což se projevuje rovnoměrnou dispergací částic ve vodním prostředí. Naproti tomu u všech silanizovaných vzorků došlo ke změně povrchového charakteru na hydrofobní, v důsledku čehož se částice udržují na hladině a nejsou vodou smáčeny.

Pro posouzení úspěšnosti modifikace SiO_2 byla dále využita metoda TGA (*Obrázek 11*). Na termogravimetrické křivce lze očekávat úbytek hmotnosti v intervalu teplot od 125 do 600 °C. Tato teplota je spojena s dekompozicí organických sloučenin, včetně použitých organosilanů [102–104].



Obrázek 11: TGA křivky nemodifikovaných a modifikovaných částic SiO₂

Na začátku ohřevu lze u nemodifikovaného SiO₂ pozorovat větší skokový úbytek hmotnosti než u ostatních modifikovaných vzorků. Tento jev je spojen s odpařením povrchově vázané vody. Důležitější jev je ale pozorován při dalším ohřevu po překročení teploty 200 °C, kdy zejména u vzorku SiO₂ modifikovaného C18 je sledován rapidní pokles na méně než 65 % původní hmotnosti. Předpokládá se, že tento jev je způsoben dekompozicí organosilanu navázaného na povrch částic SiO₂. Nejvýraznější pokles u tohoto vzorku v porovnání s ostatními vzorky je způsoben tím, že oktadecyltriethoxysilan má nejdelší alkylový řetězec, a tedy největší molární hmotnost ze všech silanů, tudíž při použití stejného molárního procenta během modifikace je použito vyšší hmotnosti procento organosilanu, které následně podléhá destruktivní degradaci při zahřívání. Tuto hypotézu podporují výsledky měření vzorku SiO₂ modifikovaného silanem s druhým nejdelším alkylovým řetězcem, u kterého je pozorován druhý nejvýznamnější pokles hmotnosti.



Obrázek 12: FTIR spektrum nemodifikovaných a modifikovaných částic SiO_2

FTIR spektra silanizovaných částic oxidu křemičitého zobrazená na Obrázku 12 potvrzují výsledky TGA (Obrázek 11) a poskytují další důkaz úspěšné chemické modifikace povrchu SiO_2 . Ve spektrech modifikovaných vzorků se objevují nové absorpční pásy v oblasti $2\,850\text{--}2\,960\text{ cm}^{-1}$ a $1\,460\text{ cm}^{-1}$, které odpovídají valenčním vibracím C–H vazeb v $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$ skupinách alifatických řetězců navázaných silanů. Intenzita těchto pásů je tím vyšší, čím jsou tyto řetězce delší a jsou jasně zřetelné především u vzorků $\text{SiO}_2\text{-C8}$ a $\text{SiO}_2\text{-C18}$.

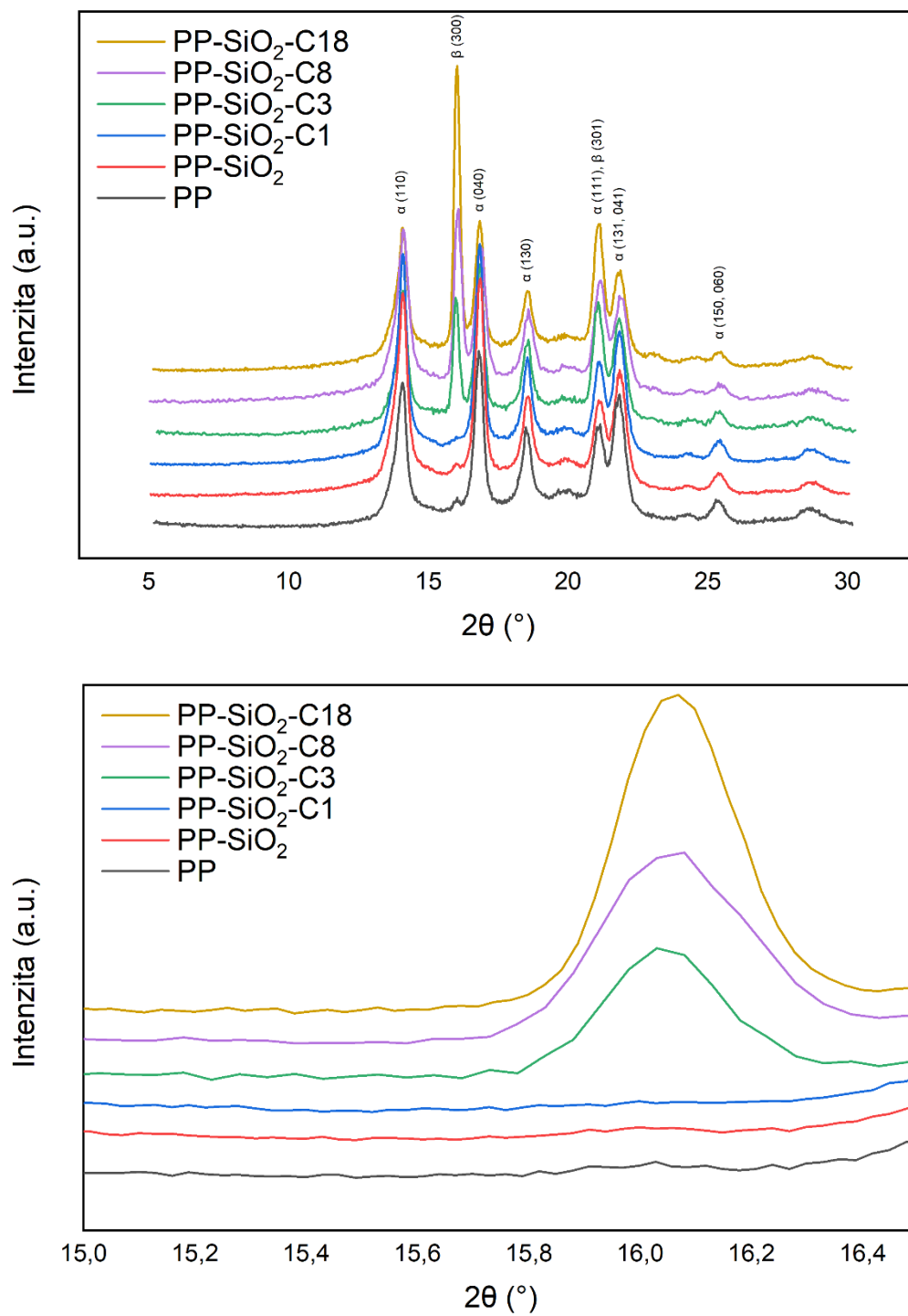
7.1.1 Příprava směsí

Směsi iPP s nízkým obsahem 0,2 hm.% (běžně používaná koncentrace nukleačních činidel [99,100,105]) modifikovaného nebo nemodifikovaného SiO_2 byly připraveny ve dvoušnekovém miniextrudéru HaakeLab. Směsi byly míchány 5 minut při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledný produkt byl vylisován do desky o tloušťce 1 mm.

Zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek byla vyrobena vstřikováním na stroji Babyplast 6/12. Proces vstřikování probíhal za konstantní teploty 220 °C nastavené ve všech teplotních pásmech. Objem vstřiku činil 5,7 cm³, vstřikovací tlak byl nastaven na 400 bar a dotlak na 300 bar. Ochlazování ve formě probíhalo po dobu 17 s. Tímto postupem byly připraveny vzorky obsahující 0,2 hm.% a 1 hm.% částic SiO₂. Tento způsob vstřikování byl zvolen s ohledem na omezené množství vysrážených částic SiO₂, které nebylo dostatečné pro realizaci standardního vstřikovacího procesu.

7.1.2 Morfologie

Pro zkoumání polymorfního složení byla provedena měření pomocí WAXS. *Obrázek 13* představuje rentgenová spektra studovaných směsí. Dominantní difrakční maxima odpovídají odrazům α -fáze iPP a píky se nacházejí přibližně při $2\theta = 14^\circ, 17^\circ, 18,5^\circ$ a $21,9^\circ$, tj. typicky pro roviny (110), (040), (130) a (131, 041). Pík při $21,1^\circ$ nelze jednoznačně přiřadit jediné fázi – jedná se o součet příspěvků α -fáze (111) a β -fáze (301). Pík β -fáze (300) při $2\theta = 16,1^\circ$ je klíčový pro identifikaci a kvantifikaci β -fáze, proto je zobrazen podrobně.

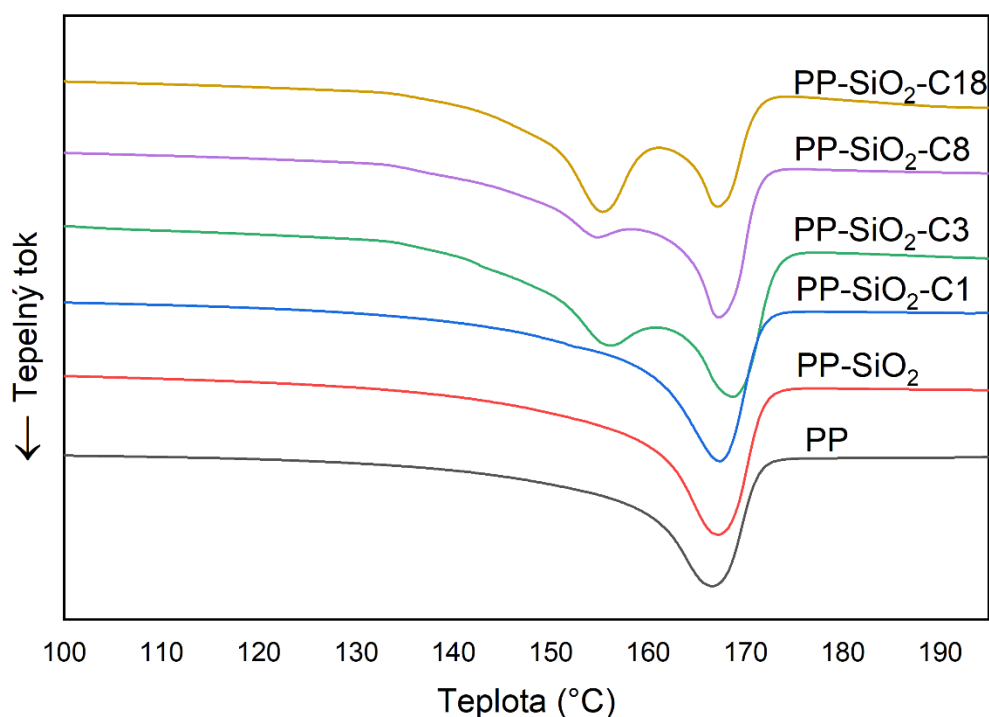


Obrázek 13: WAXS spektra studovaných směsí (nahore) a detailní pohled na β -pík (dole)

Tabulka 2: Krystalinita a obsah β -fáze studovaných směsí

Vzorek	X _c (%)	β -fáze/WAXS (%)	β -fáze/DSC (%)
PP	61	1	-
PP-SiO ₂	61	2	-
PP-SiO ₂ -C1	62	2	-
PP-SiO ₂ -C3	58	19	22
PP-SiO ₂ -C8	59	23	16
PP-SiO ₂ -C18	59	34	33

Krystalinita všech materiálů se pohybuje v úzkém rozmezí 58–61 % (Tabulka 2). Přítomnost organofilizovaných částic neovlivňuje celkovou krystalinitu polymeru. Polymorfní složení však ovlivněno je. Ve směsi PP-SiO₂-C3 je pozorován významný obsah β -fáze, konkrétně 19 %, přičemž podíl β -fáze dále roste s prodlužující se alkylovou skupinou použitého organosilanu. Nejvyšší obsah β -fáze lze vidět ve směsi PP-SiO₂-C18. Mezi nemodifikovanými částicemi a částicemi modifikovanými pomocí C1 nebyl pozorován žádný rozdíl. Délka alkylového řetězce organosilanu má významný vliv na polymorfní složení iPP.



Obrázek 14: DSC krystalizační endotermie studovaných směsí – první tání

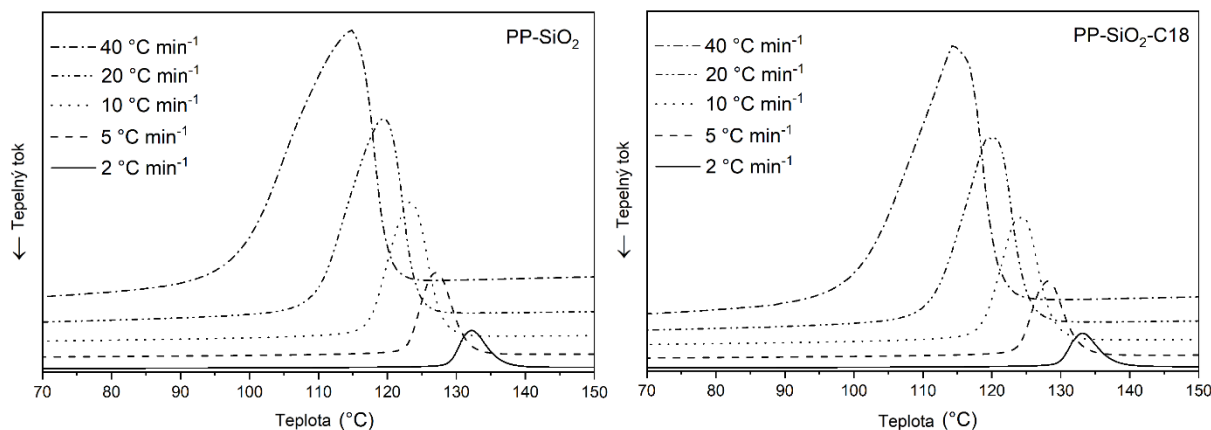
Výsledky měření získané pomocí WAXS lze porovnat s výsledky prvního tání na DSC, tedy tání materiálu, který nebyl zbaven své tepelné historie. Porovnání vypočítaného množství β -fáze z *Tabulky 2* s profilem prvního tání na *Obrázku 14* potvrzuje, že výsledky DSC ukazují téměř nulový obsah β -fáze u rychle chlazených vzorků PP, PP-SiO₂ a PP-SiO₂-C1. Přítomnost β -fáze je pozorována jako pík kolem teploty 155 °C u vzorků, kde byl použit organosilan s delším alkylovým řetězcem. Měření DSC rovněž potvrdilo, že nejvyšší obsah β -fáze je přítomen ve směsi PP-SiO₂-C18.

Odečtením poměrného signálu tání PP od signálu tání modifikovaných vzorků byl získán poměr mezi entalpiemi tání dvou krystalických fází. Za předpokladu, že obě čisté polymorfní fáze (α a β) vykazují podobné hodnoty ΔH_m^{eq} , lze na základě tohoto výpočtu odhadnout obsah β -fáze – výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 2* (odhadované chyby stanovení β -fáze jsou < 5 %). Celková shoda mezi výsledky WAXS a DSC ohledně obsahu β -fáze potvrzuje zásadní vliv vysoké rychlosti

chlazení (jako doplňkového faktoru k přítomnosti částic SiO_2) na dominantní tvorbu β -fáze v iPP.

7.1.3 Neizotermní krystalizace a tání

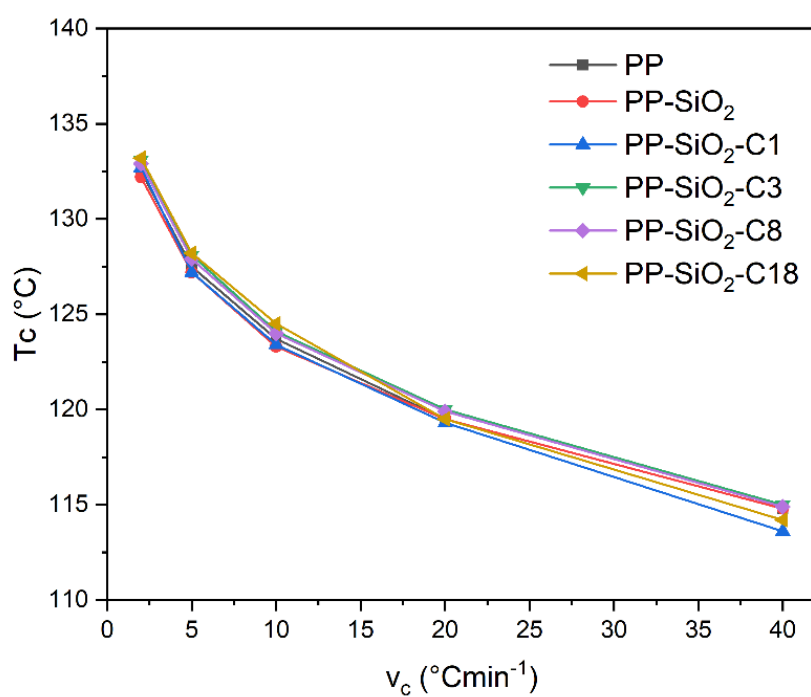
Průběh neizotermní krystalizace PP- SiO_2 a PP- SiO_2 -C18 je zobrazen na *Obrázku 15*. Výsledky ostatních směsí nejsou znázorněny, neboť průběh krystalizace je ve všech případech velmi podobný, jak je patrné z *Tabulky 3* a *Obrázku 16*. S rostoucí rychlostí ochlazování se krystalizační teplota T_c přirozeně snižuje. Ve všech případech je pozorován podobný trend, tj. teploty krystalizace při každé rychlosti ochlazování jsou u všech vzorků velmi podobné. Přítomnost nemodifikovaných nebo modifikovaných částic oxidu křemičitého má zanedbatelný vliv na vývoj T_c . Zajímavější je pozorovat chování při tání směsí krystalizovaných z taveniny při různých rychlostech ochlazování, které jsou zobrazeny na *Obrázku 17*.



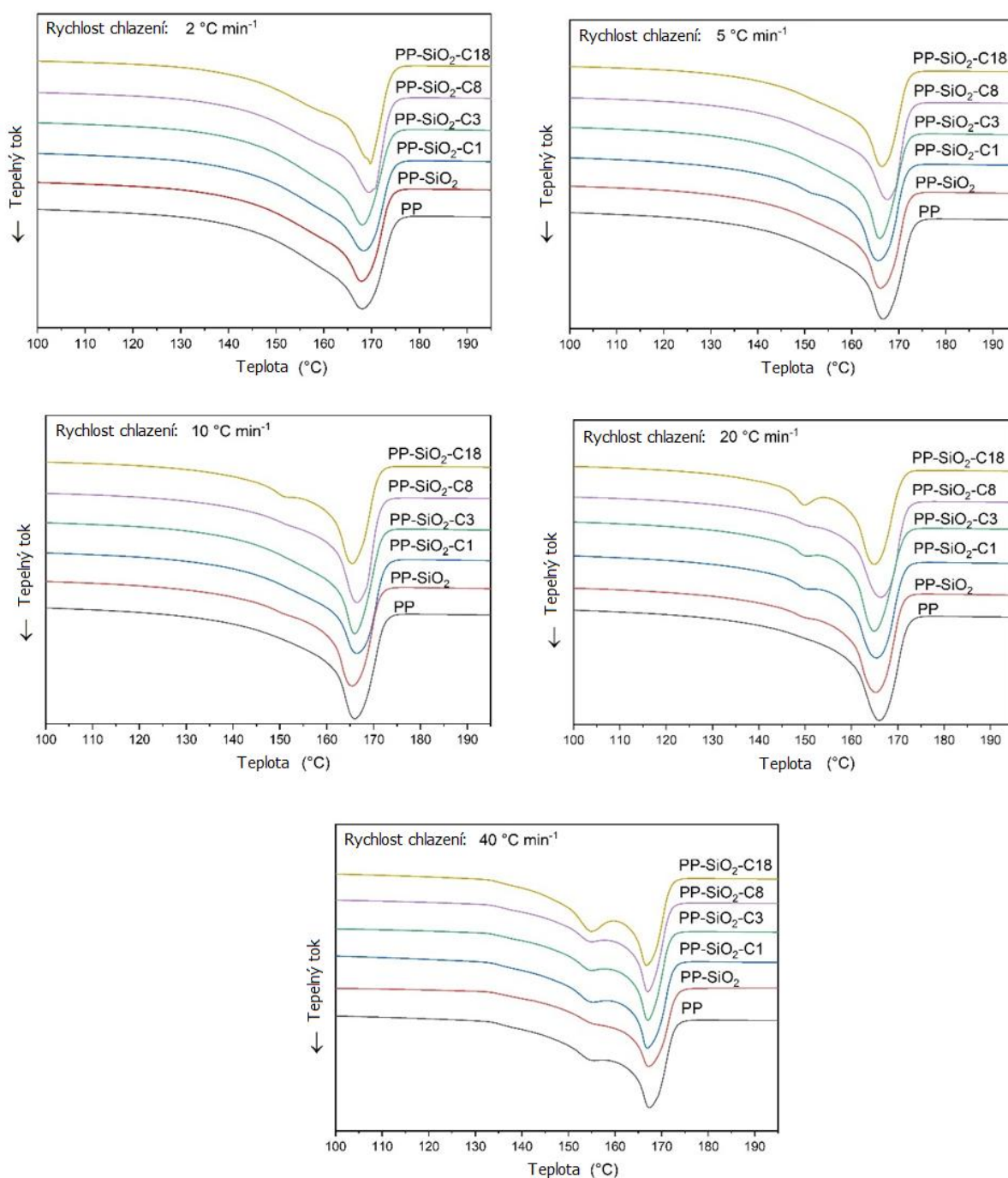
Obrázek 15: DSC krystalizační exotermie PP- SiO_2 a PP- SiO_2 -C18 při různých rychlostech chlazení

Tabulka 3: Teplota krystalizace T_c při různých rychlostech chlazení v_c

Vzorky	2 °Cmin ⁻¹	5 °Cmin ⁻¹	10 °Cmin ⁻¹	20 °Cmin ⁻¹	40 °Cmin ⁻¹
	T_c (°C)	T_c (°C)	T_c (°C)	T_c (°C)	T_c (°C)
PP	133	128	124	120	115
PP-SiO ₂	132	127	123	120	115
PP-SiO ₂ -C1	133	127	123	119	114
PP-SiO ₂ -C3	133	128	124	120	115
PP-SiO ₂ -C8	133	128	124	120	115
PP-SiO ₂ -C18	133	128	125	120	114



Obrázek 16: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení v_c



Obrázek 17: DSC endotermny při rychlosti ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ připravené neizotermní krystalizací

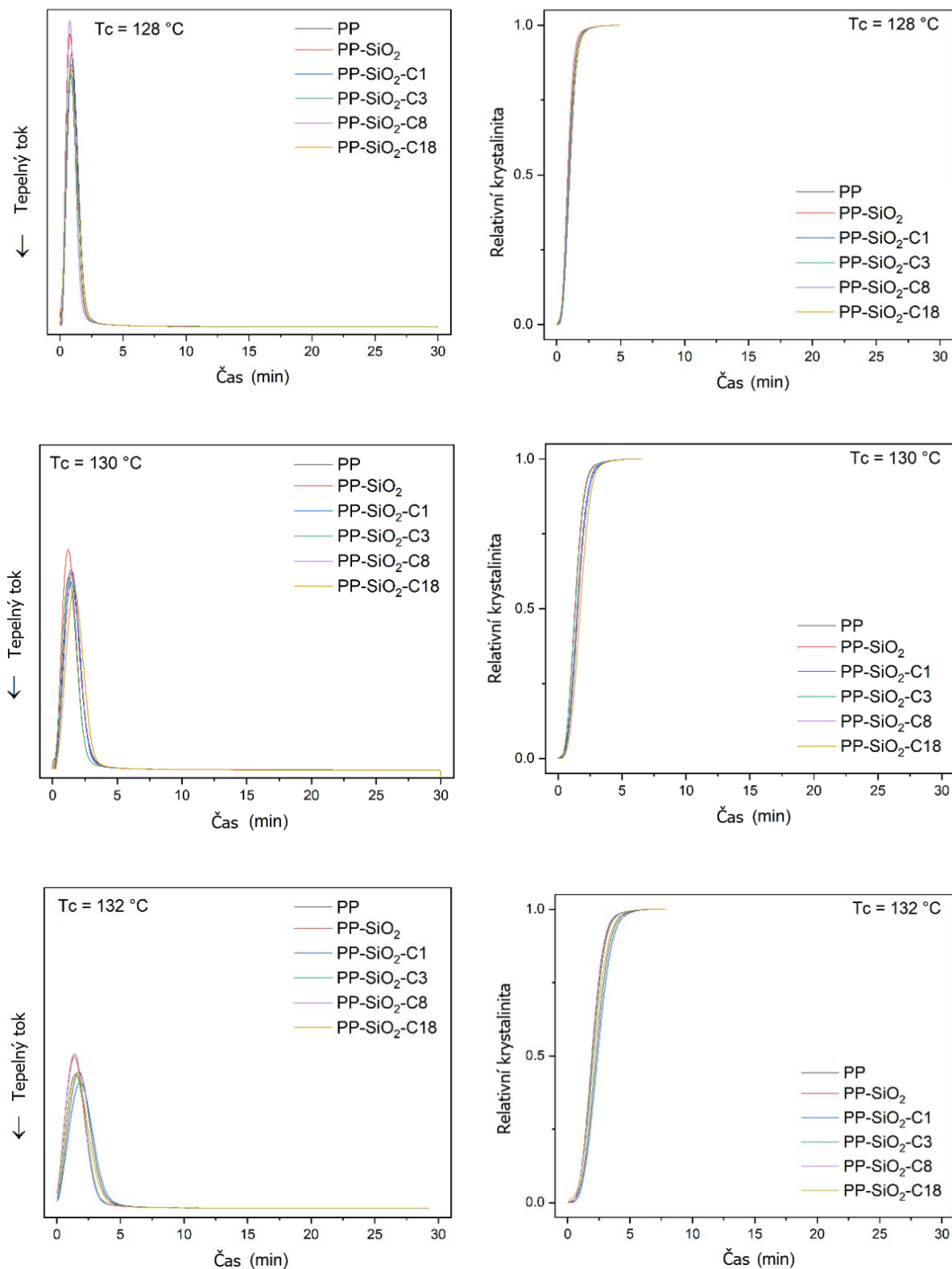
Zde lze pozorovat dominantní endotermní pík, který odpovídá tání polypropylenu v α -fázi a nachází se přibližně v rozmezí $165\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se zvyšující se rychlostí ochlazování se objevuje druhý pík kolem $150\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$, který lze přiřadit tání β -fáze polypropylenu. Křivky tání po neizotermní krystalizaci při nízkých

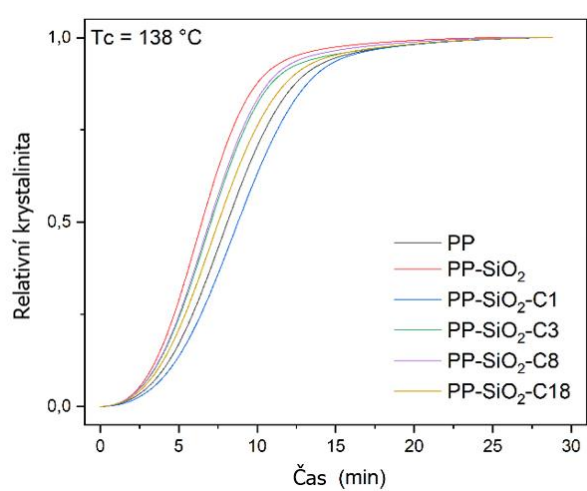
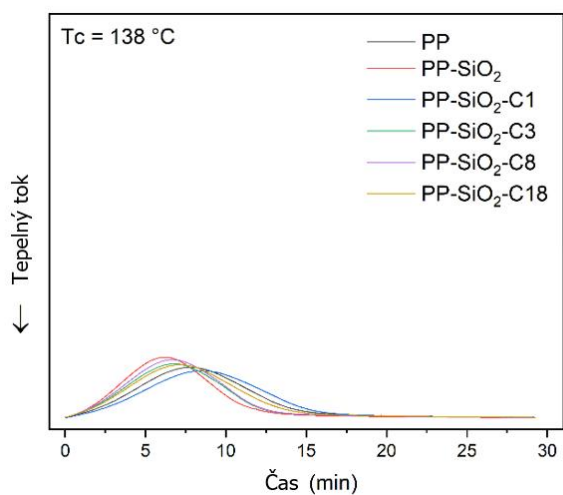
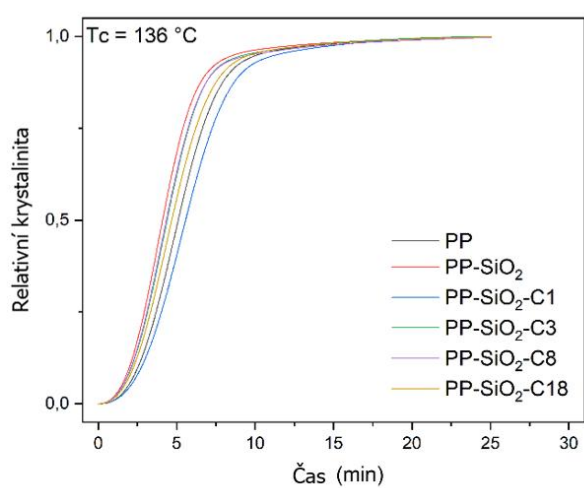
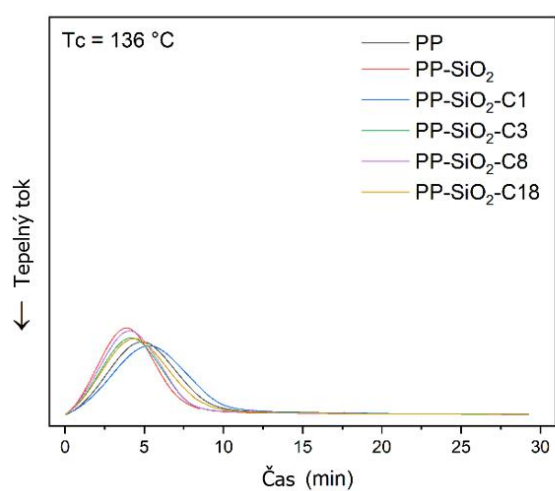
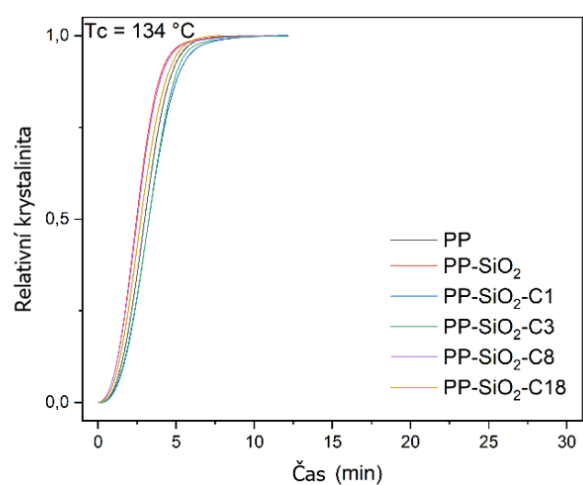
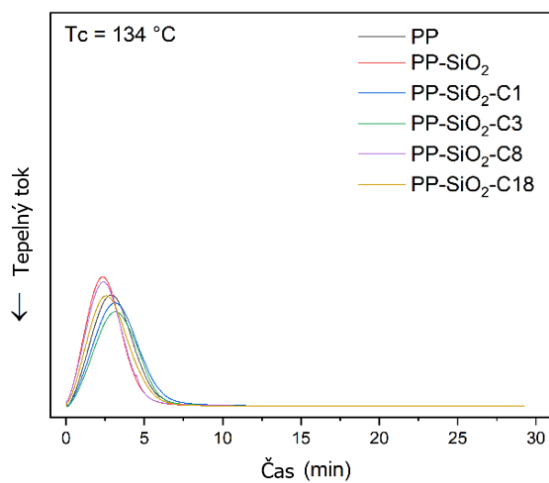
rychlostech ochlazování $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nevykazují žádné významné rozdíly bez ohledu na přítomnost SiO_2 . Rychlost ochlazování byla dostatečně nízká, aby veškerá tavenina krystalizovala do α -fáze. První rozdíly mezi směsmi jsou pozorovány při rychlosti ochlazování $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Při následném zahřívání takto krystalizovaných směsí lze u vzorku PP- SiO_2 -C18 pozorovat zřetelný pík tání β -fáze. To je ještě výraznější po rychlejším ochlazování při $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, kdy je pík tání β -fáze dobře patrný u všech směsí obsahujících modifikované částice SiO_2 . Náznak přítomnosti β -fáze je pozorován také u PP- SiO_2 . Čistý PP vykazuje jen malé nebo žádné známky přítomnosti β -fáze. To se však mění u nejrychleji ochlazených vzorků, kde je β -fáze pozorovatelná ve všech případech, včetně čistého PP. Je obecně známo, že vyššího obsahu β -fáze lze dosáhnout i v čistém polypropylenu při rychlém ochlazování [106,107]. Podíl β -fáze je však vyšší u směsí, které obsahují silanizované částice SiO_2 . Organofilizace SiO_2 tak zesiluje účinek rychlého ochlazování na tvorbu β -fáze. Stanovení konkrétního zastoupení β -fáze z DSC exotermů je náročné, protože během ochlazování se překrývají oba jevy – krystalizace α -fáze i krystalizace β -fáze [108]. Rovněž je obtížné přesně stanovit obsah jednotlivých polymorfů z endotermní křivek kvůli možným rekrytalizačním procesům. Přesto profil endotermní křivky poskytuje dobrý vhled do kvalitativního složení nadmolekulární struktury. V případě připravených směsí je nejvýraznější pík β -fáze vždy pozorován u organosilanu s nejdelším alkylovým řetězcem, C18. Dlouhý alkylový řetězec tedy umožňuje vytvoření vhodných podmínek pro růst trigonální β -fáze iPP na povrchu siliky. Obecně lze konstatovat, že délka alkylového řetězce použitého organosilanu při modifikaci SiO_2 ovlivňuje morfologii izotaktického polypropyleny.

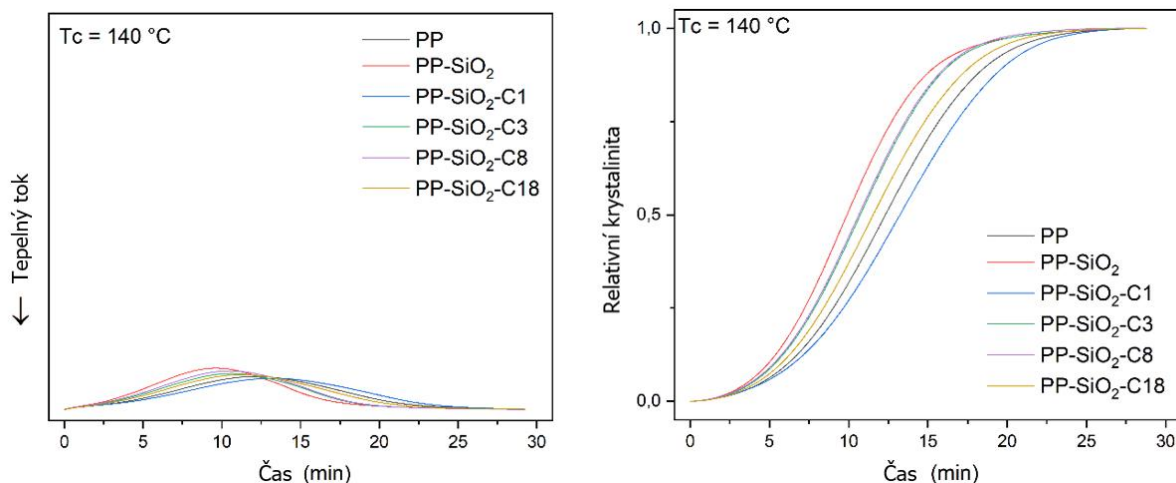
7.1.4 Izotermní krystalizace a tání

Izotermní krystalizace umožňuje podrobnější studium kinetiky krystalizace a byla provedena jako doplněk k neizotermní krystalizaci. Exotermie čistého PP a směsí při různých krystalizačních teplotách a odpovídající krystalizační S-křivky

vytvořené integrací křivky tepelného toku jsou znázorněny na *Obrázku 18*, zatímco závislost poločasu krystalizace na krystalizační teplotě je uvedena na *Obrázku 19*. Odpovídající hodnoty jsou uvedeny v *Tabulce 4*.

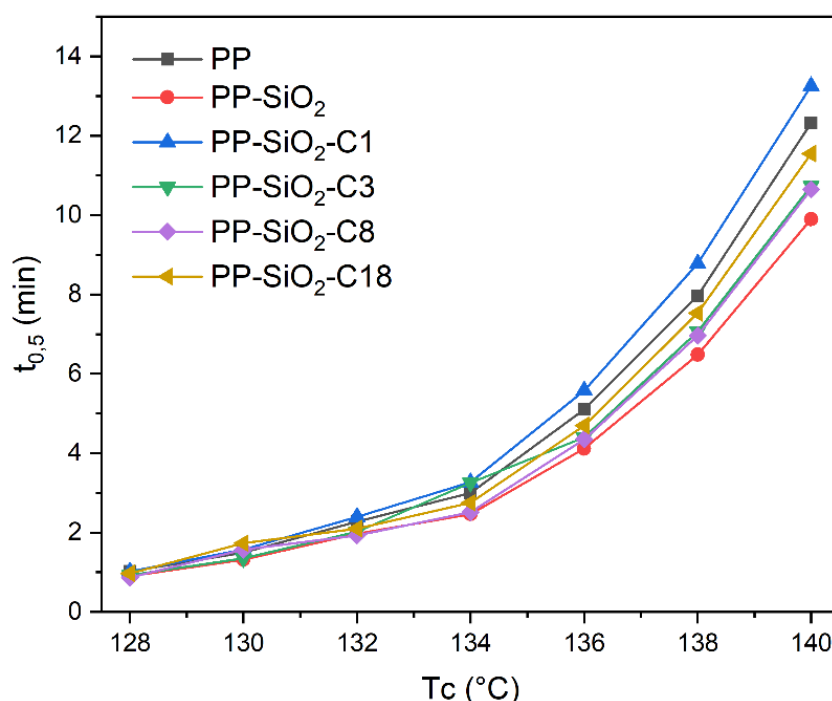






Obrázek 18: DSC krystalizační exotermie studovaných směsí při různých krystalizačních teplotách (vlevo) a relativní krystalinita při různých krystalizačních teplotách (vpravo)

Pro popis rychlosti krystalizace se často využívá pojem poločas krystalizace $t_{0,5}$. To je doba, při které zkrystalizuje 50 % polymeru a je odvozena z výpočtu relativní krystalinity. Není přesné vyhodnotit poločas krystalizace z píku krystalizační křivky, protože tento pík nemusí být symetrický. Poločas krystalizace často leží za vrcholem křivky [109,110].



Obrázek 19: Závislost poločasu krystalizace na teplotě krystalizace

V případě izotermního měření prováděných při nízkých teplotách krystalizace (128 a 130 °C) se uvolněné teplo spojené s tvorbou krystalické fáze do značné míry překrývalo se signálem artefaktu DSC (v tomto případě také exotermním) odpovídajícím přechodu z neizotermních podmínek do izotermních. Tento parazitní signál byl odfiltrován za použití standardního termokinetického postupu, tj. odečtením podobného, ale zcela odděleného profilu tepelného toku získaného pro izotermu při 134 °C. Díky vynikající reprodukovatelnosti dat DSC, která byla potvrzena i pro náběhovou hranu tohoto parazitního signálu, byl získán pouze zanedbatelný rozptyl v oblasti překrytí – negativní hodnoty rozptylu byly oříznuty, kladné hodnoty byly ponechány v původní podobě (viz *Obrázek 18*). Tímto způsobem byla použita reprodukovatelná a fyzikálně smysluplná metoda k odečtení termokinetického pozadí (baseline) a získání čistého krystalizačního signálu.

Nejkratší poločas krystalizace $t_{0.5}$ je při většině krystalizačních teplot pozorován u PP-SiO₂. Přítomnost částic SiO₂ urychluje krystalizaci, a to nejvýrazněji

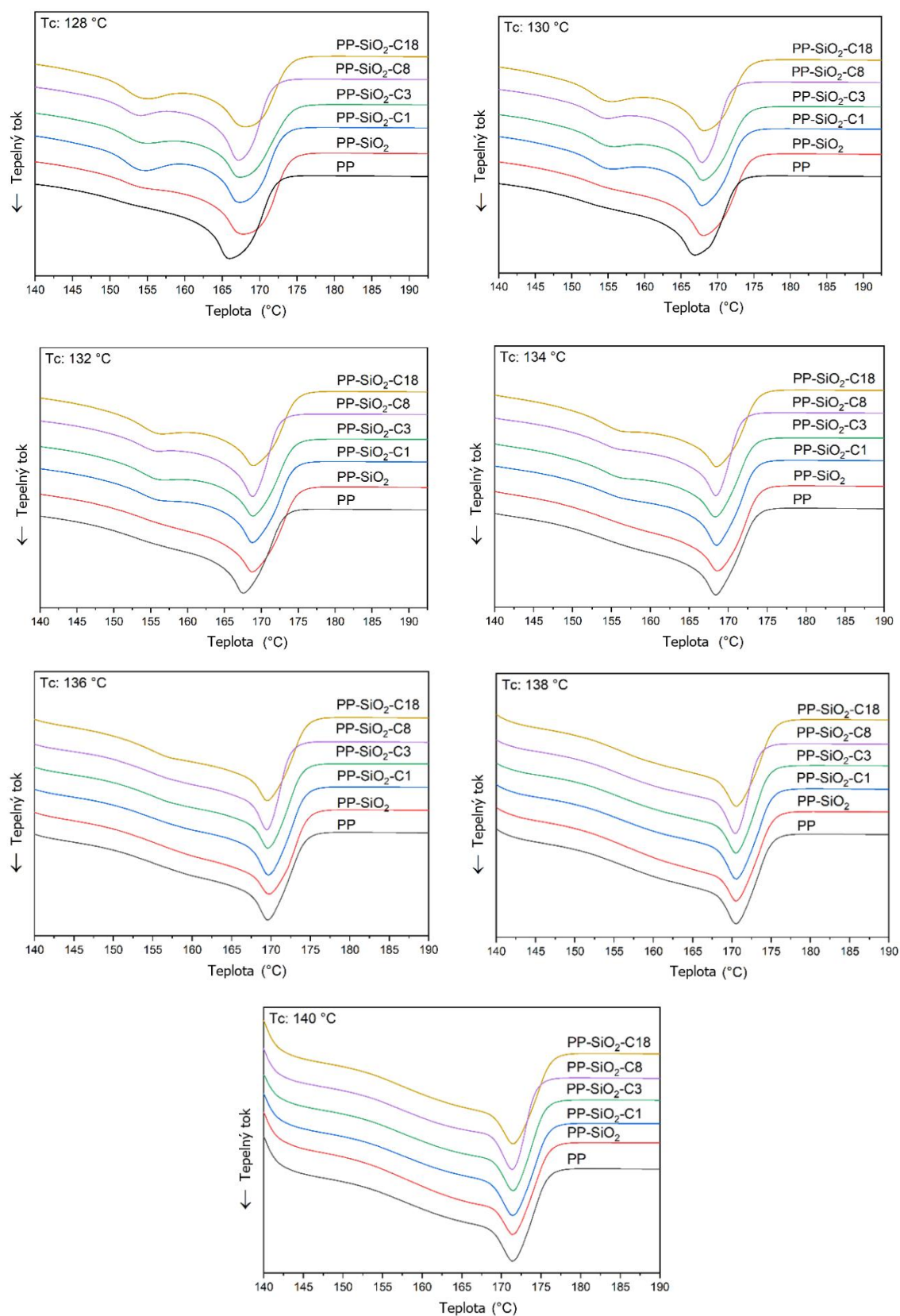
u nemodifikované varianty. U směsí obsahujících organofilizované částice SiO_2 je rovněž pozorováno zkrácení poločasu krystalizace, s výjimkou vzorku PP- SiO_2 -C1. Je zřejmé, že silika modifikovaná organosilanem s nejkratším alkylovým řetězcem krystalizaci zpomaluje. To je zvláště patrné při vyšších krystalizačních teplotách. Při $T_c = 140^\circ\text{C}$ krystalizuje PP- SiO_2 -C1 o 24 % pomaleji než PP- SiO_2 . Podobné rozdíly jsou pozorovány také při $T_c = 136$ a 138°C . Možným vysvětlením je skutečnost, že nemodifikované částice SiO_2 disponují větším počtem aktivních míst pro rychlou nukleaci izotaktického polypropylenu, zatímco modifikace organosilany (zejména s krátkými alkylovými řetězci) může částice částečně „obalit“ a tím snížit počet dostupných nukleačních center. Zároveň delší alkylové řetězce činí povrch více nepolárním, což může omezit přímé nukleační interakce, ale zároveň zlepšit disperzi a podpořit vznik specifické β -fáze, která krystalizuje za odlišných podmínek. Celkový efekt tedy závisí na rovnováze mezi nukleační aktivitou, disperzí a povrchovou chemií modifikovaných částic. V případě ostatních modifikovaných částic SiO_2 je poločas krystalizace kratší, avšak nelze jednoznačně vyvodit, že by délka alkylového řetězce organosilanu ovlivňovala $t_{0,5}$ podle určitého specifického trendu.

Tabulka 4: Poločasy krystalizace $t_{0,5}$

Samples	128 °C $t_{0,5}$ (min)	130 °C $t_{0,5}$ (min)	132 °C $t_{0,5}$ (min)	134 °C $t_{0,5}$ (min)	136 °C $t_{0,5}$ (min)	138 °C $t_{0,5}$ (min)	140 °C $t_{0,5}$ (min)
PP	1,02	1,50	2,28	3,00	5,10	7,97	12,32
PP- SiO_2	0,90	1,32	1,97	2,47	4,12	6,48	9,90
PP- SiO_2 -C1	1,02	1,57	2,40	3,27	5,58	8,78	13,25
PP- SiO_2 -C3	0,93	1,35	2,02	3,25	4,40	7,07	10,73
PP- SiO_2 -C8	0,87	1,57	1,93	2,52	4,35	6,97	10,65
PP- SiO_2 -C18	0,97	1,73	2,10	2,80	4,70	7,50	11,60

Tabulka 5: Teploty tání α -fáze a β -fáze

T _c	PP		PP-SiO ₂		PP-SiO ₂ -C1		PP-SiO ₂ -C3		PP-SiO ₂ -C8		PP-SiO ₂ -C18	
	T _{mα}	T _{mβ}	T _{mα}	T _{mβ}	T _{mα}	T _{mβ}	T _{mα}	T _{mβ}	T _{mα}	T _{mβ}	T _{mα}	T _{mβ}
128	166	-	167	-	167	153	170	153	166	153	168	154
130	167	-	167	-	167	154	170	154	167	154	167	154
132	168	-	168	-	168	155	168	155	167	155	168	156
134	169	-	169	-	169	-	169	156	168	156	169	156
136	167	-	170	-	170	-	170	-	169	157	170	157
138	171	-	171	-	171	-	171	-	170	160	171	-
140	171	-	172	-	172	-	172	-	171	162	172	-



Obrázek 20: DSC krystalizační endotermie studovaných směsí při různých krystalizačních teplotách

Po řízené izotermní krystalizaci byly vzorky zahřívány za účelem sledování průběhu tání, jak je uvedeno na *Obrázku 20*. Ve všech případech je pozorován dominantní pík při teplotě přibližně 166 až 170 °C v závislosti na krystalizační teplotě. Tento pík je spojen s táním α -fáze a většinou není symetrický, přičemž vykazuje vrchol při nižších teplotách. U vzorků obsahujících částice SiO₂ modifikované organosilanem, krystalizovaných při nižších teplotách, lze identifikovat dodatečný pík přibližně při 154 °C, který poukazuje na přítomnost β -fáze. Silanizace SiO₂ tedy může zvýšit nukleační aktivitu směrem k β -fázi, avšak s výraznou závislostí na krystalizační teplotě; čím nižší je krystalizační teplota, tím výraznější je pík tání β -fáze. Prahová teplota se jeví kolem 134 °C, kde jsou β -píky stále patrné a lze je jednoznačně identifikovat. Při vyšších krystalizačních teplotách polymer krystalizuje převážně do α -fáze, podobně jako u PP a PP-SiO₂. Je však třeba poznamenat, že asymetrie píku tání α -fáze může rovněž indikovat přítomnost malého množství β -fáze, stejně jako přítomnost méně dokonalých krystalů α -fáze. Hodnoty teplot tání (stanovené jako maxima píků tání) jsou uvedeny v *Tabulce 5*. Jak již bylo zmíněno, materiály PP a PP-SiO₂ vykazují velmi podobný profil křivek tání, a proto se jejich teploty tání liší pouze nepatrně, přibližně o 0,5 °C. Z toho vyplývá, že samotné použití heterogenních částic SiO₂ v polymerní matrici není dostačující ke změně polymorfního složení. β -nukleační efekt je podle předložených výsledků dosažen pouze tehdy, jsou-li tyto heterogenní částice modifikovány organosilany a současně je zvolena vhodná krystalizační teplota. Nutnost vhodného nastavení krystalizačních podmínek s ohledem na použité β -nukleační činidlo je obecně známým jevem [111,112]. Obecně lze účinnost nukleačních činidel zvýšit úpravou krystalizačních podmínek, a to i v případě vysoce účinných a komerčně používaných nukleačních činidel [113,114].

S ohledem na vzájemný vztah mezi izotermním a neizotermním procesem krystalizace lze z porovnání odpovídajících píků tání (*Obrázek 17* a *Obrázek 20*)

usoudit, že tvorba β -fáze probíhá poměrně komplexním způsobem. Po rychlém ochlazení během izotermních krystalizačních experimentů se významná množství β -fáze začínají tvořit při teplotách $T \leq 134$ °C. Naproti tomu při neizotermních krystalizačních experimentech se srovnatelná množství β -fáze vytvářejí při ochlazování rychlostí $10\text{--}20$ °C $\cdot$ min⁻¹, tj. při teplotách $T \leq 125\text{--}128$ °C. Tento rozdíl naznačuje, že vysoká rychlost ochlazování je pro tvorbu β -fáze klíčová. Vzhledem k tomu, že je známo, že rychlost růstu β -fáze převyšuje rychlost růstu α -fáze pouze v kritickém teplotním okně $T_{\alpha\beta}\text{--}T_{\beta\alpha}$ (přibližně $105\text{--}141$ °C) [115], a protože zde použitá β -nukleační činidla dále zvyšují rychlost nukleace β -fáze, jeví se vysoká rychlost ochlazování především jako faktor potlačující (jinak dominantní) nukleaci a růst α -fáze. Navzdory skutečnosti, že podmínky rychlosti růstu krystalů jsou teoreticky příznivé pro dominantní krystalizaci β -fáze v kritickém okně $T_{\alpha\beta} - T_{\beta\alpha}$, nevzniká v čistém PP žádná β -fáze ani při izotermní temperaturaci při 128 °C. To zdůrazňuje zásadní význam samotného nukleačního procesu (na rozdíl od následného růstu vzniklých jader), kdy pouze přidavek nukleačních činidel zvyšuje rychlost β -nukleace natolik, aby se tento proces stal konkurenceschopným vůči nukleaci α -fáze.

7.1.5 Kinetika krystalizace

Potenciální vliv organofilizovaných částic SiO₂ na kinetiku krystalizace iPP byl zkoumán na základě izotermních krystalizačních dat znázorněných na *Obrázku 18* (je třeba poznamenat, že izotermní data byla vybrána kvůli zaručené absenci možných tepelných gradientů během měření DSC). Kinetika krystalizace byla popsána pomocí standardní kinetické rovnice pro pevné látky v DSC.: [116]

$$\Phi = \Delta H_c \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \Delta H_c \cdot K(T) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Kde Φ představuje tepelný tok zaznamenaný přístrojem DSC, ΔH_c je entalpie krystalizace, α je stupeň přeměny z amorfni (podchlazené kapalné) do krystalické fáze, t je čas, da/dt je rychlost přeměny, $K(T)$ je teplotně závislá rychlostní konstanta a $f(\alpha)$ je vhodný kinetický model. Jak je obvyklé u polymerních

materiálů, rychlostní konstanta byla vyjádřena v rámci teorie Hoffman-Lauritzen [117]:

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{U}{R(T-T_{\infty})}\right) \exp\left(-\frac{K_G}{T\Delta T f}\right) \quad (6)$$

Kde A je předexponenciální faktor, U^* je aktivační energie segmentálních přeskoků v polymerních řetězcích (považovaná za $6300 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro většinu polymerních materiálů [117]), R je univerzální plynová konstanta, T_{∞} je teplota, pod kterou jsou všechny pohyby spojené s viskózním tokem považovány za významně vyšší než daná experimentální časová škála pro růst krystalů (obvykle $T_{\infty} = T_g - 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kde T_g je teplota skelného přechodu). K_G je kinetický parametr spojený s nukleací, ΔT je podchlazení (definované jako $\Delta T = T_m^{\text{eq}} - T$, kde T_m^{eq} je rovnovážná teplota tání) a f je korekční faktor definovaný jako $f = 2T/(T_m^{\text{eq}} + T)$. Pro naše data byl využit dobře známý Avrami model [118–121]:

$$f(\alpha) = m(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1 - (\frac{1}{m})} \quad (7)$$

Kde m je Avramiho kinetický exponent reprezentující podmínky nukleace a geometrie růstu krystalů. Před provedením kinetických výpočtů na základě rovnic (5–7) byla použitelnost Avramiho modelu ověřena pomocí charakteristické kinetické funkce $z(\alpha)$ [122]:

$$z(\alpha) = \Phi \cdot t \quad (8)$$

Aby byl Avramiho model platný, musí maximum této funkce $\alpha_{\text{max},z}$ nastat při $\alpha \approx 0,632$; konkrétní limity jsou $0,620 - 0,665$ pro korelaci $r^2 = 0,999$ a $0,585 - 0,705$ pro korelaci $r^2 = 0,995$. Hodnoty $\alpha_{\text{max},z}$ určené pro současné materiály (průměrované přes všechny T_c) jsou uvedeny v *Tabulce 6*. Jak je patrné, získané hodnoty $\alpha_{\text{max},z}$ se pohybují na hranici nebo mírně mimo interval $r^2 = 0,999$, což potvrzuje použitelnost Avramiho modelu (rovnice 7).

Tabulka 6: Stanovené hodnoty $\alpha_{\max,z}$, K_G a A .

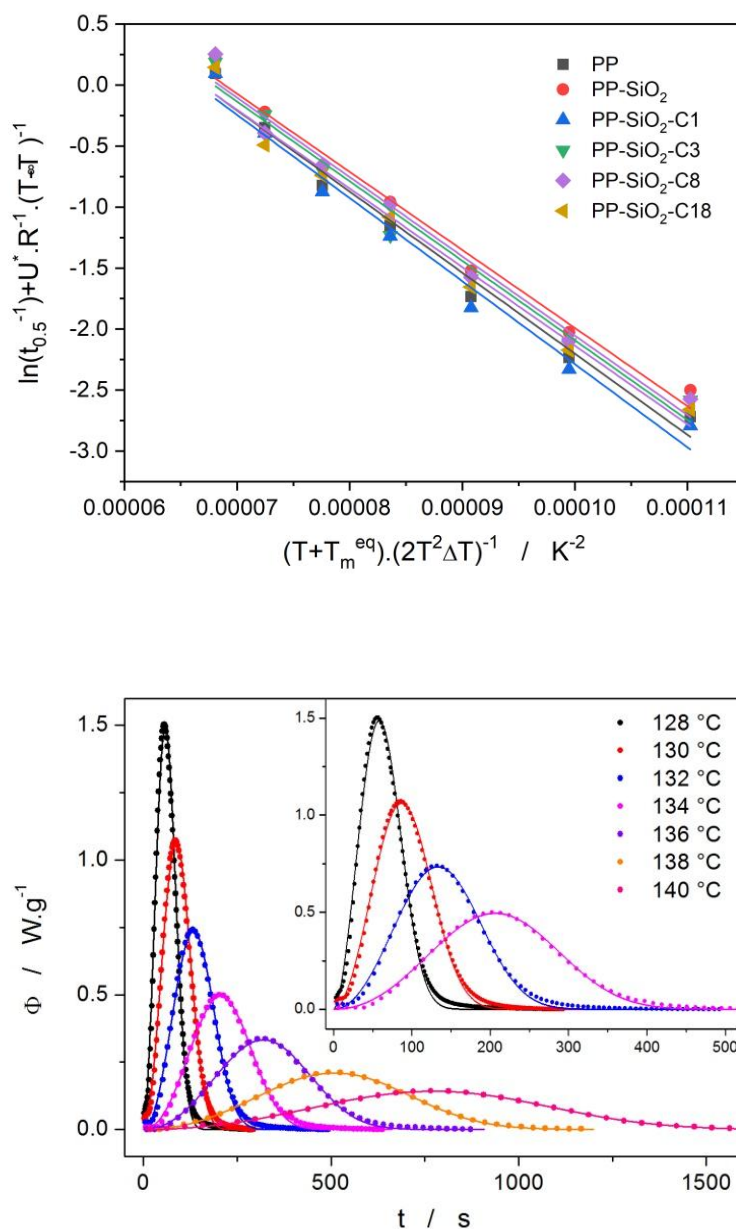
Samples	$\alpha_{\max,z}$ (-)	K_G	$\ln(A/s^{-1})$
PP	$0,670 \pm 0,012$	66500 ± 3800	$4,45 \pm 0,33$
PP-SiO ₂	$0,663 \pm 0,004$	64000 ± 3500	$4,41 \pm 0,30$
PP-SiO ₂ -C1	$0,676 \pm 0,017$	68100 ± 4400	$4,53 \pm 0,38$
PP-SiO ₂ -C3	$0,673 \pm 0,021$	65200 ± 4400	$4,43 \pm 0,39$
PP-SiO ₂ -C8	$0,672 \pm 0,015$	65000 ± 4100	$4,45 \pm 0,36$
PP-SiO ₂ -C18	$0,664 \pm 0,012$	64400 ± 3900	$4,31 \pm 0,34$

V této studii byla k přizpůsobení izotermních krystalizačních dat použita nelineární optimalizační metoda s obecným redukováným gradientem (GRG) založená na kombinaci rovnic (5–7). Pro snížení počtu proměnných byly kinetické parametry K_G a A extrahovány z experimentálních dat v předběžném kroku. Za předpokladu, že za všech experimentálních podmínek je dosaženo podobného stupně přeměny při $t_{0,5}$ (ověřeno pro aktuální data), lze z rovnice (6) odvodit následující linearizaci:

$$\ln(1/t_{0,5}) + \frac{U}{R(T_c - T_\infty)} = \ln A - \frac{K_G}{T_{0,5} \Delta T f} \quad (9)$$

Kde $T_{0,5}$ je teplota odpovídající $t_{0,5}$. Tato analýza byla provedena pro aktuální data znázorněná na *Obrázku 21*. Lineární aproximace dat poskytla hodnoty K_G a A , které jsou uvedeny v *Tabulce 6*. S ohledem na mírné zakřivení dat zobrazených na *Obrázku 21* (které pravděpodobně naznačuje přechod mezi nukleačními/růstovými režimy II a III, jak jsou definovány v Hoffmanově teorii [117]) by alternativním řešením linearizace podle rovnice (9) bylo určení teplotně závislých parametrů K_G a A . Lze však ukázat, že v rovnici (6) vykazují parametry K_G a A vysokou vzájemnou korelaci, a tím se navzájem kompenzují. Proto bylo K_G nastaveno jako konstanta (uvedená v *Tabulce 6*) a A bylo ponecháno jako proměnná během nelineární optimalizace. Hodnoty T_g a T_m^{eq} byly převzaty z literatury o iPP ($T_g \approx 0$ °C [123], $T_m^{\text{eq}} \approx 186,2$ °C [124]). Vzhledem k vysoké

podobnosti signálů krystalizace a tání získaných pro čistý iPP a organosilanem modifikované kompozity iPP/SiO₂ bylo přijato předpokládané podobné chování hodnot T_g a T_m^{eq} .

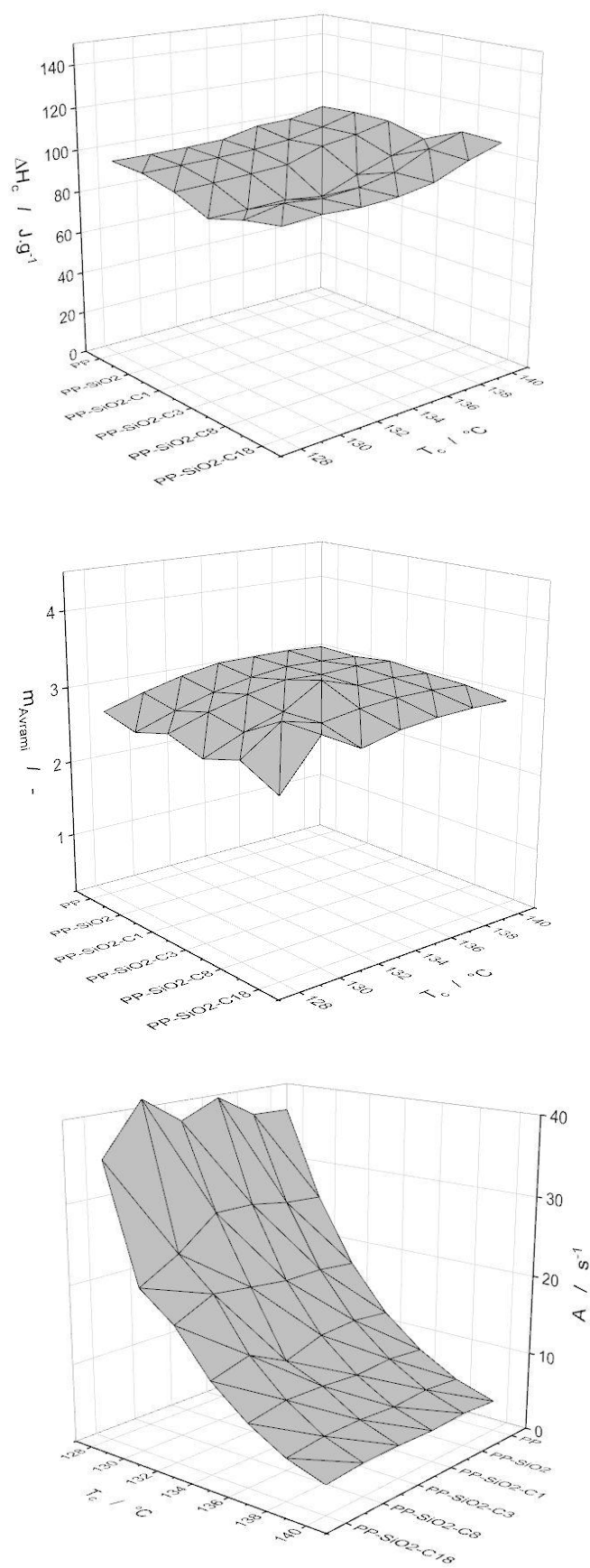


Obrázek 21: Vyhodnocení parametrů K_G a A podle rovnice. 9 (nahore) a zobrazení kvality proložení izotermních krystalizačních dat (získaných pro čistý iPP) pomocí modelu Avrami–Hoffman–Lauritzen, tj. kombinace rovnic (5–7) (dole)

Využitím kombinací rovnic 5–7 bylo dosaženo velmi kvalitního nafitování experimentálních dat (koeficienty korelace v rozmezí 0,9980–0,9995) pro všechny izotermní DSC křivky. Na *Obrázku 21* je uveden příklad takového fitu modelem Avrami-Hoffman-Lauritzen pro čistý materiál iPP. Kvalitativně stejného nafitování bylo dosaženo i pro kompozity iPP/SiO₂. Jediná drobná systematická odchylka se objevuje v závěrečné fázi krystalizačních píků, kde při nízkých T_c model mírně podceňuje predikci. Základní kinetické parametry, nastavené jako proměnné během optimalizace a reprezentující krystalizační chování studovaných kompozitů, jsou znázorněny na *Obrázku 22*. Krystalizační entalpie se pohybuje v rozmezí $\sim 95\text{--}101\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, což (v porovnání s literární hodnotou rovnovážné tavné entalpie $\Delta H_m^{\text{eq}} = 207\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ pro 100% krystalický iPP) naznačuje, že celková dosažená krystalinita během izotermního žhání by mohla být odhadnuta na $X_c \approx 46\text{--}49\%$. Tento odhad však může být zatížen relativně velkou chybou kvůli očekávaným teplotním změnám ΔH_c a ΔH_m (v souladu s Kirchhoffovým zákonem vycházejícím z neustálé teplotní závislosti tepelné kapacity) – přesnější odhady X_c byly diskutovány v kapitole 7.1.2.

Avramiho exponent byl ve všech případech velmi blízký hodnotě 3, což naznačuje růst trojrozměrných krystalitů z heterogenně vzniklých nukleačních zárodků. Při nízkých T_c dochází k mírnému poklesu Avramiho exponentu na $m \approx 2,5 - 2,8$, což může souviset s tím, že rychlost transformace začíná být řízena difuzí namísto reakce na rozhraní [125]. Taková interpretace může být fyzikálně vysvětlena vysokou transformační rychlostí spojenou s vysokým podchlazením, kdy větší význam difuze souvisí s výraznými morfologickými poruchami během reorganizace do krystalické fáze.

Graf na *Obrázku 22* zobrazuje hodnoty preexponenčního faktoru A stanovené pro dané směsi. Silná teplotní závislost přímo souvisí s kompenzačním efektem mezi K_G a A , jak bylo diskutováno výše. Nebyl pozorován žádný významný vývoj v závislosti na organosiloxanové úpravě (nebo samotném přídavku SiO₂).



Obrázek 22: Hodnoty ΔH_c , m , a A stanovené nelineární optimalizací z dat izotermní krystalizace.

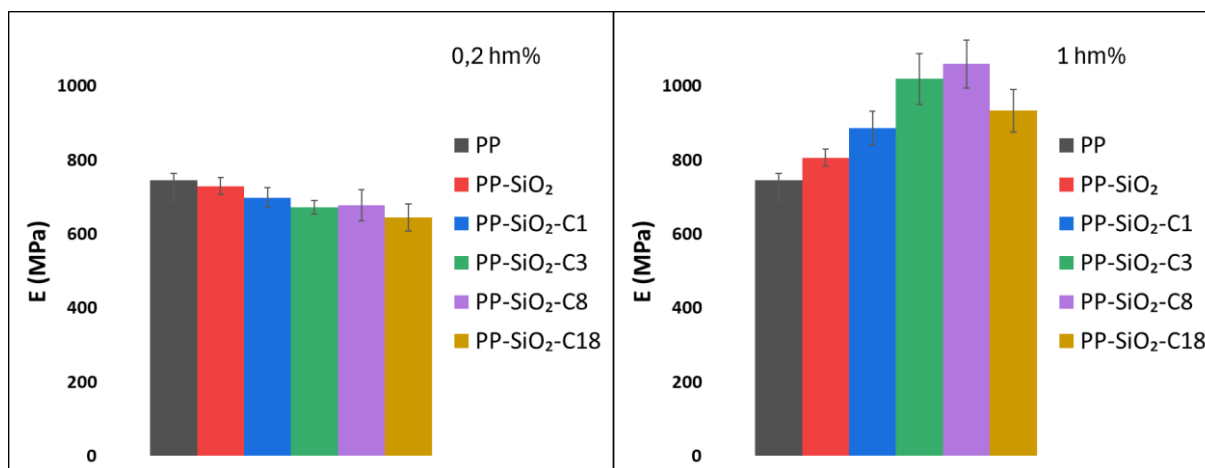
7.1.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti studovaných směsí iPP se silanizovaným SiO₂ jsou shrnuty v *Tabulce 7* a na *Obrázcích 23–25*, které znázorňují hodnoty Youngova modulu pružnosti, napětí při přetržení a prodloužení při přetržení.

Tabulka 7: Výsledky tahové zkoušky

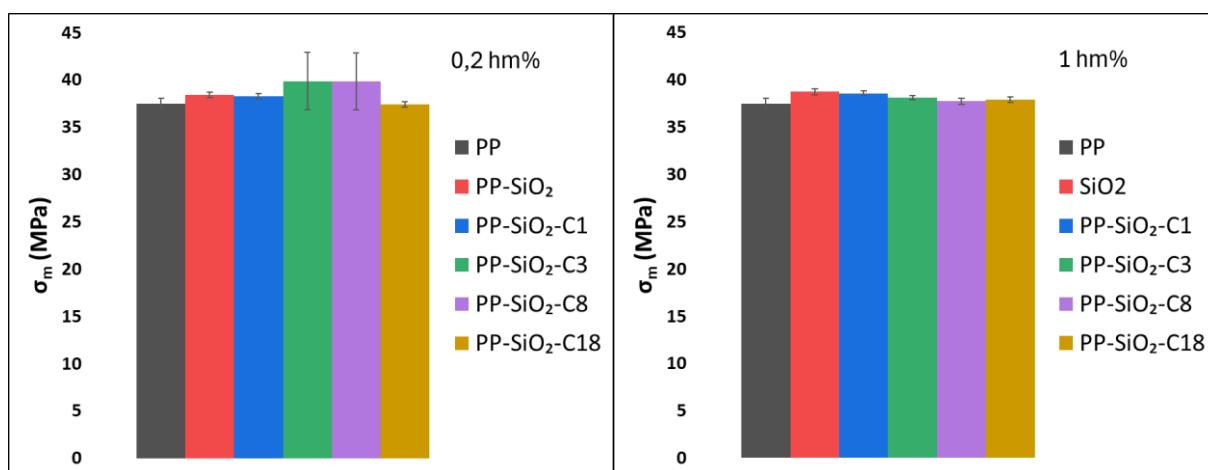
hm.% SiO ₂	Název	E (MPa)	σ_m (MPa)	ε_t (%)
	PP	750 ± 20	37,5 ± 0,5	470 ± 60
0,2	PP-SiO ₂	730 ± 20	38,4 ± 0,3	380 ± 80
	PP-SiO ₂ -C1	700 ± 30	38,3 ± 0,3	540 ± 30
	PP-SiO ₂ -C3	670 ± 20	39,8 ± 3,1	540 ± 40
	PP-SiO ₂ -C8	680 ± 40	39,8 ± 3,0	560 ± 40
	PP-SiO ₂ -C18	640 ± 40	37,4 ± 0,3	520 ± 20
1	PP-SiO ₂	810 ± 20	38,7 ± 0,3	14 ± 3
	PP-SiO ₂ -C1	890 ± 50	38,6 ± 0,3	18 ± 5
	PP-SiO ₂ -C3	1020 ± 70	38,1 ± 0,2	23 ± 7
	PP-SiO ₂ -C8	1060 ± 70	37,7 ± 0,3	270 ± 90
	PP-SiO ₂ -C18	930 ± 60	37,9 ± 0,1	410 ± 40

Hodnota modulu pružnosti PP 750 ± 20 MPa je nižší než běžně udávané hodnoty (1 100–1 600 MPa) zmiňované v literatuře [126–128]. Modul pružnosti použitého vysoko izotaktického PP HC300BF je 1 703 MPa [96]. Mechanické vlastnosti byly hodnoceny na zkušebních těliscích typu 1BA, jejichž menší rozměry, zvolené z důvodu omezeného množství modifikovaných částic SiO₂, neumožňují přesné stanovení absolutních hodnot Youngova modulu pružnosti [129]. Použitá metodika je však plně vyhovující pro relativní srovnání jednotlivých materiálů a pro posouzení vlivu povrchové úpravy SiO₂.



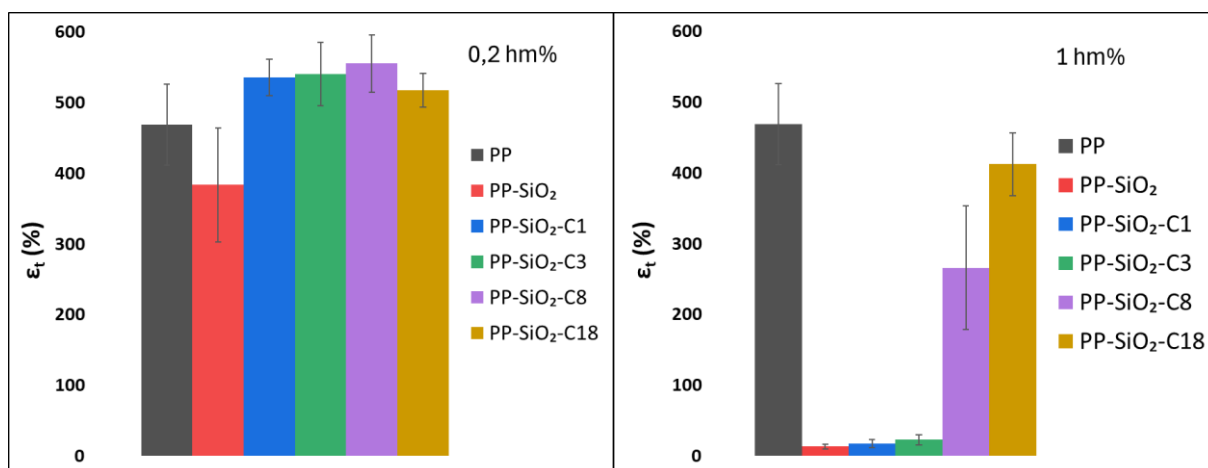
Obrázek 23: Youngův modul pružnosti studovaných směsí

Z Obrázku 23 je patrné, že zatímco při nízké koncentraci 0,2 hm.% dochází k mírnému poklesu modulu ve srovnání s čistým iPP, při vyšší koncentraci 1,0 hm.% je naopak pozorován jeho nárůst. Tento zdánlivě protichůdný trend lze vysvětlit kombinací několika vzájemně provázaných efektů na úrovni morfologie polymeru a rozhraní plnivo–matrice. Při nízké koncentraci silanizovaných částic se oxid křemičitý v polymerní matrici chová primárně jako heterogenní nukleační činidlo, nikoli jako klasické ztužující plnivo. Jak bylo diskutováno v předchozích kapitolách, přítomnost malého množství silanizovaného SiO₂ může vést ke změnám průběhu krystalizace iPP, zejména ke vzniku β -fáze. Je známo, že s roustoucím podílem β -fáze iPP klesá modul pružnosti [130]. Dalším faktorem při nízkém obsahu plniva je skutečnost, že mechanický přínos částic je při koncentraci 0,2 hm.% omezený. Objemový podíl oxidu křemičitého je příliš nízký na to, aby se významně uplatnil efekt přímého přenosu napětí přes částice. Výsledný Youngův modul je tak více ovlivněn změnami v morfologii polymeru než samotnou přítomností částic SiO₂. Naopak při koncentraci 1 hm.% se již SiO₂ uplatňuje i jako skutečné ztužující plnivo. Vyšší objemový podíl částic, i když stále velmi nízký, umožňuje efektivnější přenos napětí z polymerní matrice na anorganickou fázi.



Obrázek 24: Napětí při přetržení studovaných směsí

Rozdíly v maximálním dosaženém napětí jsou relativně malé a pohybují se v úzkém intervalu hodnot. Vzhledem k velikosti experimentálních odchylek lze konstatovat, že pozorované rozdíly nejsou statisticky významné. Tento výsledek naznačuje, že přídavek SiO₂ ve velmi nízké koncentraci 0,2 a 1,0 hm.%, jak čistého, tak silanozovaného, nevede k výraznému ovlivnění pevnosti iPP.



Obrázek 25: Prodloužení při přetržení studovaných směsí

Pokles prodloužení při přetržení pozorovaný u PP-SiO₂ (0,2 hm.%) lze přičíst především nepříznivému charakteru rozhraní plnivo–polymerní matrice. Nemodifikované částice SiO₂ vykazují silně polární povrch, který je s nepolárním iPP nekompatibilní. Výsledkem je slabá adheze mezi částicemi a matricí. Naopak

u směsí obsahujících silanizovaný SiO_2 je pozorován nárůst prodloužení při přetržení. Povrchová úprava SiO_2 vede ke snížení polaritu povrchu částic a ke zlepšení jejich kompatibility s polypropylenovou matricí. Výsledkem je pevnější rozhraní plnivo–matrice, které umožňuje efektivní přenos napětí.

Vysvětlení rozdílných výsledků v prodloužení při přetržení mezi vzorky s 0,2 hm.% a 1,0 hm.% oxidu křemičitého je analogické k trendům pozorovaným u Youngova modulu pružnosti. Při koncentraci 1,0 hm.% dochází k rapidnímu poklesu prodloužení při přetržení. Tento trend lze interpretovat jako důsledek zvýšeného omezení mobility polymerních řetězců, které je způsobeno vyšším objemovým podílem tuhých částic. Při této koncentraci se oxid křemičitý již neuplatňuje pouze jako nukleační činidlo, ale i jako mechanická bariéra bránící rozvoji velkých plastických deformací. Přídavek nemodifikovaného SiO_2 , ale i modifikovaného SiO_2 organosilany s krátkými alkylovými řetězci (C1 a C3) vede k výraznému poklesu tažnosti iPP, delší alkylové řetězce (C8 a 18) silanizovaných částice tento negativní efekt částečně potlačují. Tento trend lze vysvětlit zlepšenou adhezí na rozhraní plnivo–matrice, která umožňuje efektivnější přenos napětí během deformace a oddaluje vznik makroskopické trhliny.

7.2 Vliv silanizace celulóзовých vláken na tepelnou stabilitu vláken a kompozitů iPP/CF

Tato část práce tematicky navazuje na výzkum M. Janíčka et al. [65], který se zabýval chováním celulózy upravené esterifikací, zejména ve spojení s polyolefinovými kompozity. V jejich studii byla celulóza upravena tak, aby získala hydrofobní charakter, a poté byla použita jako plnivo v nepolární polyolefinové matrici. Esterifikace probíhala heterogenním způsobem za použití tří typů karboxylových kyselin, které se lišily délkou alkylového řetězce (C3, C8 a C18). Termální stabilita těchto modifikovaných materiálů byla analyzována

pomocí TGA, přičemž výsledky ukázaly, že esterifikací upravená celulóza má nižší tepelnou odolnost než původní, neupravená forma. Nižší tepelná odolnost pak byla pozorována také u polymerních směsí obsahující esterifikovaná celulózová vlákna.

V této práci bude diskutován vliv jiné formy chemické úpravy – silanizace – na tepelnou stabilitu kompozitů s polypropylenovou matricí. Celulózová vlákna byla modifikována organosilany s různou délkou alkylových řetězců (rovněž C3, C8 a C18). Z takto upravených vláken byly připraveny kompozity iPP/CF a následně byla pomocí TGA hodnocena jejich odolnost vůči tepelné degradaci.

7.2.1 Příprava a modifikace celulózových vláken

Při prvním pokusu modifikace (cel-C18-X) byl v kulaté baňce o objemu 250 ml připraven roztok etanolu a vody v hmotnostním poměru 80:20. pH směsi bylo upraveno na hodnotu 4 pomocí koncentrované kyseliny octové. Roztok byl zahřát na 70 °C na topné desce, teplota byla kontrolována teploměrem. Po dosažení požadované teploty byl přidán organosilan C18. Směs byla za použití magnetického míchadla míchána pod refluxním chladičem po dobu 8 hodin. Následně byla do reakční směsi za stálého míchání přidána navážka celulózových vláken. Po uplynutí reakčního času byla směs odstavena z topné desky a ponechána k ochlazení na pokojovou teplotu. Poté byla celulóza opakovaně promývána etanolem a odstředována, dokud nebylo dosaženo pH = 6. Modifikovaná celulóza byla přenesena do petriho misek a sušena při 60 °C do konstantní hmotnosti. Analýza FTIR však neprokázala uspokojivý důkaz zdařilé silanizace a výsledky TGA neprokázaly významnější změny tepelné stability oproti nemodifikovaným vláknům (podrobněji bude diskutováno v kapitole 7.2.3).

Pro další pokus modifikace byly změněny reakční podmínky: teplota byla zvýšena o 10 °C a jako rozpouštědlo byl použit roztok etanolu a vody v hmotnostním poměru 60:40. Přestože výsledky naznačily určité zlepšení, toto zlepšení nebylo

dostatečné. Z těchto důvodů byla před další silanizací provedena předúprava vláken pomocí mercerizace.

Tabulka 8: Nomenklatura a podmínky modifikací

Název	Etanol/voda	Doba			
modifikace	[%]	Organosilan	Mercerizace	modifikace	Teplota
Cel-C18-X	80/20	C18	Ne	8 h	70 °C
Cel-C18	60/40	C18	Ano	6 h	80 °C
Cel-C8	60/40	C8	Ano	6 h	80 °C
Cel-C3	60/40	C3	Ano	6 h	80 °C

Mercerizace je chemický proces, při němž jsou celulózová vlákna ošetřována koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného (NaOH). Hlavním cílem mercerizace je odstranění některých složek buněčných stěn, zejména ligninu a hemicelulózy, které snižují čistotu a reaktivitu celulózy. Působení NaOH rovněž podporuje ionizaci hydroxylových skupin za vzniku alkoxidových skupin, což zvyšuje chemickou reaktivitu povrchu vláken a umožňuje účinnější navázání dalších látek nebo zlepšení mechanických vlastností finálního materiálu [131,132].

Pro proces mercerizace byl připraven 10% roztok NaOH rozpuštěním v destilované vodě. Do takto připraveného roztoku byla následně přidána čistá a předem vysušená celulózová vlákna. Směs byla během celého procesu promíchávána pomocí magnetického míchadla. Alkalická úprava probíhala po dobu 4 hodin. Po uplynutí této doby byla vzniklá suspenze opakovaně odstředována a současně důkladně promývána destilovanou vodou, čímž došlo k ukončení reakce a odstranění zbytkového NaOH. Pro úplnou neutralizaci alkalického prostředí byl vzorek ošetřen roztokem kyseliny octové a opět promyt vodou. Finální mercerizovaná celulóza byla přemístěna do petriho misek a sušena v laboratorní sušárně při teplotě 60 °C až do dosažení konstantní hmotnosti.

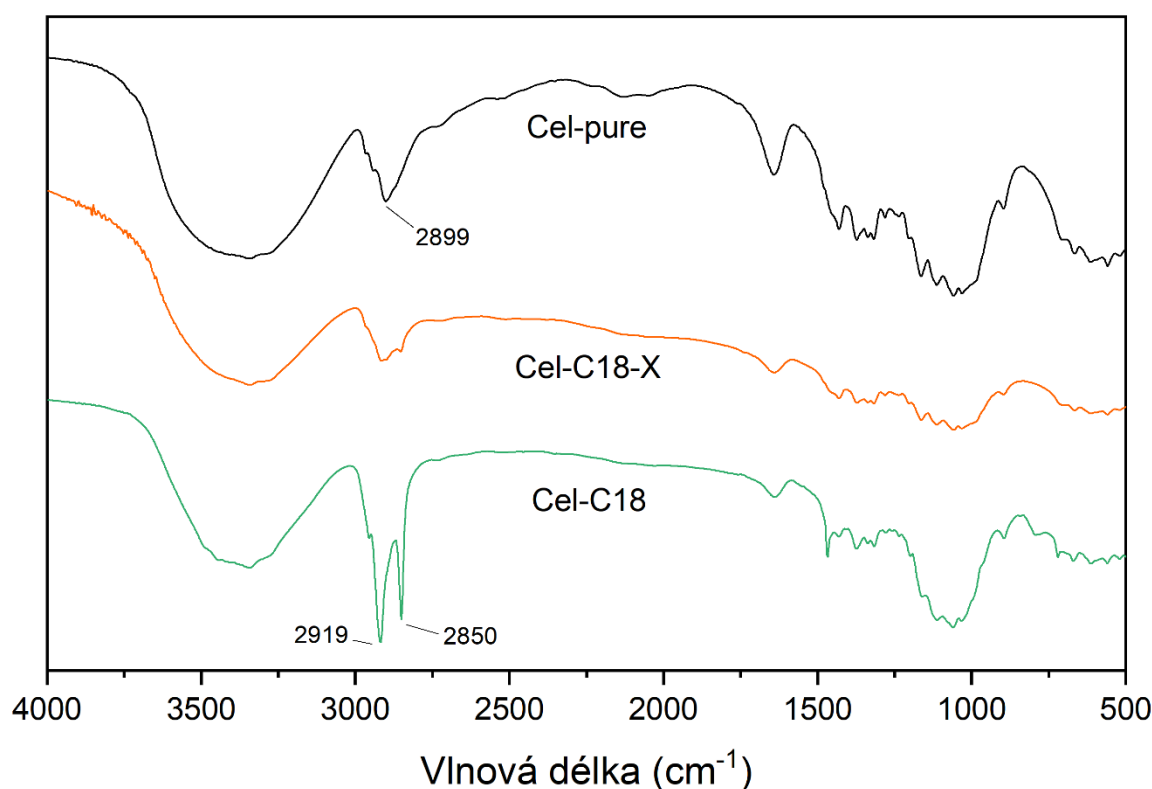
Samotná modifikace pomocí různých organosilanů probíhala podle stejného postupu, jako v případě prvního pokusu modifikace Cel-C18-X. Podmínky modifikací jsou shrnuty v *Tabulce 8*.

7.2.2 Příprava kompozitů

Kompozity iPP/CF byly připraveny ve dvoušnekovém miniextrudéru HaakeLab. Kompozity iPP s 10 hm.% vláken byly míchány 7,5 minut při teplotě 200 °C. V následujícím kroku byly připravené směsi lisovány při 200 °C po dobu 5 min za účelem výroby desek o tloušťce 1 mm. Po lisování byly vzorky ponechány k ochlazení na laboratorní teplotu (≈ 22 °C). Jako separační materiál během lisování byla použita fólie z polyetylentereftalátu.

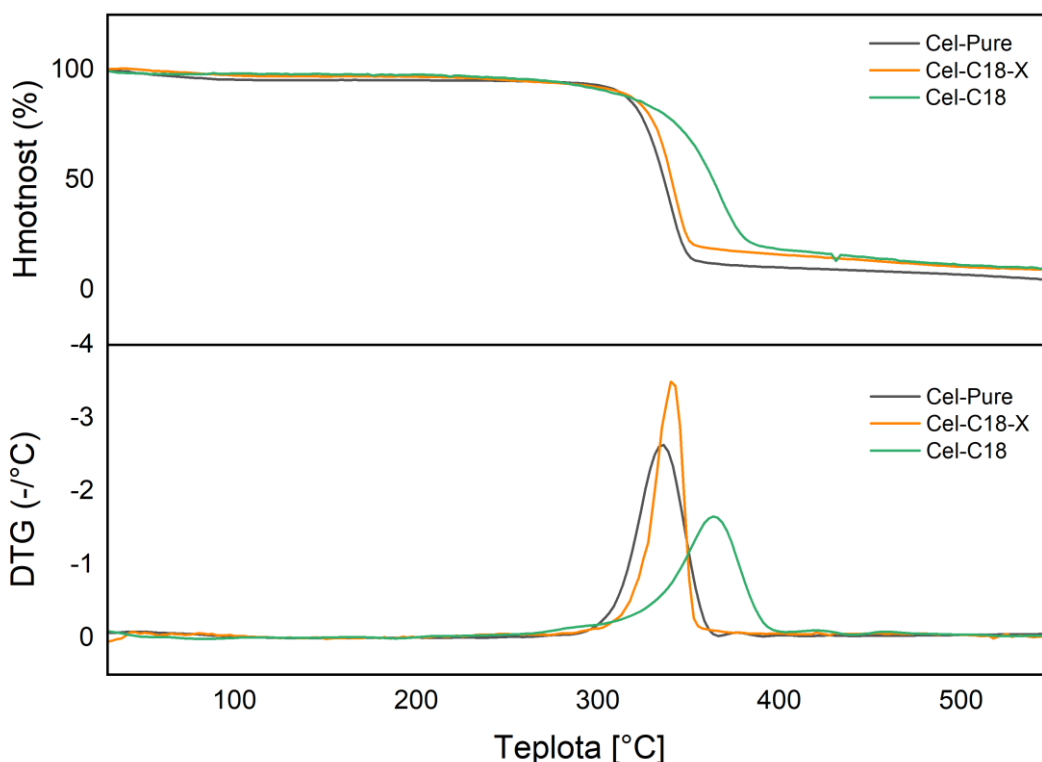
7.2.3 Charakterizace celulóзовých vláken

Obrázek 26 představuje FTIR spektrum čisté celulózy (Cel-pure) a prvních dvou pokusů modifikace, nemerцерizované Cel-C18-X a merцерizované Cel-C18.



Obrázek 26: FTIR spektrum nemodifikovaných a modifikovaných celulóзовých vláken

Výrazný pás kolem $3\,300\text{ cm}^{-1}$ je běžný pro --OH skupiny v celulóze. Přítomnost --OH skupin je základním předpokladem pro úspěšnou silanizaci. Pás kolem $2\,899\text{ cm}^{-1}$ odpovídá valenčním vibracím C--H vazeb v glukózové jednotce celulózy. U modifikované celulózy, zvláště té mercerizované, se objevují nové pásy kolem $2\,919\text{ cm}^{-1}$ a $2\,850\text{ cm}^{-1}$ které odpovídají valenčním vibracím C--H v $\text{--CH}_2\text{--}$ skupinách dlouhého alifatického řetězce organosilanosilanu C18. Tyto pásy nejsou u nemodifikované celulózy přítomné a jejich zvýraznění svědčí o úspěšné modifikaci povrchu celulózy. Mercerizace se ukázala jako velmi důležitou předúpravou před samotnou silanizací.

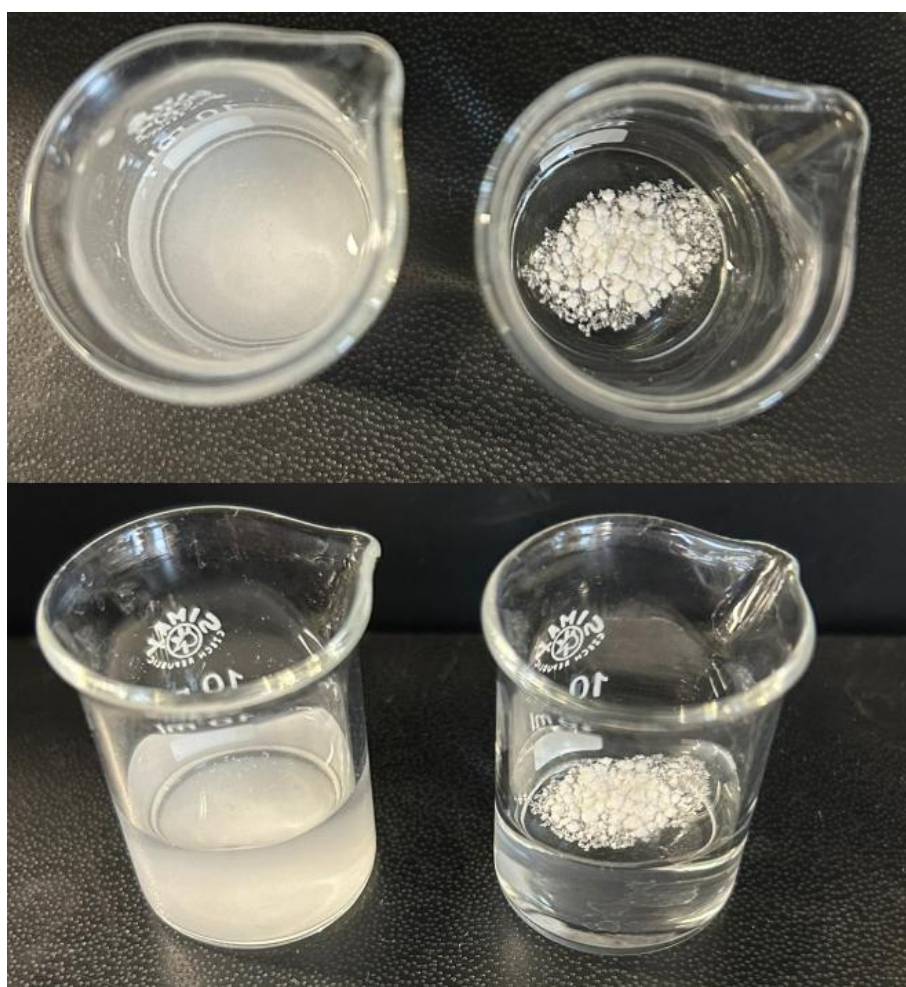


Obrázek 27: TGA křivka a její derivace, první dva pokusy modifikace

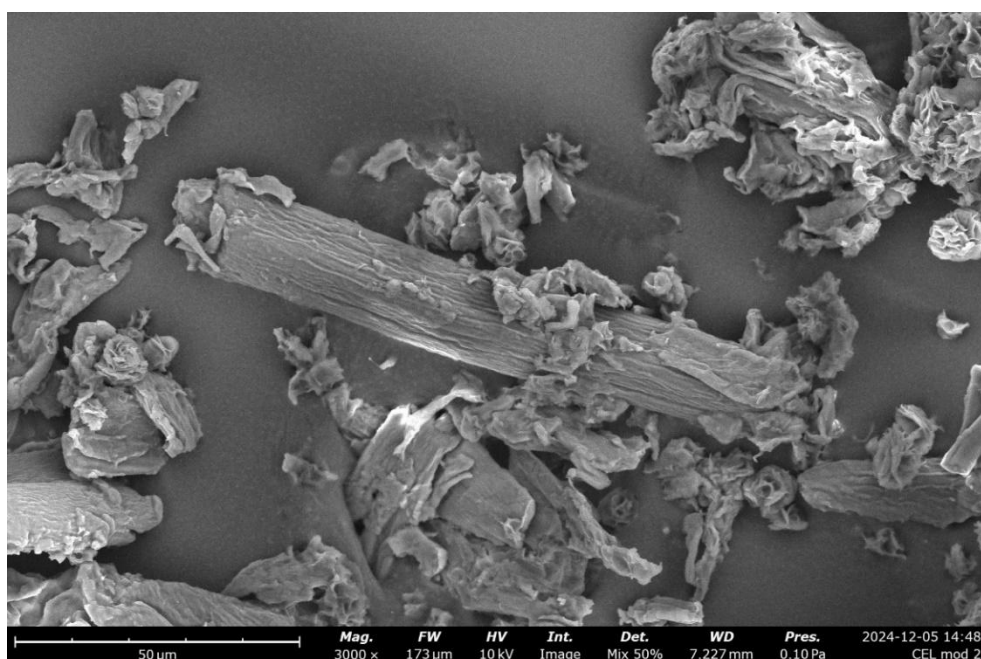
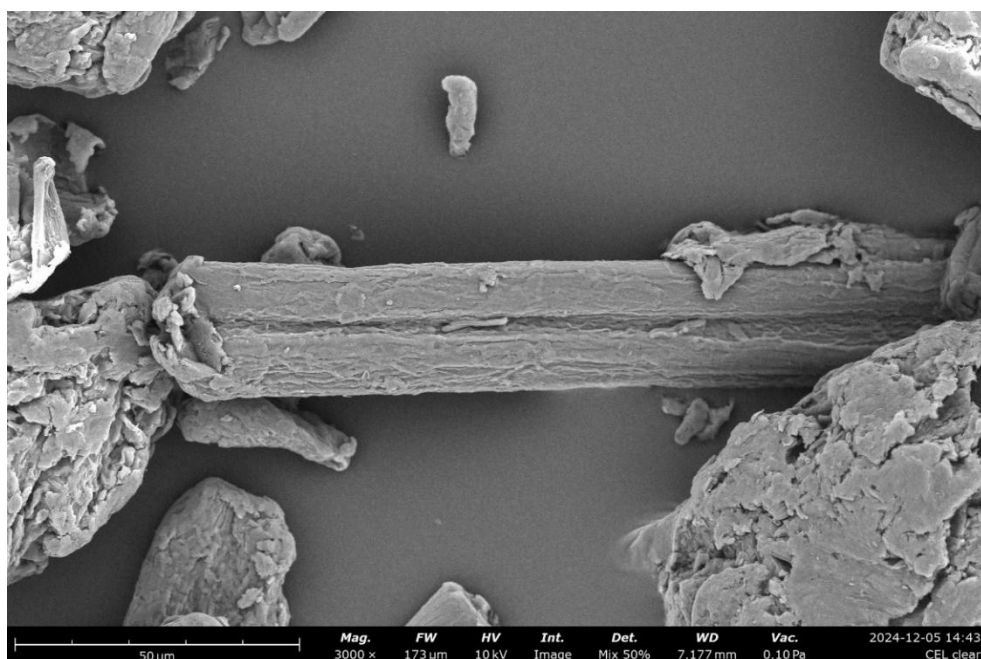
Rozdíly mezi Cel-C18-X a Cel-C18 prezentované na Obrázku 27 potvrzují, že samotná chemická modifikace bez vhodné předúpravy celulózy nemusí vést k optimálnímu výsledku. Teprve kombinace mercerizace a následné silanizace umožňuje plně využít potenciál povrchové úpravy celulóзовých vláken, což se

projevuje zvýšenou tepelnou stabilitou samotných vláken. Z tohoto důvodu byla provedena mercerizace i před silanizací vláken pomocí C3 a C8.

Obdobně jako v případě částic oxidu křemičitého byla i u celulóзовých vláken využita jednoduchá orientační zkouška smáčivosti ve vodě. Levá část *Obrázku 28* zachycuje nemodifikovanou, hydrofilní celulózu rovnoměrně dispergovanou ve vodném prostředí. Naproti tomu modifikovaný vzorek Cel-18 není vodou smáčen, udržuje se na hladině, což potvrzuje změnu povrchového charakteru vláken na hydrofobní.



*Obrázek 28: Zkouška smáčivosti celulóзовých vláken ve vodě;
vlevo: Cel-pure; vpravo: Cel-C18*



Obrázek 29: Snímek SEM čistých celulóзовých vláken Cel-pure (nahore) a Cel-C18 (dole)

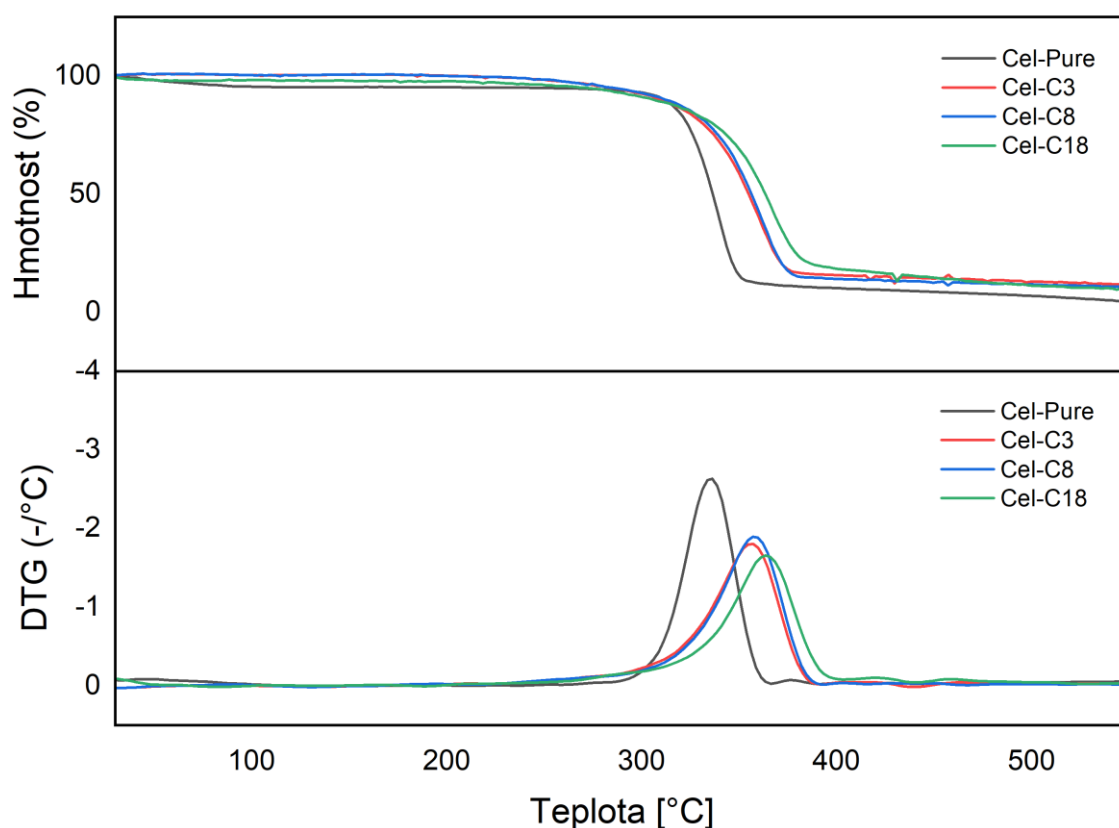
Na Obrázku 29 jsou vyobrazeny SEM snímky celulózy před a po modifikaci silanem C18. Na vrchní části zachyceno vlákno čisté celulózy, které je relativně hladké a bez výrazných nánosů. Spodní část obrázku zobrazuje modifikované vlákno Cel-C18, jež má mírně odlišnou strukturu, povrch se jeví méně hladký a obsahuje jisté fragmenty, které mohou být přítomny právě v důsledku silanizace.

Tabulka 9: Prvková analýza celulózových vláken

Vzorek	Prvek	Atomová	Hmotnostní
		koncentrace [%]	koncentrace [%]
Cel-pure	Uhlík C	60,4	52,0
	Kyslík O	39,4	45,2
	Křemík Si	-	-
Cel-C18	Uhlík C	56,8	48,9
	Kyslík O	41,9	48,0
	Křemík Si	1,2	2,5

Pomocí prvkové analýzy (Tabulka 9) byly identifikovány prvky vyskytující se na povrchu celulózových vláken. U čistých celulózových vláken odpovídá zjištěné složení přirozené chemické struktuře celulózy, která je tvořena převážně uhlíkem a kyslíkem, přičemž přítomnost dalších prvků je zanedbatelná.

U vláken Cel-C18 byla kromě uhlíku a kyslíku zaznamenána také přítomnost křemíku. Tento prvek byl detekován i po opakovaném promývání vzorků etanolem, jehož cílem bylo odstranění přebytečného, nenavázaného organosilanu. Skutečnost, že křemík zůstává na povrchu vláken i po tomto čistícím kroku svědčí o tom, že silanové molekuly jsou k povrchu celulózy chemicky vázány, a představuje tak další důkaz úspěšné povrchové modifikace. Je třeba dodat, že absolutní hodnoty koncentrací stanovené touto metodou mají orientační charakter, neboť metoda slouží jako podpůrná analýza v rámci SEM.



Obrázek 30: TGA křivka a její derivace, modifikace různými organosilany

Vrchol DTG píku odpovídá teplotě inflexního bodu původní TGA křivky. U nemodifikované celulózy (Cel-pure) se tento inflexní bod nachází při teplotě 336 °C. U vzorků Cel-C3 a Cel-C8 je inflexní teplota posunuta na 357 °C, což představuje nárůst tepelné stability o 21 °C ve srovnání s čistou celulózou. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku Cel-C18, u něhož inflexní bod leží při teplotě 363 °C. V literatuře je často uváděno, že esterifikace vede ke snížení tepelné stability celulózy [65,133,134]. Výsledky prezentované na *Obrázku 30* však vykazují opačný trend, silanizované vzorky jsou termálně stabilnější než čistá celulóza a s prodlužující se alkylovou skupinou stabilita roste. Hydrofobní řetězce organosilanů zřejmě efektivně chrání celulózu před tepelným rozkladem.

7.2.4 Analýza izokonverzní metodou

Izokonverzní metoda je speciální způsob, jak analyzovat tepelnou stabilitu materiálů na základě dat z TGA. Výsledky umožňují lépe předpovídat, jak se materiál bude chovat při různých teplotách a jak rychle bude degradovat.

Reakci rozkladu během zahřívání vzorku lze popsat obecnou rovnicí:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (10)$$

kde α = konverze (stupeň rozkladu, tj. kolik % materiálu se již rozložilo), t = čas, $k(T)$ = rychlostní konstanta závislá na teplotě, $f(\alpha)$ = model rozkladu závislý na konverzi (její tvar se může lišit podle typu reakce) a $h(P)$ = závislost na tlaku, která je v našem případě zanedbána, neboť reakce probíhá v pevném stavu.

Rychlostní konstanta $k(T)$ závisí na teplotě podle Arrheniovy rovnice:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

kde A = předexponenciální faktor, E = aktivační energie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R = plynová konstanta a T = absolutní teplota (K).

Při neizotermních podmínkách je rychlost ohřevu β vyjádřena jako změna teploty v čase při konstantní rychlosti ohřevu:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

Pro více různých rychlostí ohřevu a různých stupňů konverze lze použít logaritmickou úpravu základní rovnice:

$$\ln\left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (14)$$

Zde se zejména sleduje teplota, při které se dosáhne určité konverze α pro různou rychlost ohřevu β . Prakticky se při několika rychlostech ohřevu identifikují teploty, při kterých dojde k určitému procentu rozkladu α . Z lineární regrese se

pak spočítá aktivační energie E_α . Pro konkrétní izotermní podmínky lze pomocí následujícího vztahu spočítat, jaký čas t_α je potřeba, aby došlo k určité hodnotě konverze:

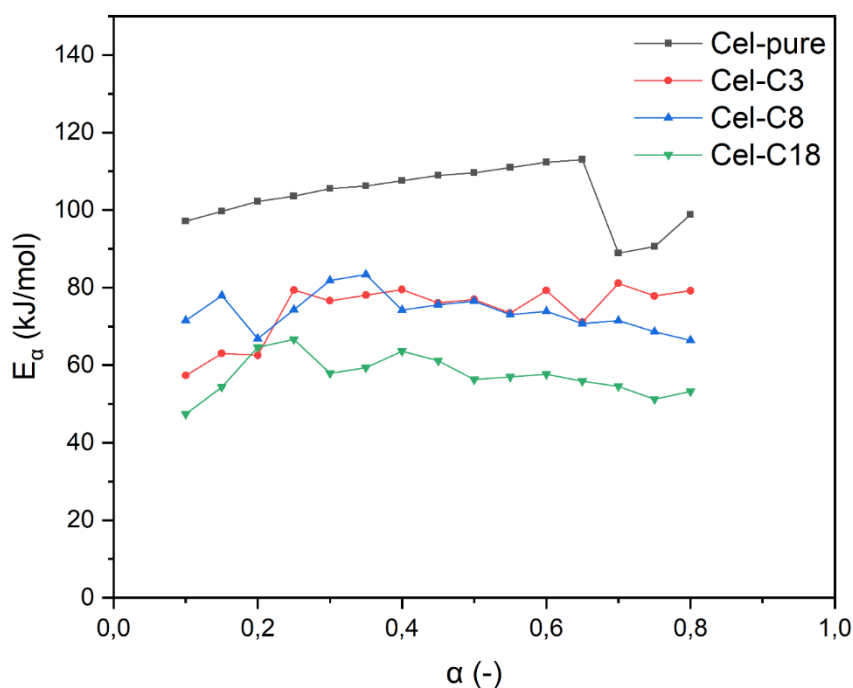
$$t_\alpha = \frac{\frac{1}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT}{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (14)$$

Integrací se získá vztah mezi teplotou a časem potřebným k dosažení určitého stupně rozkladu. Výhodou této metody je, že umožňuje analýzu tepelné stability i bez znalosti konkrétního reakčního mechanismu. Není tedy nutné předem určovat, jakým způsobem materiál degraduje.

$$t_\alpha^{iso} = t_\alpha \cdot \exp\left(\frac{E_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) dT \quad (15)$$

Tabulka 10: Spočtené průměry aktivačních energií

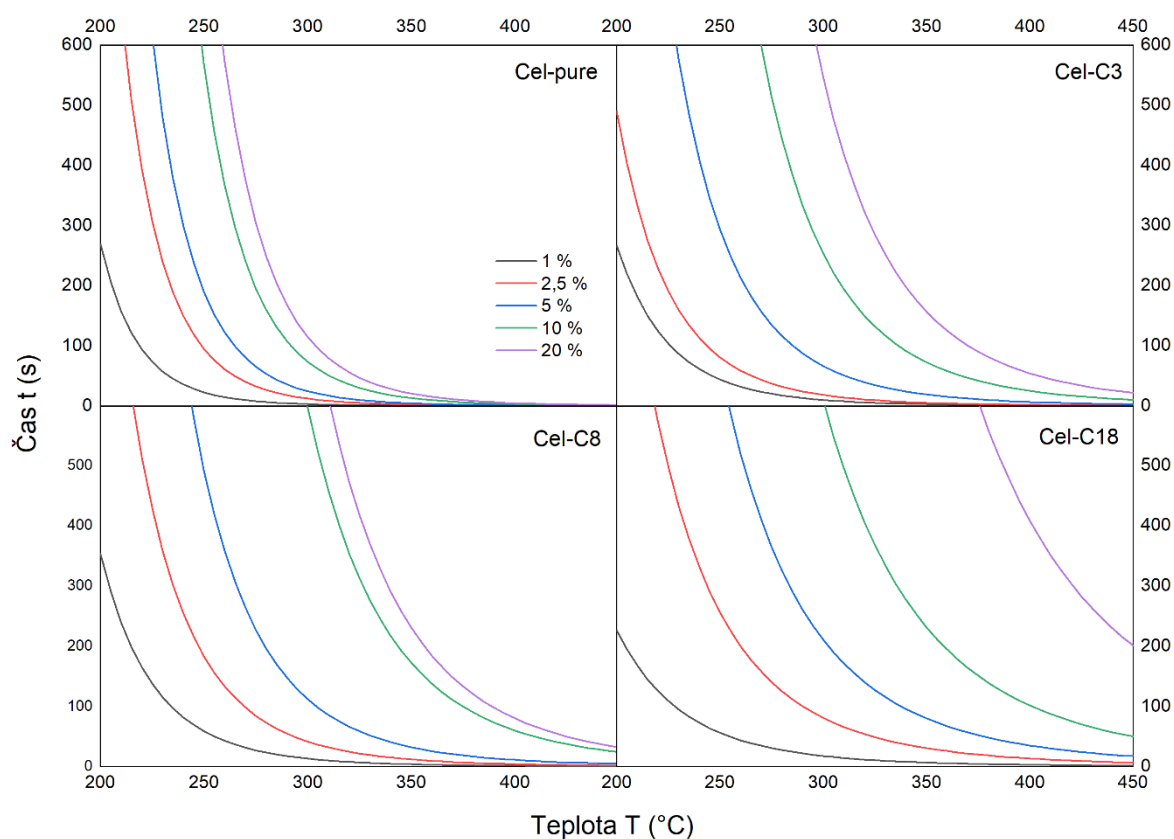
	Cel-pure	Cel-C3	Cel-C8	Cel-C18
E_α (kJmol ⁻¹)	104±7	74±7	74±5	57±5



Obrázek 31: Závislost aktivační energie na stupni konverze

Aktivační energie vyjadřuje, jak moc je reakce citlivá na teplotu. Čím vyšší E_α , tím víc se reakční rychlost mění při zvýšení teploty. Obrázek 31 znázorňuje průběh aktivační energie E_α v závislosti na konverzi α , v Tabulce 10 jsou spočtené průměry aktivačních energií. U Cel-pure je $E_\alpha = 104 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, aktivační energie je nejvyšší v celém rozsahu konverze. U modifikovaných vzorků je E_α systematicky nižší (Cel-C3 $\approx 74 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cel-C8 $\approx 74 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cel-C18 $\approx 57 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). To naznačuje, že energetická bariéra pro rozkladové elementární kroky je snížena. Důležitý je kontext s TGA/DTG (viz Obrázek 30). Ačkoliv E_α klesá, T_{onset} i $T_{\text{DTG,max}}$ se posouvají k vyšším teplotám, tj. tepelná stabilita s délkou alkylového řetězce reálně roste. To není rozpor, E_α je lokální kinetický parametr, zatímco stabilitu určují i další efekty, jako hydrofobizace povrchu, lepší kohezní síť, či vyšší tendence k tvorbě charu (stabilního uhlíkatého zbytku). Z toho vyplývá, že silanizace neposouvá jen kinetické bariéry, ale reorganizuje celkový mechanismus. U Cel-C18 je pozorována nejnižší E_α spolu s

nejvyšším T_{onset} – modifikace současně zvyšuje odolnost vůči zahájení degradace a podporuje charifikaci, což je pro termickou stabilitu/retardanci žádoucí.

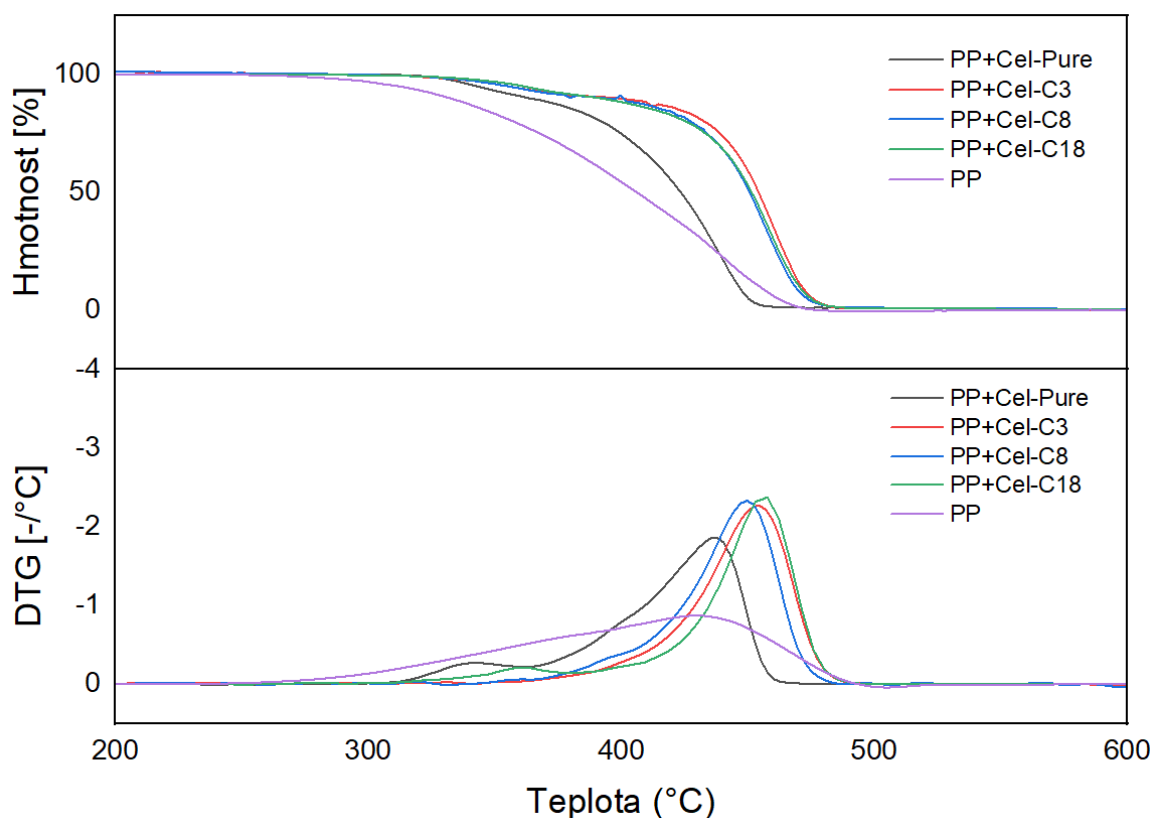


Obrázek 32: Časově-teplotní závislost pro 1, 2,5, 5, 10 a 20 % konverzi

Na Obrázku 32 jsou znázorněny závislosti času potřebného k dosažení určité konverze α na teplotě. Jednotlivé křivky odpovídají časům dosažení vybraných stupňů konverze (1, 2,5, 5, 10 a 20 %), přičemž všechny závislosti mají typický průběh – s rostoucí teplotou se doba potřebná k dosažení dané konverze prudce zkracuje. U Cel-pure jsou časy k nízkým konverzím nejkratší, což značí nižší termální stabilitu a nejrychlejší průběh degradace. Modifikace pomocí C3 a C8 vede k částečnému posunu křivek k delším časům a nižší reaktivitě, zatímco modifikace s C18 výrazně prodlužuje dobu potřebnou k rozkladu při stejné teplotě.

7.2.1 Tepelná stabilita iPP s celulózovými vlákny

Z Obrázku 33 je patrné, že nejnižší tepelnou stabilitu z připravených kompozitů iPP/cel vykazuje iPP s neupravenými celulózovými vlákny PP+Cel-pure s inflexním bodem 336 °C, zatímco přídavek povrchově modifikovaných vláken vede k posunu rozkladu polymerní matrice k vyšším teplotám. Tento trend je zřetelný především při hodnocení teploty maxima hlavního degradačního píku, která u kompozitních materiálů nabývá vyšších hodnot než u PP+Cel-Pure.



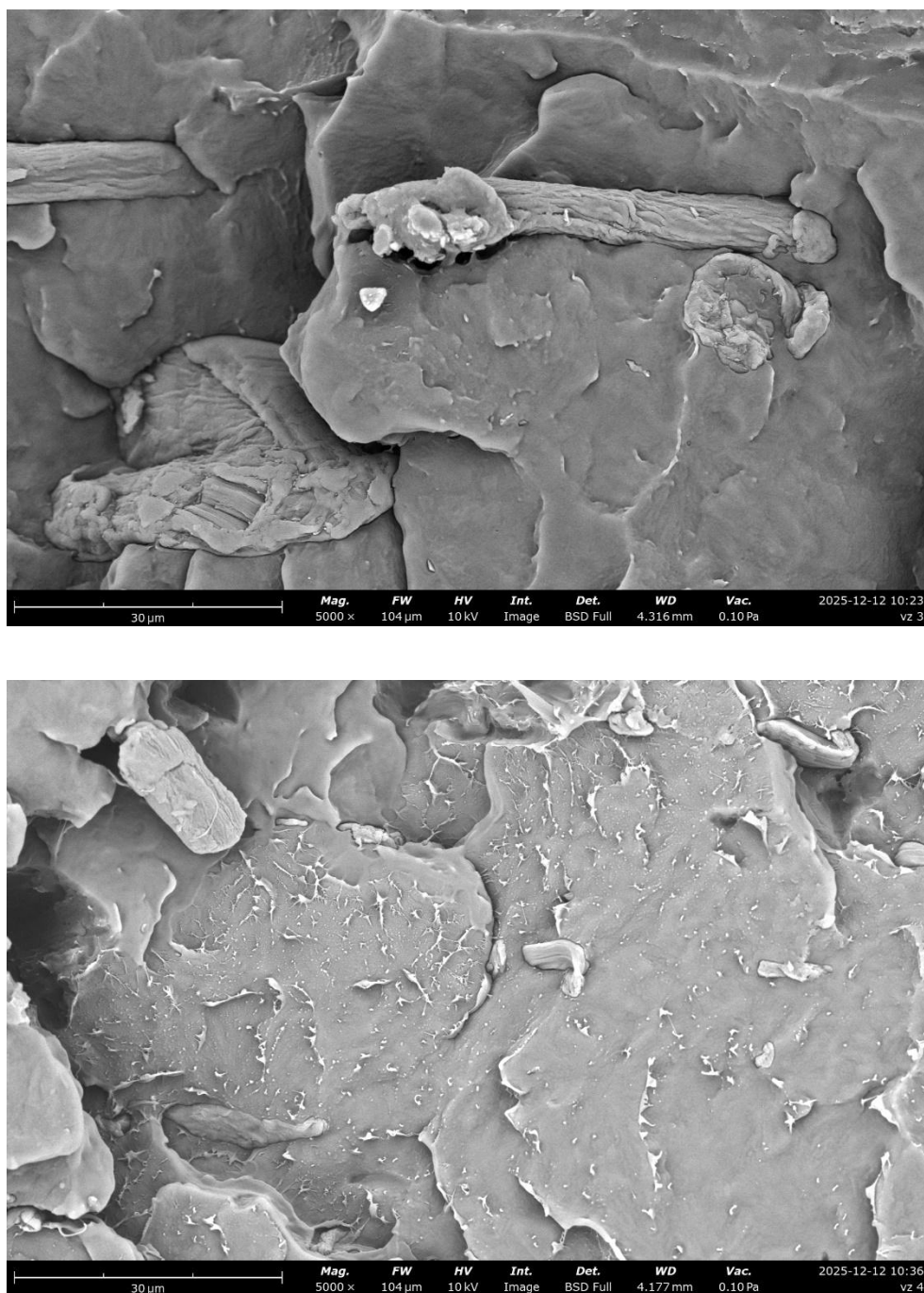
Obrázek 33: TGA křivka a její derivace, kompozity PP s celulózou

Na rozdíl od výsledků publikovaných Janíčkem et al., kde bylo pozorováno snížení tepelné stability celulózových plniv po jejich chemické modifikaci a absence pozitivního vlivu na stabilitu polyolefinové matrice [65], vykazují zde připravené kompozity opačné chování. Tento rozdíl lze přičíst především odlišnému charakteru povrchové úpravy celulózy a jejímu vlivu na rozhraní plnivo–polymerní matrice.

Detailnější analýza DTG křivek kompozitů iPP/cel odhaluje přítomnost dvou degradačních píků. První, méně intenzivní pík, se objevuje při nižších teplotách a lze jej přisoudit degradaci celulózových vláken dispergovaných v polymerní matrici. Tento pík je u směsí s povrchově modifikovanými vlákny méně výrazný, což naznačuje sníženou náchylnost celulózy k termickému rozkladu a zároveň omezení katalytických degradačních procesů spojených s přítomností hydroxylových skupin na povrchu nemodifikované celulózy. Druhý, dominantní degradační pík odpovídá rozkladu samotného iPP. Jeho posun k vyšším teplotám u směsí s modifikovanými celulózovými vlákny indikuje zvýšenou tepelnou stabilitu polymerní matrice. Hodnoty inflexních bodů všech kompozitů obsahující silanizovaná celulózová vlákna se pohybují v intervalu od 450 do 458 °C. Tento efekt lze interpretovat jako důsledek zlepšené mezifázové adheze mezi vláknem a polypropylenem, která omezuje mobilitu polymerních řetězců v blízkosti rozhraní a zpomaluje radikálové degradační mechanismy vedoucí ke štěpení makromolekulárního řetězce. Dalším faktorem může být snížený obsah vázané vlhkosti v systému. CF nebyla před zpracováním do polymerní matrice vysušena. Povrchová modifikace celulózy vede k poklesu její hydrofilní povahy, čímž se omezuje přítomnost vlhkosti, která může při zvýšených teplotách iniciovat nebo urychlovat degradační procesy iPP.

Pro úplnost a celkový kontext byl změřen také čistý polypropylen (PP). Křivka vykazuje typický průběh tepelného rozkladu s degradačním píkem s vrcholem při 430 °C, odpovídajícím radikálově řízené degradaci polyolefinového řetězce. Z hlediska celkové tepelné stability je patrné, že chování čistého PP je srovnatelné se směsí obsahující nemodifikovaná celulózová vlákna, což naznačuje, že samotná přítomnost vláken bez povrchové úpravy nepřináší významný stabilizační efekt vůči polymerní matrici. Zároveň je však patrné, že rozklad čistého PP začíná při nižších teplotách než u všech sledovaných kompozitních systémů.

Lze tedy konstatovat, že silanizovaná celulózová vlákna mají pozitivní vliv na tepelnou stabilitu iPP. Tento efekt je úzce spojen s charakterem povrchové úpravy a kvalitou rozhraní plnivo–matrice a podtrhuje význam vhodně zvolené organofilizace při návrhu polymerních kompozitů s přírodními plnivý.



Obrázek 34: Snímek SEM PP+Cel-pure (nahore) a PP+Cel-C18 (dole)

SEM snímky na *Obrázku 34* kompozitů PP+Cel-pure (nahore) a PP+Cel-C18 (dole) jsou prezentovány především jako doplněk k výsledkům TGA. U kompozitu PP+Cel-pure jsou celulózová vlákna v polymerní matrici zřetelně rozpoznatelná, s dobře definovaným rozhraním mezi vláknem a polymerem, což indikuje slabou mezifázovou adhezi a omezenou kompatibilitu obou složek. Naopak u kompozitu PP+Cel-C18 jsou celulózová vlákna patrná pouze částečně, neboť jsou výrazněji obalena polymerní matricí. Tento morfologický obraz naznačuje lepší smáčení a lepší mezifázovou adhezi rozhraní plnivo–polymer, která je důsledkem povrchové silanizace vláken.

PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Tato disertační práce přináší nové poznatky v oblasti studia vztahu mezi povrchovou chemií plniv, strukturou polymerní matrice a výslednými vlastnostmi polypropylenových směsí.

Z vědeckého hlediska práce systematicky objasňuje vliv délky alkylového řetězce organosilanů na chování modifikovaných plniv v polymerní matrici. Bylo prokázáno, že silanizace oxidu křemičitého zásadním způsobem ovlivňuje polymorfní složení izotaktického polypropylenu a podporuje tvorbu β -fáze již při velmi nízkých koncentracích plniva. Práce ukazuje, že tento efekt není dán pouze přítomností plniva jako heterogenního nukleačního centra, ale úzce souvisí s povrchovou chemií částic a jejich kompatibilitou s polymerní matricí. V oblasti přírodních plniv práce přináší nové poznatky o vlivu silanizace celulóзовých vláken na jejich tepelnou stabilitu a degradační chování. Detailní analýza tepelného rozkladu celulózy pomocí izokonverzních metod umožnila kvantifikovat změny degradační kinetiky způsobené povrchovou úpravou vláken a přispěla k hlubšímu pochopení mechanismů tepelné degradace modifikované celulózy. Práce tak rozšiřuje poznatky o chování silanizovaných přírodních vláken nejen v polymerních kompozitech, ale i jako samostatného materiálu.

Z aplikačního hlediska práce ukazuje, že vhodně zvolená povrchová modifikace plniv představuje efektivní a technologicky realizovatelný nástroj pro cílené ovlivnění vlastností polypropylenu. Bylo prokázáno, že již velmi nízký obsah silanizovaného oxidu křemičitého umožňuje řídit polymorfní složení izotaktického polypropylenu a zvýšit podíl β -fáze bez nutnosti použití specifických β -nukleačních činidel. Oxid křemičitý, jakožto netoxický, chemicky stabilní a průmyslově běžně dostupný materiál, tak může v některých aplikacích představovat alternativu k tradičním nukleačním činidlům, která jsou často chemicky složitější a nákladnější. Tento přístup je z pohledu průmyslové praxe výhodný nejen z hlediska ekonomického, ale i z hlediska bezpečnosti

a jednoduchosti materiálového systému. V případě celulózových vláken práce potvrzuje, že jejich povrchová silanizace může zmírnit negativní vliv přírodního plniva na tepelnou stabilitu polypropylenů a zlepšit kompatibilitu mezi vláknem a polymerní matricí. Tyto poznatky jsou významné zejména pro vývoj polypropylenových kompozitů s přírodním plnivem, kde je kombinace mechanických vlastností, tepelné stability a udržitelnosti klíčovým požadavkem. Výsledky práce tak mohou být využity při návrhu materiálů pro technické aplikace, například v automobilovém, obalovém nebo spotřebním průmyslu, kde je kladen důraz na optimalizaci vlastností materiálu při současném snižování environmentální zátěže.

ZÁVĚR

Tato disertační práce se zabývá studiem vlivu povrchové modifikace anorganických a přírodních plniv na strukturu, krystalizační chování a tepelnou stabilitu izotaktického polypropylenu. Teoretická část práce shrnuje současné poznatky o vlastnostech iPP, jeho polymorfním a krystalizačním chování a tepelné stabilitě v přítomnosti plniv. Pozornost byla věnována problematice kompatibility mezi nepolární polymerní maticí a polárními plnivy, roli mezifázové energie a významu povrchových úprav plniv. Dále byl podán přehled metod povrchové modifikace oxidu křemičitého a celulózy.

V první části experimentální práce byl studován vliv částic oxidu křemičitého modifikovaných alkoxyasilany s různou délkou alkylového řetězce na krystalizační chování a polymorfní složení izotaktického polypropylenu. Bylo prokázáno, že povrchová silanizace SiO_2 významně mění interakci částic s polymerní maticí a ovlivňuje průběh krystalizace iPP. Organosilanem modifikované částice působí jako heterogenní nukleační centra podporující tvorbu β -fáze iPP, přičemž intenzita tohoto efektu roste s délkou alkylového řetězce silanu. Výsledky DSC a WAXS analýz ukázaly, že polymorfní složení iPP je ovlivněno nejen povrchovou chemií částic, ale také podmínkami krystalizace, zejména rychlostí chlazení a teplotou krystalizace. Nejvyšší relativní obsah β -fáze byl dosažen při použití částic SiO_2 modifikovaných oktadecyltriethoxysilanem (C18) v kombinaci s rychlým chlazením nebo izotermní krystalizací při teplotách pod 134°C . Těchto efektů bylo dosaženo již při velmi nízkém obsahu plniva v polymerní maticí (0,2 hm.%). Analýza krystalizační kinetiky založená na kombinaci Hoffman-Lauritzenovy teorie a Avramiho modelu ukázala, že povrchová modifikace částic nemá na kinetiku krystalizace významný vliv [135].

Druhá část práce byla zaměřena na studium tepelné stability celulóзовých vláken a na posouzení vlivu silanizace na degradační chování. Tepelná stabilita

nemodifikovaných a silanizovaných celulózových vláken byla analyzována pomocí TGA. Výsledky ukázaly, že silanizace ovlivňuje průběh tepelného rozkladu celulózy, zejména posunem charakteristických degradačních teplot k vyšším hodnotám. V návaznosti na charakterizaci samotných vláken byl studován vliv silanizovaných celulózových vláken na tepelnou stabilitu polypropylenu. Bylo prokázáno, že povrchová úprava vláken má významný vliv na degradační chování polymerních směsí. Zlepšená kompatibilita mezi silanizovanými vlákny a polymerní matricí se projevila zlepšením tepelné stability iPP.

Dosažené výsledky této disertační práce přinášejí jasné poznatky o vlivu povrchové modifikace částic SiO_2 na krystalizační chování iPP a vlivu povrchové modifikace CF na jejich tepelnou stabilitu a na tepelnou stabilitu kompozitů iPP/CF. Současně však ukazují, že studovaná problematika nabízí další prostor pro rozšíření a prohloubení výzkumu. V případě první řešené problematiky by bylo vhodné navázat rozšířením experimentální studie o kompletní koncentrační řadu SiO_2 , s využitím až do jednotek, či desítek hmotnostních procent. Takový přístup by umožnil komplexněji posoudit vliv koncentrace silanizovaných částic na krystalizační chování, polymorfní složení a výsledné mechanické vlastnosti materiálu. Bylo by vhodné připravit dostatečné množství materiálu pro výrobu vstřikovaných těles, na nichž by bylo možné hodnotit mechanické vlastnosti. Přínosem by také bylo podrobnější studium dispergace částic oxidu křemičitého v polymerní matrici. V případě druhé řešené problematiky by navazující výzkum mohl směřovat k rozšíření charakterizace o mechanické vlastnosti, které by umožnily lépe posoudit praktický přínos povrchové modifikace vláken. Zároveň by přínosné věnovat pozornost i vlivu silanizovaných celulózových vláken na krystalizační chování polypropylenu.

TRANSPARENTNOST & ETIKA

Část experimentálních dat byla získána ve spolupráci se studenty vedenými autorem v rámci bakalářských prací: Tereza Mlýnková – *Krystalizace polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého*, Jan Stoklásek – *Termální stabilita polypropylenu s organofilizovanými celulóзовými vlákny* a Marek Vašek – *Struktura a vlastnosti polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého*.

Při přípravě této disertační práce byly využity nástroje umělé inteligence. Nástroj *Research Assistant (WoS)* byl využit při zpracování rešerší odborné literatury. Nástroje *ChatGPT* a *Perplexity* sloužily ke stylistické a jazykové korektuře textu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Spaleck W. Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. Herausgegeben von E. P. Moore, Jr. Hanser-Gardner, Cincinnati, 1996. 419 S., geb. 136.00 \$.—ISBN 1-56990-208-9. Angewandte Chemie 1997;109:1175–1175.
<https://doi.org/10.1002/ANGE.19971091037>.
- [2] Brydson JA. Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene, and Diene Rubbers. *Plastics Materials* 1999;247–310.
<https://doi.org/10.1016/B978-075064132-6/50052-8>.
- [3] Chvátalová L, Výchopňová J, Čermák R, Raab M. Netradiční polyolefiny: Struktura, vlastnosti a perspektivy 2007.
- [4] Tolinski M. Overview of Fillers and Fiber. Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. 2nd ed., Elsevier; 2015.
- [5] Murphy J. Modifying Specific Properties: Mechanical Properties — Filler. *Additives for Plastics Handbook*, Elsevier; 2001.
- [6] T. Kuila TTJHL. Polyolefin-based polymer nanocompositesfin-based polymer nanocomposite. *Advances in Polymer Nanocomposites - Types and Applications*, Woodhead Publishing; 2012.
- [7] Iler RK. The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry 1979:866.
- [8] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 1968;26:62–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [9] Jiang X, Tang X, Tang L, Zhang B, Mao H. Synthesis and formation mechanism of amorphous silica particles via sol–gel process with tetraethylorthosilicate. *Ceram Int* 2019;45:7673–80.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.01.067>.
- [10] Ren G, Su H, Wang S. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process. *J Solgel Sci Technol* 2020;96:108–20. <https://doi.org/10.1007/S10971-020-05322-Y>.

- [11] Yoo JW, Yun DS, Kim HJ. Influence of reaction parameters on size and shape of silica nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2006;6:3343–6. <https://doi.org/10.1166/JNN.2006.006>.
- [12] Vörös-Horváth B, Salem A, Kovács B, Széchenyi A, Pál S. Systematic Study of Reaction Conditions for Size-Controlled Synthesis of Silica Nanoparticles. *Nanomaterials* 2024, Vol 14, Page 1561 2024;14:1561. <https://doi.org/10.3390/NANO14191561>.
- [13] Greasley SL, Page SJ, Sirovica S, Chen S, Martin RA, Riveiro A, et al. Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. *J Colloid Interface Sci* 2016;469:213–23. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.01.065>.
- [14] Rethon R. Fillers for Polymer Applications. Cham: Springer International Publishing; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9>.
- [15] Dufresne Alain. Nanocellulose : from nature to high performance tailored materials 2012:460.
- [16] Maier Clive, Calafut Teresa. Polypropylene : the definitive user's guide and databook 1998:432.
- [17] Suljovrujic E, Milicevic D, Djordjevic K, Rogic Miladinovic Z, Stamboliev G, Galovic S. Structure–Property Relationship in Isotactic Polypropylene Under Contrasting Processing Conditions. *Polymers (Basel)* 2025;17:1889. <https://doi.org/10.3390/POLYM17141889>.
- [18] Addink EJ, Beintema J. Polymorphism of crystalline polypropylene. *Polymer (Guildf)* 1961;2:185–93. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(61\)90021-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(61)90021-0).
- [19] Virkkunen V, Laari P, Pitkänen PÄ, Sundholm F. Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler–Natta catalyst. 1. Fractionation of polypropylene. *Polymer (Guildf)* 2004;45:3091–8. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2004.02.060>.
- [20] Yang Y, Xin Z, Zhao S, Shi Y, Zhou S, Zhou J, et al. Nucleation effects of zinc adipate as β -Nucleating agent in ethylene-propylene

- block copolymerized polypropylene. *Journal of Polymer Research* 2017;24:143. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1300-x>.
- [21] Gajzlerova L, Navratilova J, Zenzingerova S, Jaska D, Benicek L, Kudlacek M, et al. On isotactic polypropylene annealing: Difference in final properties of neat and β -nucleated polypropylene. *Express Polym Lett* 2022;16:453–64. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.34>.
- [22] Libster D, Aserin A, Garti N. Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polym Adv Technol* 2007;18:685–95. <https://doi.org/10.1002/pat.970>.
- [23] Grein C. Toughness of Neat, Rubber Modified and Filled β -nucleated Polypropylene: from Fundamentals to Applications, 2005, p. 43–104. <https://doi.org/10.1007/b136972>.
- [24] Du K, Huang J, Chen J, Li Y, Yang C, Xia X. Mechanical Property and Structure of Polypropylene/Aluminum Alloy Hybrid Prepared via Ultrasound-Assisted Hot-Pressing Technology. *Materials* 2020;13:236. <https://doi.org/10.3390/MA13010236>.
- [25] Karger-Kocsis J. Polypropylene : an A-Z reference 2012:987.
- [26] Varga J. β -MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE: PREPARATION, STRUCTURE, PROCESSING, PROPERTIES, AND APPLICATION. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 2002;41:1121–71. <https://doi.org/10.1081/MB-120013089>.
- [27] Tsiptsias C, Leontiadis K, Tzimpilis E, Tsivintzelis I. Polypropylene nanocomposite fibers: A review of current trends and new developments. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 2021;37:283–311. <https://doi.org/10.1177/8756087920972146>.
- [28] Bikiaris DN, Vassiliou A, Pavlidou E, Karayannidis GP. Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing. *Eur Polym J* 2005;41:1965–78. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.008>.
- [29] Berzin F, Flat J-J, Vergnes B. Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products

- characteristics. *Journal of Polymer Engineering* 2013;33:673–82.
<https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0130>.
- [30] Avella M, Cosco S, Di Lorenzo ML, Di Pace E, Errico ME, Gentile G. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. *Eur Polym J* 2006;42:1548–57.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.01.009>.
- [31] Nagasawa S, Fujimori A, Masuko T, Iguchi M. Crystallisation of polypropylene containing nucleators. *Polymer (Guildf)* 2005;46:5241–50. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.099>.
- [32] Ning N, Fu S, Zhang W, Chen F, Wang K, Deng H, et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. *Prog Polym Sci* 2012;37:1425–55.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.12.005>.
- [33] McGenity PM, Hooper JJ, Paynter CD, Riley AM, Nutbeem C, Elton NJ, et al. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength. *Polymer (Guildf)* 1992;33:5215–24. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90804-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90804-6).
- [34] Ferrage E, Martin F, Boudet A, Petit S, Fourty G, Jouffret F, et al. Talc as nucleating agent of polypropylene: Morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *J Mater Sci* 2002;37:1561–73.
<https://doi.org/10.1023/A:1014929121367>.
- [35] Menczel J, Varga J. Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene. *Journal of Thermal Analysis* 1983;28:161–74.
<https://doi.org/10.1007/BF02105288>.
- [36] Pukánszky B, Móczó J. Morphology and Properties of Particulate Filled Polymers. *Macromol Symp* 2004;214:115–34.
<https://doi.org/10.1002/masy.200451009>.
- [37] Ferrage E, Martin F, Boudet A, Petit S, Fourty G, Jouffret F, et al. Talc as nucleating agent of polypropylene: Morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix

- modelization. *J Mater Sci* 2002;37:1561–73.
<https://doi.org/10.1023/A:1014929121367>.
- [38] Kocic N, Kretschmer K, Bastian M, Heidemeyer P. The influence of talc as a nucleation agent on the nonisothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: The application of the Lauritzen-Hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. *J Appl Polym Sci* 2012;126:1207–17. <https://doi.org/10.1002/APP.36880>.
- [39] Li Y, Han C, Yu Y, Xiao L, Shao Y. Effect of content and particle size of talc on nonisothermal melt crystallization behavior of poly(l-lactide). *J Therm Anal Calorim* 2019;135:2049–58.
<https://doi.org/10.1007/S10973-018-7365-X>.
- [40] Castillo LA, Barbosa SE, Capiati NJ. Influence of talc genesis and particle surface on the crystallization kinetics of polypropylene/talc composites. *J Appl Polym Sci* 2012;126:1763–72.
<https://doi.org/10.1002/APP.36846>.
- [41] Fiorentino B, Fulchiron R, Duchet-Rumeau J, Bounor-Legaré V, Majesté JC. Controlled shear-induced molecular orientation and crystallization in polypropylene/talc microcomposites - Effects of the talc nature. *Polymer (Guildf)* 2013;54:2764–75.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2013.03.057>.
- [42] Ren Z, Shanks RA, Rook TJ. Crystallization and melting of highly filled polypropylene composites prepared with surface-treated fillers. *J Appl Polym Sci* 2001;79:1942–8. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010314\)79:11<1942::AID-APP1001>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010314)79:11<1942::AID-APP1001>3.0.CO;2-P).
- [43] Pukánszky B, Móczó J. Morphology and Properties of Particulate Filled Polymers. *Macromol Symp* 2004;214:115–34.
<https://doi.org/10.1002/masy.200451009>.
- [44] Rybníkář F. Interactions in the system isotactic polypropylene–calcite. *J Appl Polym Sci* 1991;42:2727–37.
<https://doi.org/10.1002/app.1991.070421011>.
- [45] Kowalewski T, Galeski A. Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene. *J Appl Polym Sci* 1986;32:2919–34. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320107>.

- [46] Labour T, Gauthier C, Séguéla R, Vigier G, Bomal Y, Orange G. Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation. *Polymer (Guildf)* 2001;42:7127–35. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00089-1).
- [47] Jikan SS, Ariff ZM, Ariffin A. Influence of filler content and processing parameter on the crystallization behaviour of PP/kaolin composites. *J Therm Anal Calorim* 2010;102:1011–7. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0782-0>.
- [48] Schlarb AK, Suwitaningsih DN, Kopnarski M, Niedner-Schatteburg G. Supermolecular morphology of polypropylene filled with nanosized silica. *J Appl Polym Sci* 2014;131:n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.39655>.
- [49] Pustak A, Pucić I, Denac M, Švab I, Pohleven J, Musil V, et al. Morphology of polypropylene/silica nano- and microcomposites. *J Appl Polym Sci* 2013;128:3099–106. <https://doi.org/10.1002/app.38487>.
- [50] Banerjee A, Bose N, Lahiri A. Effect of Zinc Oxide Nanofiller on the Dielectric Thermal and Optical Properties of Polypropylene. *IEEE Trans Ind Appl* 2023;59:479–85. <https://doi.org/10.1109/TIA.2022.3215955>.
- [51] Tuna S, Şen İ. Development of Carboxymethyl Cellulose and Graphene Filled Polypropylene Composites: Hybridization of Natural and Nanofillers. *ChemistrySelect* 2025;10. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202503950>.
- [52] Dong H, Liu M, Li H, Wu J, Wu Z, Zhu B, et al. Molybdenum disulfide of modified in situ as a nanofiller for enhanced mechanical properties and thermal properties of polypropylene composites. *Polym Compos* 2023;44:1240–51. <https://doi.org/10.1002/PC.27167>.
- [53] Romero F, Suárez L, Díaz S, Ortega Z. Rotomolded polypropylene-ignimbrite composites: Giving a second life to mineral dust wastes. *Polym Compos* 2025;46:6594–608. <https://doi.org/10.1002/PC.29380>.

- [54] Jaideva R, Mondal S. Polypropylene homopolymer/unmodified minor mineral fuller's earth composites: a comprehensive experimental study on mechanical and thermal properties. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2024;33:659–69. <https://doi.org/10.1007/S13726-023-01272-8>.
- [55] Iskakov RM, Bukanova AS, Kalauova AS, Kairliyeva FB, Nauashev AN, Shambilova GK, et al. Eco-Friendly Polypropylene Composites Reinforced with Cellulose Fibers and Silica Nanoparticles. *Polymers (Basel)* 2025;17. <https://doi.org/10.3390/POLYM17101290>.
- [56] Benchikh L, Aouissi T, Aitferhat Y, Chorfi H, Abacha I, Kebaili M, et al. Effect of different compatibilization routes on the mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Polymer Bulletin* 2024;81:11007–26. <https://doi.org/10.1007/S00289-024-05225-W>.
- [57] Mahendra IP, Wirjosentono B, Tamrin T, Ismail H, Mendez JA, Causin V. The effect of nanocrystalline cellulose and TEMPO-oxidized nanocellulose on the compatibility of polypropylene/cyclic natural rubber blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2022;35:2146–61. <https://doi.org/10.1177/0892705720959129>.
- [58] Schneider M, Finimundi N, Podzorova M, Pantyukhov P, Poletto M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/ lignosulfonate blends. *Materials* 2021;14:1–10. <https://doi.org/10.3390/MA14030543>.
- [59] Blanco I, Cicala G, Latteri A, Saccullo G, El-Sabbagh AMM, Ziegmann G. Thermal characterization of a series of lignin-based polypropylene blends. *J Therm Anal Calorim* 2017;127:147–53. <https://doi.org/10.1007/S10973-016-5596-2>.
- [60] Mansouri A, Ben Nasr J, Ben Amar M. Biocomposites based on polypropylene and Agave fibers (*Agave Americana* L): investigation on physical, thermal and mechanical properties. *Polymer Bulletin* 2024;81:12819–40. <https://doi.org/10.1007/S00289-024-05317-7>.
- [61] Paliwal R, Kumar M, Bhatt HB, Vaya D, Prasad G, Surolia PK. Green power solutions: Advancements in eco-friendly cellulose-derived composite battery separators—Material properties and

- processing techniques. *SPE Polymers* 2024;5:536–56.
<https://doi.org/10.1002/PLS2.10147>.
- [62] Dropsit S, Lazko J, Landercy N, Dubois P, Laoutid F. New insights into solid state phosphorylation of cellulose for the development of bio-based flame retardant. *Polym Degrad Stab* 2025;242.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2025.111632>.
- [63] Chuayplod P, Aht-Ong D. Mechanochemical-assisted heterogeneous surface modification of parawood microcrystalline cellulose and its effect on the properties of polypropylene composites. *World Journal of Engineering* 2018;15:719–30. <https://doi.org/10.1108/WJE-03-2017-0056>.
- [64] Her K, Jeon SH, Lee S, Shim BS. Esterification of Cellulose Nanofibers with Valeric Acid and Hexanoic Acid. *Macromol Res* 2020;28:1055–63. <https://doi.org/10.1007/S13233-020-8146-5>.
- [65] Janicek M, Krejci O, Cermak R. Thermal stability of surface-esterified cellulose and its composite with polyolefinic matrix. *Cellulose* 2013;20:2745–55. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0070-9>.
- [66] Rahman IA, Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *J Nanomater* 2012;2012:1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>.
- [67] WOO R, ZHU H, CHOW M, LEUNG C, KIM J. Barrier performance of silane–clay nanocomposite coatings on concrete structure. *Compos Sci Technol* 2008;68:2828–36.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.10.028>.
- [68] Lin OH, Md Akil H, Ishak ZAM. Characterization and properties of activated nanosilica/polypropylene composites with coupling agents. *Polym Compos* 2009;30:1693–700.
<https://doi.org/10.1002/pc.20744>.
- [69] Choi W-K, Kim H-I, Kang S-J, Lee YS, Han JH, Kim B-J. Mechanical interfacial adhesion of carbon fibers-reinforced polarized-polypropylene matrix composites: effects of silane

- coupling agents. Carbon Letters 2016;17:79–84.
<https://doi.org/10.5714/CL.2016.17.1.079>.
- [70] Hooda A, Goyat MS, Kumar A, Gupta R. A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene based transparent superhydrophobic coating. Mater Lett 2018;233:340–3.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.043>.
- [71] Yazdani H, Morshedian J, Khonakdar HA. Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene–mica composites. Polym Compos 2006;27:491–6.
<https://doi.org/10.1002/pc.20217>.
- [72] Lee M, Kim Y, Ryu H, Baeck S-H, Shim SE. Effects of Silane Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties of Silica/Polypropylene Composites. Polymer Korea 2017;41:599–609.
<https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.4.599>.
- [73] Liang SY, Widati AA, Fahmi MZ, Candra S, Sakti W, Budiastanti TA, et al. Manufacturing and Materials Processing Hydrophobic Material: Effect of Alkyl Chain Length on the Surface Roughness 2022;6:110. <https://doi.org/10.3390/jmmp>.
- [74] Pyo CE, Chang JH. Hydrophobic Mesoporous Silica Particles Modified with Nonfluorinated Alkyl Silanes. ACS Omega 2021;6:16100–9.
https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C01981/ASSET/IMAGES/LARGE/AO1C01981_0010.JPEG.
- [75] Lv G, Li K, Shi Y, Zhang R, Tang H, Tang C. Effect of Aminosilane Coupling Agent-Modified Nano-SiO₂ Particles on Thermodynamic Properties of Epoxy Resin Composites. Processes 2021, Vol 9, Page 771 2021;9:771. <https://doi.org/10.3390/PR9050771>.
- [76] Rajabalinia N, Abbasi F, Jalili K. Synthesis Of Amino-Silane Nanolayer On The Silicon Wafer Surfaces: An Appropriate Method For Preparation Of Stable Hydrophilic SAM 2014:24–7.

- [77] Jesionowski T, Krysztafkiewicz A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas. *Appl Surf Sci* 2001;172:18–32. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00828-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00828-X).
- [78] Bazuła PA, Arnal PM, Galeano C, Zibrowius B, Schmidt W, Schüth F. Highly microporous monodisperse silica spheres synthesized by the Stöber process. *Microporous and Mesoporous Materials* 2014;200:317–25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.051>.
- [79] Barrera EG, Livotto PR, Santos JHZ dos. Hybrid silica bearing different organosilanes produced by the modified Stöber method. *Powder Technol* 2016;301:486–92. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.04.025>.
- [80] Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2010;41:806–19. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>.
- [81] Castellano M, Gandini A, Fabbri P, Belgacem MN. Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur? *J Colloid Interface Sci* 2004;273:505–11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.044>.
- [82] Frank BP, Durkin DP, Caudill ER, Zhu L, White DH, Curry ML, et al. Impact of Silanization on the Structure, Dispersion Properties, and Biodegradability of Nanocellulose as a Nanocomposite Filler. *ACS Appl Nano Mater* 2018;1:7025–38. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01819>.
- [83] Li X, Chen J, Liu J, Yang K. Silane modification of nanofibrillated cellulose and its effect on the properties of waterborne acrylic resin. *J Appl Polym Sci* 2023;140. <https://doi.org/10.1002/app.54543>.
- [84] Singha AS, Rana AK. Effect of Aminopropyltriethoxysilane (APS) Treatment on Properties of Mercerized Lignocellulosic Grewia optiva Fiber. *J Polym Environ* 2013;21:141–50. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0449-y>.
- [85] Cichosz S, Masek A. Superiority of Cellulose Non-Solvent Chemical Modification over Solvent-Involving Treatment: Solution for Green

- Chemistry (Part I). *Materials* 2020;13:2552.
<https://doi.org/10.3390/ma13112552>.
- [86] Sreekala MS, Thomas S. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Compos Sci Technol* 2003;63:861–9. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00270-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00270-1).
- [87] Khan Z, Javed F, Shamair Z, Hafeez A, Fazal T, Aslam A, et al. Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021;103:80–101. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2021.07.018>.
- [88] Otera Junzo, Nishikido Joji. *Esterification : methods, reactions and applications* 2010:374.
- [89] Yadav N, Hakkarainen M. Degradation of Cellulose Acetate in Simulated Aqueous Environments: One-Year Study. *Macromol Mater Eng* 2022;307:2100951.
<https://doi.org/10.1002/MAME.202100951>;ISSUE:ISSUE:DOI.
- [90] Zhang J, Chen W, Feng Y, Wu J, Yu J, He J, et al. Homogeneous esterification of cellulose in room temperature ionic liquids. *Polym Int* 2015;64:963–70.
<https://doi.org/10.1002/PI.4883>;CSUBTYPE:STRING:SPECIAL;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [91] Tosh B, Saikia CN, Dass NN. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N,N-dimethylacetamide solvent system: Effect of temperature and catalyst. *Carbohydr Res* 2000;327:345–52. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)00033-1).
- [92] Willberg-Keyriläinen P, Ropponen J. Evaluation of esterification routes for long chain cellulose esters. *Heliyon* 2019;5:e02898.
<https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E02898>.
- [93] Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, et al. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog Polym Sci* 2001;26:1605–88.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00027-2).

- [94] Saunders CW, Taylor LT. A review of the synthesis, chemistry and analysis of nitrocellulose. *Journal of Energetic Materials* 1990;8:149–203. <https://doi.org/10.1080/07370659008012572>.
- [95] Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T. Hemicellulose. *Advances in Polymer Science* 2005;186:1–67. <https://doi.org/10.1007/B136816>.
- [96] Song S, Wang X, Mu R, Xing Z, Xiyang D. Performance Evaluation of Polypropylene Resin for Capacitor Film. *J Phys Conf Ser* 2021;2009:012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2009/1/012003>.
- [97] Turner-Jones A, Cobbold AJ. The β crystalline form of isotactic polypropylene. *J Polym Sci B* 1968;6:539–46. <https://doi.org/10.1002/POL.1968.110060802>.
- [98] Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie* 1964;75:134–58. <https://doi.org/10.1002/MACP.1964.020750113>.
- [99] Zhang X, Zhang D, Liu T. Influence of Nucleating Agent on Properties of Isotactic Polypropylene. *Energy Procedia* 2012;17:1829–35. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2012.02.319>.
- [100] Lin F, Zhang M, Zhao T, Zhang Y, Ning D, Cui W, et al. Exploitation of a New Nucleating Agent by Molecular Structure Modification of Aryl Phosphate and Its Effect on Application Properties of the Polypropylene. *Polymers (Basel)* 2023;15:4730. <https://doi.org/10.3390/POLYM15244730>.
- [101] Kregiel D. Advances in biofilm control for food and beverage industry using organo-silane technology: A review. *Food Control* 2014;40:32–40. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2013.11.014>.
- [102] Moretto E, Fernandes JPC, Staropoli M, Rogé V, Steiner P, Duez B, et al. Dual-Silane Premodified Silica Nanoparticles—Synthesis and Interplay between Chemical, Mechanical, and Curing Properties of Silica–Rubber Nanocomposites: Application to Tire Tread Compounds. *ACS Omega* 2022;7:17692–702. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00665>.

- [103] Chen H, Zhou S, Gu G, Wu L. Study on modification and dispersion of nano-silica. *J Dispers Sci Technol* 2005;26:27–37. <https://doi.org/10.1081/DIS-200040232>.
- [104] Chen G, Zhou S, Gu G, Wu L. Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2007;296:29–36. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2006.09.016>.
- [105] Cui L, Wang P, Zhang Y, Zhang L, Chen Y, Wang L, et al. Combined effect of α -nucleating agents and glass fiber reinforcement on a polypropylene composite: a balanced approach. *RSC Adv* 2017;7:42783–91. <https://doi.org/10.1039/C7RA08322J>.
- [106] Yoshida H. Dynamic analysis of the melting behavior of polymers showing polymorphism observed by simultaneous DSC/X-ray diffraction measurements. *Thermochim Acta* 1995;267:239–48. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02482-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02482-4).
- [107] Padden FJ, Keith HD. Spherulitic Crystallization in Polypropylene. *J Appl Phys* 1959;30:1479–84. <https://doi.org/10.1063/1.1734985>.
- [108] Menyhárd A, Varga J, Molnár G. Comparison of different - nucleators for isotactic polypropylene, characterisation by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *J Therm Anal Calorim* 2006;83:625–30. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7498-6>.
- [109] Guan Y, Wang S, Zheng A, Xiao H. Crystallization behaviors of polypropylene and functional polypropylene. *J Appl Polym Sci* 2003;88:872–7. <https://doi.org/10.1002/app.11668>.
- [110] Zhang G, Yu J, Xin Z, Gui Q, Wang S. Crystallization Kinetics of Nucleated Polypropylene with Organic Phosphates. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 2003;42:663–75. <https://doi.org/10.1081/MB-120021597>.
- [111] Varga J, Stoll K, Menyhárd A, Horváth Z. Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of a β -nucleating agent based on a trisamide of trimesic acid. *J Appl Polym Sci* 2011;121:1469–80. <https://doi.org/10.1002/app.33685>.

- [112] Bai H, Wang Y, Zhang Q, Liu L, Zhou Z. A comparative study of polypropylene nucleated by individual and compounding nucleating agents. I. Melting and isothermal crystallization. J Appl Polym Sci 2009;111:1624–37. <https://doi.org/10.1002/app.29153>.
- [113] Wei Z, Zhang W, Chen G, Liang J, Yang S, Wang P, et al. Crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene nucleated with individual and compound nucleating agents. J Therm Anal Calorim 2010;102:775–83. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0725-9>.
- [114] Kang J, Zhang J, Chen Z, Yang F, Chen J, Cao Y, et al. Isothermal crystallization behavior of β -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures. Journal of Polymer Research 2014;21:506. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0506-4>.
- [115] Varga J. Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. vol. 1. Chapman & Hall. London: 1995.
- [116] J. Šesták: *Thermophysical Properties of Solids - Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*, aus der Reihe: *Comprehensive Analytical Chemistry*, ed. by G. Svehla. *Subseries of Monographs on Thermal Analysis*, ed. by W. W. Wendlandt: Vol. XII, Part D. Elsevier Science Publishers, Amsterdam and New York 1984. 440 Seiten, 122 Abbildungen, Ganzleinen US \$ 115,50/Dfl. 300,-. Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie 1985;89:721–721. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890630>.
- [117] J. D. Hoffman GTDJIL Jr. Treatise on Solid State Chemistry. vol. 3. New York: N. B. Hannay; 1976.
- [118] M. Avrami. Granulation, phase change, and microstructure – kinetics of phase change III. J. Chem. Phys. 7 ; 1941.
- [119] M. Avrami. Kinetics of phase change. II–transformation-time relations for random distribution of nuclei. J. Chem. Phys. 7; 1940.
- [120] W.A. Johnson KFM. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans. Am. Inst. Min. (Metall) Eng. 135 ; 1939.
- [121] M. Avrami. Kinetics of phase change I–general theory. J. Chem. Phys. 7 ; 1939.

- [122] Svoboda R. Crystallization of glasses – When to use the Johnson-Mehl-Avrami kinetics? *J Eur Ceram Soc* 2021;41:7862–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.026>.
- [123] Deckers F, Rasim K, Schröder C. Molecular dynamics simulation of polypropylene: diffusion and sorption of H₂O, H₂O₂, H₂, O₂ and determination of the glass transition temperature. *Journal of Polymer Research* 2022;29:463. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03304-y>.
- [124] Asakawa H, Nishida K, Kanaya T, Tosaka M. Giant single crystal of isotactic polypropylene showing near-equilibrium melting temperature. *Polym J* 2013;45:287–92.
<https://doi.org/10.1038/pj.2012.136>.
- [125] Huang T, Zhou C. Surface Diffusion-Controlled Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov Model for Hydrogenation of Mg-based Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* 2023;127:13900–10.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02650>.
- [126] Yousef NS. Statistical Study on Additives Used to Improve Mechanical Properties of Polypropylene. *Polymers (Basel)* 2022;14:179. <https://doi.org/10.3390/POLYM14010179>.
- [127] Glüge R, Altenbach H, Kolesov I, Mahmood N, Beiner M, Androsch R. On the effective elastic properties of isotactic polypropylene. *Polymer (Guildf)* 2019;160:291–302.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2018.10.061>.
- [128] Li J, Zhu Z, Li T, Peng X, Jiang S, Turng LS. Quantification of the Young’s modulus for polypropylene: Influence of initial crystallinity and service temperature. *J Appl Polym Sci* 2020;137:48581.
<https://doi.org/10.1002/APP.48581>.
- [129] ČSN EN ISO 527-2 (640604) n.d. <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iso-527-2-640604-211896.html> (accessed January 4, 2026).
- [130] Tordjeman P, Robert C, Marin G, Gerard P. The effect of α , β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. *European Physical Journal E* 2001;4:459–65.
<https://doi.org/10.1007/S101890170101/METRICS>.

- [131] Wu H, Shen A, Cheng Q, Cai Y, Ren G, Pan H, et al. A review of recent developments in application of plant fibers as reinforcements in concrete. *J Clean Prod* 2023;419:138265.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.138265>.
- [132] Verma D, Goh KL. Effect of Mercerization/Alkali Surface Treatment of Natural Fibres and Their Utilization in Polymer Composites: Mechanical and Morphological Studies. *Journal of Composites Science* 2021, Vol 5, Page 175 2021;5:175.
<https://doi.org/10.3390/JCS5070175>.
- [133] Lease J, Kawano T, Andou Y. Esterification of cellulose with long fatty acid chain through mechanochemical method. *Polymers (Basel)* 2021;13:4397. <https://doi.org/10.3390/POLYM13244397/S1>.
- [134] Jandura P, Riedl B, Kokta B V. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polym Degrad Stab* 2000;70:387–94.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00132-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00132-4).
- [135] Jaska D, Navratilova J, Svoboda R, Zenzingerova S, Gajzlerova L, Polaskova M, et al. Tuning the crystallization and polymorphic composition of polypropylene by organo-silane-modified silica. *Polym Test* 2026;154:109085.
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2026.109085>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Reakční mechanismus syntézy SiO_2 [8,9]	11
Obrázek 2: Schématické znázornění průřezů různých strukturních variací SiO_2 [7]	12
Obrázek 3: Obecná chemická struktura celulózy vč. číslování atomů uhlíku v anhydroglukózové jednotce celulózy.....	13
Obrázek 4: Intra- a intermolekulární vodíkové můstky v celulóze.....	14
Obrázek 5: Reakce funkční skupiny a rostoucího polymerního řetězce [16].....	17
Obrázek 6: Nevazebná a vazebná činidla [14]	24
Obrázek 7: Průběh modifikační reakce [67]	26
Obrázek 8: Schématické zobrazení syntézy a modifikace SiO_2	36
Obrázek 9: Struktura organosilanolu navázaná na povrch SiO_2 [94] kde R je - CH_3 u metyltriethoxysilanu (a), $-\text{C}_3\text{H}_7$ u propyltriethoxysilanu (b), $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ u oktyltriethoxysilanu (c) a $-\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ u oktadecyltriethoxysilanu (d)	37
Obrázek 10: Zkouška smáčivosti částic SiO_2 ve vodě; 1) SiO_2 ; 2) $\text{SiO}_2\text{-C1}$; 3) $\text{SiO}_2\text{-C3}$; 4) $\text{SiO}_2\text{-C8}$; 5) $\text{SiO}_2\text{-C18}$	38
Obrázek 11: TGA křivky nemodifikovaných a modifikovaných částic SiO_2	39
Obrázek 12: FTIR spektrum nemodifikovaných a modifikovaných částic SiO_2	40
Obrázek 13: WAXS spektra studovaných směsí (nahore) a detailní pohled na β - pík (dole).....	42
Obrázek 14: DSC krystalizační endotermie studovaných směsí – první tání	44
Obrázek 15: DSC krystalizační exotermie PP- SiO_2 a PP- $\text{SiO}_2\text{-C18}$ při různých rychlostech chlazení	45
Obrázek 16: Závislost teploty krystalizace T_c na rychlosti chlazení v_c	46
Obrázek 17: DSC endotermie při rychlosti ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ připravené neizotermní krystalizací.....	47
Obrázek 18: DSC krystalizační exotermie studovaných směsí při různých krystalizačních teplotách (vlevo) a relativní krystalinita při různých krystalizačních teplotách (vpravo)	51
Obrázek 19: Závislost poločasu krystalizace na teplotě krystalizace.....	52
Obrázek 20: DSC krystalizační endotermie studovaných směsí při různých krystalizačních teplotách	55
Obrázek 21: Vyhodnocení parametrů K_G a A podle rovnice. 9 (nahore) a zobrazení kvality proložení izotermních krystalizačních dat (získaných pro čistý iPP) pomocí modelu Avrami–Hoffman–Lauritzen, tj. kombinace rovnic (5–7) (dole).....	60

Obrázek 22: Hodnoty ΔH_c , m , a A stanovené nelineární optimalizací z dat izotermní krystalizace.	62
Obrázek 23: Youngův modul pružnosti studovaných směsí	64
Obrázek 24: Napětí při přetržení studovaných směsí.....	65
Obrázek 25: Prodloužení při přetržení studovaných směsí	65
Obrázek 26: FTIR spektrum nemodifikovaných a modifikovaných celulóзовých vláken	69
Obrázek 27: TGA křivka a její derivace, první dva pokusy modifikace	70
Obrázek 28: Zkouška smáčivosti celulóзовých vláken ve vodě; vlevo: Cel-pure; vpravo: Cel-C18.....	71
Obrázek 29: Snímek SEM čistých celulóзовých vláken Cel-pure (nahore) a Cel-C18 (dole).....	72
Obrázek 30: TGA křivka a její derivace, modifikace různými organosilany	74
Obrázek 31: Závislost aktivací energie na stupni konverze	77
Obrázek 32: Časově-teplotní závislost pro 1, 2,5, 5, 10 a 20 % konverzi	78
Obrázek 33: TGA křivka a její derivace, kompozity PP s celulóзou	79
Obrázek 34: Snímek SEM PP+Cel-pure (nahore) a PP+Cel-C18 (dole).....	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Nomenklatura polymerních směsí.....	37
Tabulka 2: Krystalinita a obsah β -fáze studovaných směsí	43
Tabulka 3: Teplota krystalizace T_c při různých rychlostech chlazení v_c	46
Tabulka 4: Poločasy krystalizace $t_{0,5}$	53
Tabulka 5: Teploty tání α -fáze a β -fáze	54
Tabulka 6: Stanovené hodnoty $\alpha_{\max,z}$, K_G a A	59
Tabulka 7: Výsledky tahové zkoušky	63
Tabulka 8: Nomenklatura a podmínky modifikací.....	68
Tabulka 9: Prvková analýza celulóзовých vláken	73
Tabulka 10: Spočtené průměry aktivačních energií	76

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APTES	Aminopropyltriethoxysilan
C1	Metyltriethoxysilan
C3	Propyltriethoxysilan
C8	Oktyltriethoxysilan
C18	Oktadecyltriethoxysilan
Cel	Celulózová vlákna
CNCs	Celulózév nanokrystaly
CF	Celulózová vlákna
D50	Střední velikost částic
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E	Youngův modul pružnosti
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furieorovu transformací
GRG	Obecný redukováný gradient
hm. %	Hmotnostní procento
iPP	Izotaktický polypropylen
ITT	Index toku taveniny
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PP	Polypropylen
SiO ₂	Oxid Křemičitý
σ_m	Napětí při přetržení
σ_m	Prodloužení při přetržení
$t_{0,5}$	Poločas krystalizace
T	Teplota
t	čas
T _c	Teplota krystalizace
TEOS	Tetraethoxysilan
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
TGA	Termogravimetrická analýza
WAXS	Širokoúhlý rozptyl rentgenových paprsků
WoS	Web of Science
X _c	Krystalinita

PUBULIKAČNÍ AKTIVITY AUTORA

Články publikované v impaktovaných časopisech:

Jaska D, Navratilova J, Svoboda R, Zenzingerova S, Gajzlerova L, Polaskova M, et al. Tuning the crystallization and polymorphic composition of polypropylene by organo-silane-modified silica. *Polym Test* 2026;154:109085. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2026.109085>.

Alexy P, Horvath V, Plavec R, Vanovcanová Z, Tomanová K, Durfina M, Fogasova M, Omanikova L, Hlavacikova S, Kramarova Z, Navratilova J, Kominek V, **Jaska D**, Feranc J. Fully Biobased Biodegradable Elastomeric Polymer Blends Based on PHAs. *Polymers (Basel)* 2025;17. <https://doi.org/10.3390/POLYM17212811>.

Gajzlerova L, Navratilova J, Polaskova M, Benicek L, **Jaska D**, Zenzingerova S, et al. Tailoring End-Use Properties of Polypropylene through a Combination of Specific Nucleation and Long-Chain Branching. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)* 2025;43:101–9. <https://doi.org/10.1007/S10118-024-3234-1>.

Zenzingerova S, Navratilova J, Gajzlerová L, Kudlacek M, **Jaska D**, Benicek L, et al. Polypropylene blends: Impact of long chain-branched polypropylene on crystallization of linear polypropylene. *Express Polym Lett* 2024;18:921–30. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2024.69>.

Zenzingerova S, Kudlacek M, Benicek L, **Jaska D**, Navratilova J, Gajzlerova L, et al. The degradation of poly(1-butene) extrudates subjected to artificial and natural aging. *Iranian Polymer Journal* 2024. <https://doi.org/10.1007/s13726-024-01348-z>.

Sajjadi S, Anand A, Beltrán AM, Dvoranova D, Boccaccini AR, Galusková D, **Jaska D**, Klement R. Investigation of catalytic activation of peroxydisulfate on Cu-doped mesoporous silica-based particles (Cu-BMS) for efficient degradation of methylene blue. *Catal Commun* 2024;186:106833. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106833>.

Zenzingerova S, Kudlacek M, Navratilova J, Gajzlerova L, **Jaska D**, Benicek L, et al. The competition between self-seeding and specific nucleation in crystallization of long-chain branched polypropylene. *Express Polym Lett* 2023;17:1110–20. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.84>.

Gajzlerova L, Navratilova J, Zenzingerova S, **Jaska D**, Benicek L, Kudlacek M, et al. On isotactic polypropylene annealing: Difference in final properties of neat and β -nucleated polypropylene. *Express Polym Lett* 2022;16:453–64. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.34>.

Užitný vzor:

Vojta, O., **Jaška, D.**, Zenzingerová, S., Chalupa, V., Klabalová, E., Sába, P., Čermák, R., Martínek, T., Staněk, M. a Kovařík, V. Podešev s tlumící 3D heterogenní zonální strukturou. UVZ, 001/23.

Průmyslový vzor:

Vojta, O., **Jaška, D.**, Zenzingerová, S., Chalupa, V., Klabalová, E., Sába, P., Čermák, R., Martínek, T., Staněk, M. a Kovařík, V. Podešve pro obuv.

Konferenční příspěvky:

Jaška D, Polášková M, Navrátilová J, Gajzlerová L, Čermák R. Polypropylene Filled with Silica Modified by Organosilanes with Different Lengths of Alkyl Chain. European Regional Meeting of the Polymer Processing Society. Ferrol, Spain, 2024. *Talk*.

Jaška D, Polášková M, Gajzlerová L, Ponížil P, Navrátilová J, Čermák R. Post-Process Thermal Treatment of Electrospun Poly(ethylene oxide) Fibers. European Regional Meeting of the Polymer Processing Society. Ferrol, Spain, 2024. *Talk*.

Gajzlerová L, Navrátilová J, Polášková M, **Jaška D**, Čermák R. Long Chain-branched Polypropylene as a Nucleating Agent for Linear Polypropylene. European Regional Meeting of the Polymer Processing Society. Ferrol, Spain, 2024.

Salomone R, Liparoti S, Speranza V, Pantani R, Čermak R, **Jaška D**. Tuning the properties of injection molding polypropylene parts by in-mold annealing. 38th International Conference of the Polymer-Processing-Society (PPS). St Gallen, Switzerland, 2023. *Conference paper*.

Jaška D., Čermák R, Navrátilová J. Crystallization of polypropylene with silanized silica. Polymer Meeting 15 (PM15). Bratislava, Slovakia, 2023. *Poster*.

Jaška, D. Čermák, R., Navrátilová, J. Krystalizace polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého. Rosteme s chemií. Pardubice, 2023. *Talk*.

Jaška, D., Mlýnková, T., Čermák, R., Zenzingerová, S., Kudláček, M. Effect of Silanized Silica on Crystallization of Polypropylene. European Polymer Congress. Praha, 2022. *Poster*.

Jaška, D., Zenzingerová, S., Chalupa. V., Čermák, R., Vojta, O., Sába, P., Staněk, M., Martinek, T., Klabalová, E. Damping properties of 3D printed structures. European Polymer Congress. Praha, 2022. *Poster*.

Zenzingerová, S., Kudláček, M. **Jaška, D.**, Beníček, L., Navrátilová, J., Gajzlerova, L., Čermák, R. The effect of accelerated and natural ageing on the properties on Poly-1-butene extrudates. European Polymer Congress. Praha, 2022. *Poster*.

Jaška, D. Study of rubber compounds using small-angle x-ray scattering. International doctoral seminar. Trnava, Slovensko, 2022. *Talk, poster*.

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORA

Osobní údaje:

Jméno a příjmení: Ing. David Jaška
Datum narození: 30. 8. 1994
Kontaktní adresa: Komenského 454, Horní Ves, 763 16 Fryšták
Email: jaska@utb.cz; jaska.d@seznam.cz
ORCID: 0000-0002-4056-0059

Dosažené vzdělání:

2019–dosud **Doktorské studium**
Univerzita Tomáš Bati ve Zlíně
Fakulta Technologická
Obor: Technologie makromolekulárních látek

2017–2019 **Navazující magisterské studium**
Univerzita Tomáš Bati ve Zlíně
Fakulta Technologická
Obor: Inženýrství polymerů

2014-2017 **Bakalářské studium**
Univerzita Tomáš Bati ve Zlíně
Fakulta Technologická
Obor: Procesní inženýrství

Přehled projektové činnosti:

IGA/FT/2023/008	Studium polymerních systémů – příprava a evaluace vlastností
IGA/FT/2022/003	Přírodní a syntetické polymery – jejich příprava, vlastnosti a použití (hlavní řešitel)
IGA/UTB/FT/2021/007	Příprava, charakterizace a aplikace polymerů
IGA/UTB/FT/2020/011	Sledování struktury a vlastností polymerů s heterogenními částicemi
JUNG-2020-019	Zonal Personalised Footwear
IGA/CPS/2019/002	Nadmolekulární struktura větveného polypropylenu

Vedení kvalifikačních prací:

Stoklásek Jan	BP, 2025	Termální stabilita polypropylenu s organofilizovanými celulóзовými vlákny
Vašek Marek	BP, 2025	Struktura a vlastnosti polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého
Komínek Vojtěch	BP, 2025	Vlastnosti polypropylenu obsahující uhlíkové nanotrubičky funkcionalizované organosilany
Mlýnková Tereza	BP, 2022	Krystalizace polypropylenu s modifikovanými částicemi oxidu křemičitého
Matušinec Tomáš	BP, 2021	Materiály používané při výrobě desek skateboardů a jejich vlastnosti
Říhová Patricie	BP, 2020	Organosilany a jejich využití v plastikářském a gumárenském průmyslu

Pedagogická činnost:

Vyučující cvičení předmětů *Konstrukční polymery I*, *Základy plastikářské technologie*, *Zpracovatelské technologie polymerů*, *Makromolekulární chemie I*, *Procesní inženýrství I*.