

Příprava, charakterizace kompozitních systémů na bázi modifikovaného grafen oxidu a termoplastického elastomeru

Bc. Štěpán Varmuža

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Štěpán Varmuža**
Osobní číslo: **T21441**
Studijní program: **N0711A130023 Materiálové inženýrství a nanotechnologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Příprava, charakterizace kompozitních systémů na bázi modifikovaného grafen oxidu a termoplastického elastomeru**

Zásady pro vypracování

V současnosti je velmi atraktivním odvětvím příprava kompozitních systémů na bázi modifikovaného grafen oxidu a termoplastického elastomeru, jejichž spojením vzniká unikátní materiál s charakteristikami chytrých systémů.

Použití elektricky vodivého modifikovaného grafen oxidu jako plniva a termoplastického elastomeru navíc poskytuje výslednému materiálu další funkcionalitu vlivem elektrického pole nebo mechanické deformace. Výhodou tohoto systému je pak opětovná zpracovatelnost, jelikož se nejedná o chemicky zesíťovaný elastomerní materiál.

Student se bude v rešeršní části zabývat různými přípravami grafen oxidu, jeho možnými modifikacemi a následnými redukcemi na vodivý systém. Dále se zaměří na elastomerní materiály a termoplastické elastomery obecně. Uvede možnosti přípravy kompozitních materiálů, jejich zpracovatelnost a finální použití.

V experimentální části připraví student polymerní kompozity na báze termoplastických elastomerů obsahující plnivo grafen oxid. Tyto systémy bude charakterizovat pomocí různých analytických metod, spektroskopických technik, termických metod a mechanických vlastností. Nakonec provede zkoušku, zda připravený materiál vykazuje charakteristiky chytrých systémů.

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

Seznam doporučené literatury:

1. GALEZIEWSKA, M., HOLOS, A., ILCIKOVA, M., MRLIK, M., OSICKA, J., SRNEC, P., MICUSIK, M., MOUCKA, R., CVEK, M., MOSNACEK, J., PIETRASIK, J. One-pot strategy for the preparation of electrically conductive composites using simultaneous reduction and grafting of graphene oxide via atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 2021, vol. 54, pp. 10177-10188.
2. ILCIKOVA, M., GALEZIEWSKA, M., MRLIK, M., OSICKA, J., MASAR, M., SLOUF, M., MASLOWSKI, M., KRACALIK, M., PIETRASIK, R., MOSNACEK, J., PIETRASIK, J. The effect of short polystyrene brushes grafted from graphene oxide on the behavior of miscible PMMA/SAN blends, *Polymer*, 2020, vol. 211, pp. 123088.
3. ILCIKOVA, M., MRLIK, M., SPITALSKY, Z., MICUSIK, M., CSOMOROVA, K., SASINKOVA, V., KLEINOVA, A., MOSNACEK, J. A Tertiary Amine in Two Competitive Processes: Reduction of Graphene Oxide vs Catalysis of Atom Transfer Radical Polymerization, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 3370-3376.
4. ILCIKOVA, M., MRLIK, M., SELACEK, T., SLOUF, M., ZHIGUNOV, A., KOYNOV, K., MOSNACEK, J. Synthesis of Photoactuating Acrylic Thermoplastic Elastomers Containing Diblock Copolymer-grafted Carbon Nanotubes, *ACS Macro Letters*, 2014, vol. 3, p. 999-1003.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Mrlík, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá syntézou a charakterizací částic grafen oxidu, jejich modifikací a přimícháváním těchto částic do polymerní matrice v podobě termoplastického elastomeru, styren-butadien-styrenu.

Teoretická část práce se věnuje uhlíkovým materiálům, především pak grafen oxidu, možnostmi jeho syntézy a modifikace. Dále termoplastickými elastomery a kompozity s ohledem na jejich druhy a možnosti přípravy.

Praktická část se věnuje syntéze a modifikaci částic grafen oxidu a výrobě kompozitních materiálů, styren-butadien-styrenu s grafen oxidovými částicemi. Infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací bylo prokázáno, že syntéza a modifikace grafen oxidu proběhla úspěšně. Metodami termické analýzy byly zjištěny charakteristické teploty kompozitních materiálů. Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie byly zjištěny teploty tání. Z vyhodnocení entalpie tání je patrné, že ta u jednotlivých vzorků spolu se zvyšujícím se obsahem plniva klesá. Z dynamické mechanické analýzy byly určeny teploty skelného přechodu jednotlivých systémů a také to, že teplota skelného přechodu polystyrenu je ovlivněna přidaným plnivem. Termogravimetrická analýza prokázala, že hodnoty nespalitelných zbytků po dokončení teplotního programu zhruba odpovídají hmotnostním procentům plniva obsaženým v matrici. Navíc je z měření patrné, že v průběhu teplotního programu může docházet ke vzniku redukovaného grafen oxidu. Reologická měření prokázala, že materiál vykazuje pseudoplastické chování, a že plnivo ve formě částic grafen oxidu a grafen oxidu s poly(butylmetakrylátem) ovlivňuje viskozitu daného polymerního systému. Zkoušky zda se jedná, o tzv. chytrý materiál prokázaly, že modifikace grafen oxidu polymerním řetězcem má za následek zvýšení elektrické vodivosti, a že materiál sice vykazuje základní vlastnosti samo zacelení po mechanickém oddělení, ale velmi záleží na okolních podmínkách experimentu.

Klíčová slova: grafen oxid, termoplastický elastomer, kompozit, styren-butadien-styren

ABSTRACT

This thesis deals with the synthesis and characterization of graphene oxide particles, their modification and the mixing of these particles into a polymer matrix in the form of a thermoplastic elastomer, styrene-butadiene-styrene.

The theoretical part of the work is devoted to carbon materials, especially graphene oxide, the possibilities of its synthesis and modification. Furthermore, thermoplastic elastomers and composites with regard to their types of preparation possibilities.

The practical part is devoted to the synthesis and modification of graphene oxide particles and the production of composite materials, styrene-butadiene-styrene with graphene oxide particles. Using infrared spectroscopy with Fourier transformation, it was demonstrated that the synthesis and modification of graphene oxide was successful. The characteristic temperatures of composite materials were determined by thermal analysis methods. Melting points were determined using differential scanning calorimetry. From the evaluation of the melting enthalpy, it can be seen that it decreases with increasing filler content in individual samples. From the dynamic mechanical analysis, the glass transition temperatures of the individual systems were determined, as well as the fact that the glass transition temperature of polystyrene is affected by the added filler. Thermogravimetric analysis showed that the values of non-combustible residues after the completion of the temperature program roughly correspond to the weight percentages of the filler contained in the matrix. In addition, it is evident from the measurements that reduced graphene oxide may be formed during the temperature program. Rheological measurements have shown that the material exhibits pseudoplastic behavior and that the filler in the form of graphene oxide particles and graphene oxide with poly(butyl methacrylate) affects the viscosity of the given polymer system. Tests to determine whether it is a so-called smart material have shown that the modification of graphene oxide with a polymer chain results in an increase in electrical conductivity, and that the material does show the basic properties of self-healing after mechanical separation, but it depends very much on the surrounding conditions of the experiment.

Keywords: graphene oxide, thermoplastic elastomer, composite, styrene-butadiene-styrene

Především bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Mrlíkovi, Ph.D. za vedení této práce, jeho trpělivost, ochotu a rady při zpracovávání této diplomové práce.

Dále mé díky patří Ing. Danilu Gorgolovi, Ing. Ondřeji Mertlíkovi a především také Ing. Josefu Osičkovi, Ph.D. a Ing. Přemyslu Fajkusovi za instrukce a ochotu k pomoci při realizaci některých syntéz či měření.

Největší dík ovšem patří mým rodičům, bez kterých bych se vůbec nemohl věnovat studiu na vysoké škole či tvorbě této práce. Poté díky náleží i zbylé rodině, přátelům, a to hlavně spolužákům z oboru materiálového inženýrství.

„Příroda sice dává pokrm, ale nepřináší ho až k hnízdu.“

Finské přísloví

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 UHLÍKOVÉ MATERIÁLY	13
1.1 UHLÍK	13
1.2 DIAMANT	13
1.3 GRAFIT	13
1.4 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE A FULERENY	14
1.5 GRAFEN.....	15
1.6 GRAFEN OXID (GO).....	16
1.6.1 Brodieho, Hummersova a Staudenmaierova metody přípravy grafenu oxidu.....	17
1.6.2 Modifikovaný grafen oxid.....	18
2 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	20
2.1 TERMOPLASTICKÉ POLYURETANY (TPU)	22
2.1.1 Vlastnosti a využití termoplastických polyuretanů	23
2.2 AMIDOVÉ TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	23
2.2.1 Vlastnosti a využití amidových termoplastických elastomerů	23
2.3 OLEFINOVÉ TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	24
2.3.1 Vlastnosti a využití olefinových termoplastických elastomerů	24
2.4 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY NA BÁZI POLYETHER-ESTERŮ	24
2.4.1 Vlastnosti a využití TPE na bázi polyether-esterů	25
2.5 STYRENOVÉ TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	25
2.5.1 Nesaturované	26
2.5.2 Hydrogenované	27
3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	28
3.1 DĚLENÍ KOMPOZITŮ	29
3.2 POLYMERNÍ KOMPOZITY	30
3.2.1 Vlákná plniva polymerních kompozitů	30
3.2.2 Částicová plniva polymerních kompozitů.....	32
3.3 METODY PŘÍPRAVY TERMOPLASTICKÝCH KOMPOZITŮ	32
3.3.1 Extruze	32
3.3.2 Vstříkování	34
3.3.3 3D tisk	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
4 MATERIÁLY	40

5	PŘÍPRAVA ČÁSTIC	41
5.1	SYNTÉZA GRAFEN OXIDU	41
5.2	MODIFIKACE GRAFEN OXIDU INICIÁTOREM	41
5.3	NAVÁZÁNÍ POLY(BUTYLMETAKRYLÁTU) NA POVRCH GRAFEN OXIDU	42
6	PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	43
6.1	MÍCHÁNÍ	43
7	CHARAKTERIZACE	45
7.1	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)	45
7.2	RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	45
7.3	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC)	45
7.4	TERMOGRAVIMETRIE (TGA)	45
7.5	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA)	46
7.6	TAHOVÁ ZKOUŠKA	46
7.7	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ	46
7.8	MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI	47
7.9	SAMO ZACELENÍ MATERIÁLU PO ŘEZU „SELF-HEALING“	47
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
8.1	FTIR	48
8.2	XRD	49
8.3	DSC	49
8.4	TGA	51
8.5	DMA	55
8.6	TAHOVÁ ZKOUŠKA	57
8.7	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ	58
8.8	MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI	61
8.9	SELF-HEALING	61
	ZÁVĚR	64
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	82
	SEZNAM TABULEK	84

ÚVOD

Kompozitní materiály na polymerní bázi jsou v současné době velmi populární, a to ať už díky nízké ceně či dobrým mechanickým vlastnostem. K výsledným vlastnostem kompozitu zásadně přispívá druh a tvar plniva. Při použití správného druhu polymerní matrice a plniva lze dosáhnout neobvyklých vlastností, které jsou většinou polymerů cizí, například elektrické vodivosti [1].

Grafen je dvoudimenzionální materiál objevený Geimem a Novoselovem v roce 2004 za použití tzv. mechanické exfoliace. Grafenu příbuzným materiálem je grafen oxid. Ač byl grafen objeven relativně nedávno, první metoda syntézy grafen oxidu je známá již od 19. století, kdy Benjamin Brodie představil syntézu grafen oxidu z grafitu. Kromě zmíněné Brodieho metody existují ještě metoda Hummersova a Staudenmaierova [2]. Přestože jsou si grafen a grafen oxid v mnohém podobné, v jedné zásadní věci se liší, grafen oxid není na rozdíl od grafenu elektricky vodivý. Pokud má být grafen oxid vodivý, je nutné jej redukovat tak aby elektrickou vodivost získal [3].

Historie termoplastických elastomerů sahá do druhé poloviny 20. století, konkrétně do roku 1957, kdy byly vyvinuty materiály styren-butadien-styren a styren-isopren-styren. Termoplastické elastomery jsou takové materiály, které kombinují vlastnosti vulkanizovaných elastomerních materiálů s vlastnostmi termoplastických polymerů. To znamená vratnou deformaci a možnost tyto materiály zpracovávat jako polymerní taveninu [4].

Tématu vlivu částic grafen oxidu na různé vlastnosti kompozitů se v minulosti věnovalo již několik vědeckých skupin jako například kolektiv Zeppa Wanga, který prokázal, že zvětšující procenta plnění částic grafen oxidu v polymerní matrici zapříčiňují vyšší elektrickou vodivost polymerního kompozitu [5]. Xu Wang a jeho kolektiv se zabýval testováním mechanických vlastností polymerního kompozitu s částicemi grafen oxidu jako plnivem, bylo zjištěno, že s vyšším procentem plnění se mechanická odolnost kompozitu zvedá téměř lineárně [6]. Samotnými funkcionalizacemi grafen oxidu navázáním polymerního řetězce se zabývala Zygová a kolektiv, ve své práci popsala možné metody funkcionalizace a současné redukce grafen oxidu s cílem vytvořit elektricky vodivé systémy [3].

Tato diplomová práce se zabývá syntézou grafen oxidu a jeho modifikací polymerním materiálem za současného získání elektricky vodivého systému. Tento syntetizovaný materiál byl zamíchán do matrice z termoplastického elastomeru, styren-butadien-styrenu,

byly vytvořeny vzorky s 1, 5 a 10 hm. % plnění částic grafen oxidu a analogické vzorky s grafen oxidem s navázaným poly(butylmetakrylátem).

Nejprve byly charakterizovány samotné částice za pomocí metod infračervené spektroskopie Fourierovou transformací a rentgenovou difrakční spektroskopií. Obdobná charakterizace poté proběhla i pro vzorky kompozitních materiálů. Kompozitní vzorky byly následně charakterizovány za pomocí termických metod, jako je diferenciální snímací kalorimetrie, dynamická mechanická analýza a termogravimetrie.

K zjištění aplikovatelnosti, například v 3D tisku byla provedena reologická měření v režimech s měnící se amplitudou, s měnící se frekvencí a měření komplexní viskozity.

Poté proběhla měření důležitá pro zjištění, zda se jedná o chytrý materiál, v první řadě měření elektrické vodivosti a také tahová zkouška s cílem objasnit, zda materiál vykazuje vlastnosti „self-healingu“, tedy schopnosti opětovně získat svoje mechanické vlastnosti po jeho roztržení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 UHLÍKOVÉ MATERIÁLY

1.1 Uhlík

Uhlík je prvkem 14. skupiny periodické tabulky prvků, má 4 valenční elektrony [7]. V přírodě se vyskytuje v čisté formě jako grafit a diamant, dále se poté vyskytuje ve formě chemických sloučenin jako například oxid uhličitý (CO_2) [8].

1.2 Diamant

Diamant je jednou z alotropických modifikací uhlíku. Jedná se o lesklý minerál vznikající za působení velkých teplot (1000 až 1300 °C) a tlaků (4000 až 6000 MPa) [9].

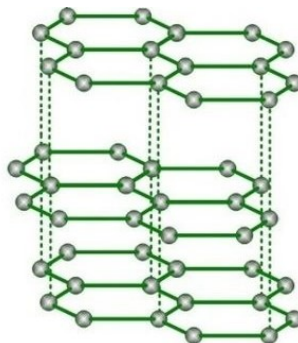
Vnitřní struktura diamantu je krystalická, může být uspořádána v kubické či hexagonální mřížce. Každý atom uhlíku v jedné části základní struktury je vázán k dalším čtyřem uhlíkům silnými kovalentními vazbami, ty společně tvoří čtyřstěn s úhly $108^\circ 28'$ [10].

Co se mechanických vlastností týče, je diamant materiálem velmi tvrdým [11]. Na Mohsově stupnici tvrdosti je s hodnotou 10 nejtvrdějším materiálem [12] (Mohsova stupnice tvrdosti vyjadřuje schopnost minerálů odolat vrypům jiných materiálů a zároveň schopnost vytvářet vrypy v materiálech jiných [13]).

1.3 Grafit

Grafit je jemný minerál skládající se z uhlíku. Atomy uhlíku v grafitu jsou zde uspořádány jako šestiúhelníky ve vrstvách složených na sobě, jde tedy o třídimenzionální materiál [10].

Tento materiál má široké využití, používá se např. v obyčejných tužkách pro psaní, odtud pochází rovněž jeho název, z původního řeckého slovesa „graphein“ – ke psaní [10]. Dále se používá jako mazivo, moderátor v jaderných elektrárnách či, pro svou vysokou tepelnou odolnost, jako vyzdívka vysokých pecí [14, 15]. Jeho struktura je vyobrazena na Obrázku 1.

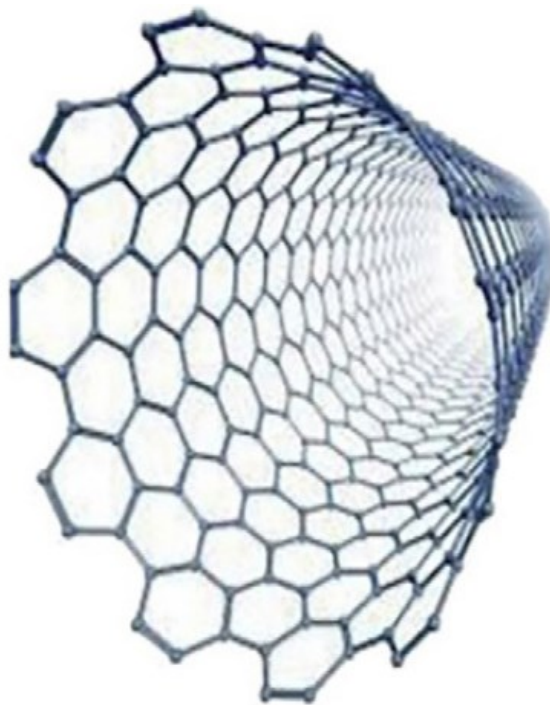


Obrázek 1: Schéma struktury grafitu [10].

1.4 Uhlíkové nanotrubic a fulereny

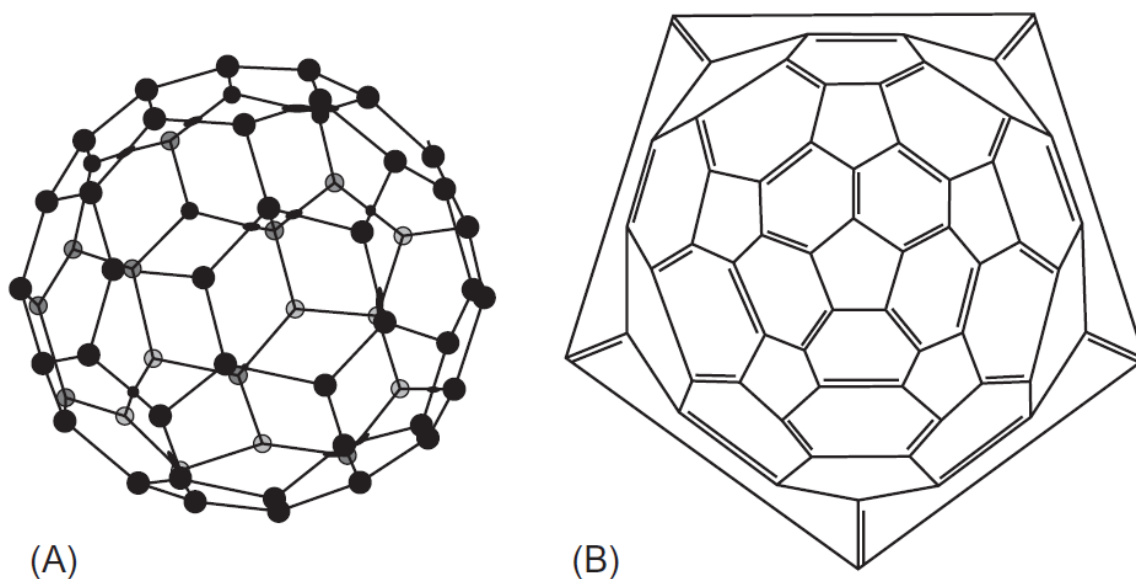
Uhlíkové nanotrubic jsou považovány za 1D materiál, tedy materiál, jehož stěna je o šířce jednoho atomu stejného druhu, v tomto případě atomu uhlíku [17]. Struktura uhlíkových nanotubic je znázorněna na Obrázku 2.

Co se mechanických vlastností týče, jde o materiál s výjimečnými vlastnostmi, jeho pevnost v tahu se pohybuje v desítkách gigapascalů [17]. Elastický modul je mnohonásobně vyšší než u jakéhokoliv druhu oceli. Díky výše zmíněným a také díky jejich elektrické vodivosti jsou využívány jako plnivo do polymerních materiálů, čímž mohou vzniknout elektricky vodivé polymerní kompozity [18].



Obrázek 2: Schematické znázornění jednostěnné uhlíkové nanotrubic [19]

Fullereny jsou vysoce symetrické 3D strukturované uhlíkové materiály [20]. Molekuly fullerenů jsou ve tvaru fotbalového míče s 60 atomy uhlíku uspořádanými do 12 pětiúhelníků a 20 šestiúhelníků, dvě z možných variant fullerenů viz Obrázek 3. Existovat mohou i fullereny s méně uhlíky [19].

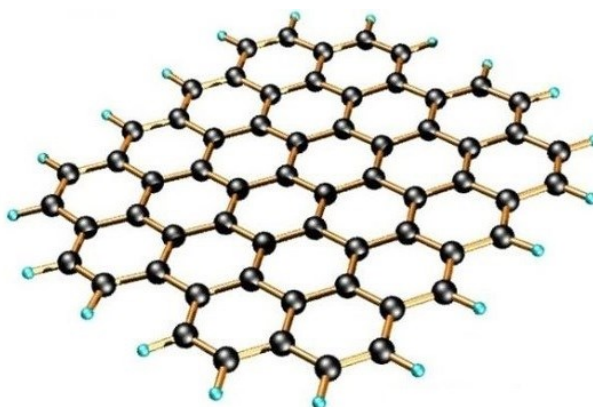


Obrázek 3: (A) schematické znázornění kulovitého fullerenu, (B) schematické znázornění hexagonálního fullerenu [19]

Fullereny lze využít pro výrobu sloučenin s alkalickými kovy, tyto sloučeniny je možné používat jako supravodiče. Další možností pro aplikaci fullerenu jsou lékařské vědy [21].

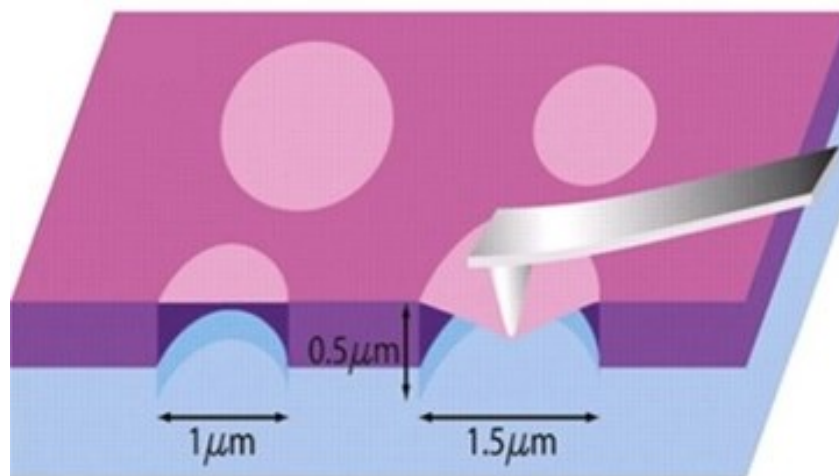
1.5 Grafen

Jedná se o materiál složený z sp^2 hybridizovaných uhlíků uspořádaných do šestiúhelníku, na rozdíl od grafitu se jedná pouze o jednu jedinou vrstvu, proto je materiál nazýván dvoudimenzionálním [22]. Byl objeven v roce 2004, kdy jej Geim a Novoselov izolovali z grafitu za použití lepicí pásky (mechanická exfoliace), tento objev jim posléze zajistil Nobelovu cenu [22, 23]. Je rovněž uváděn jako nejtenčí člověku známý materiál [24]. Strukturu grafenu lze vidět na Obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma struktury grafenu [16].

Z hlediska elektrických vlastností se jedná o mimořádně vodivý materiál. Jednotlivé uhlíky jsou v grafenu vázány třemi sigma vazbami a poté jednou π vazbou, tyto π vazby se nachází mimo 2D strukturu. Právě ty mohou za výjimečnou vodivost v grafenu, hodnota pohyblivosti elektronů může dosahovat více než $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, rovněž vykazuje velmi nízkou hodnotu měrného elektrického odporu. Tyto vlastnosti jej předurčují pro využívání v elektronických součástkách [24]. Co se týče mechanických vlastností tohoto materiálu, nejspíše se jedná o velmi pevný materiál, níže popsanou metodou nebyl nikdy měřen materiál, který by byl pevnější. Tento závěr byl vyvozen, poté co byly měřeny mechanické vlastnosti monovrstvy grafenu pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil, schematické znázornění takového měření lze vidět na Obrázku 5. Jediná vrstva grafenu totiž vykazuje pevnost až 130 GPa. Při měření Youngova modulu bylo dosaženo hodnot až 1 TPa [25]. Těchto výjimečných vlastností grafen dosahuje, díky již výše zmíněné sp^2 vazbě uhlíků a jejich uspořádání v hexagonální struktuře, takto orientované atomy zapříčiňují velkou mechanickou odolnost [26].

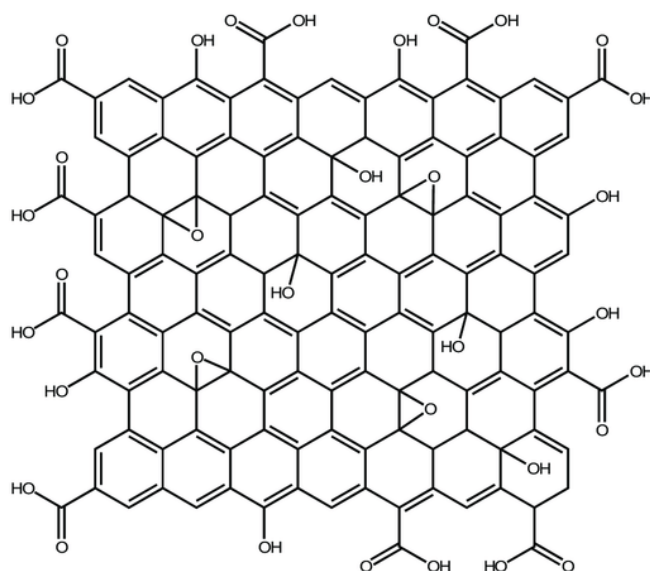


Obrázek 5: Schéma měření mechanických vlastností pomocí AFM [25].

1.6 Grafen oxid (GO)

Jde v podstatě o grafen, ve kterém jsou obsaženy navíc kyslíkaté skupiny, je to tedy varianta grafenu, která vzniká pomocí oxidace grafitu. Ta probíhá pomocí kyselin v přítomnosti silného oxidačního činidla. Oproti grafenu má grafen oxid nižší měrný povrch, a je při podobných vlastnostech i levnější, avšak není, tak jako grafen, elektricky vodivý [27].

Struktura GO je dnes neznámá, obecně se ale přijímá jeho reprezentace různými modely. Z nichž nejpoužívanějším je model, označovaný jako Lerf-Klinowski, který je znázorněn na Obrázku 6 [28].



Obrázek 6: Grafen oxid dle Lerf-Klinowski modelu [29]

1.6.1 Brodieho, Hummersova a Staudenmaierova metody přípravy grafen oxidu

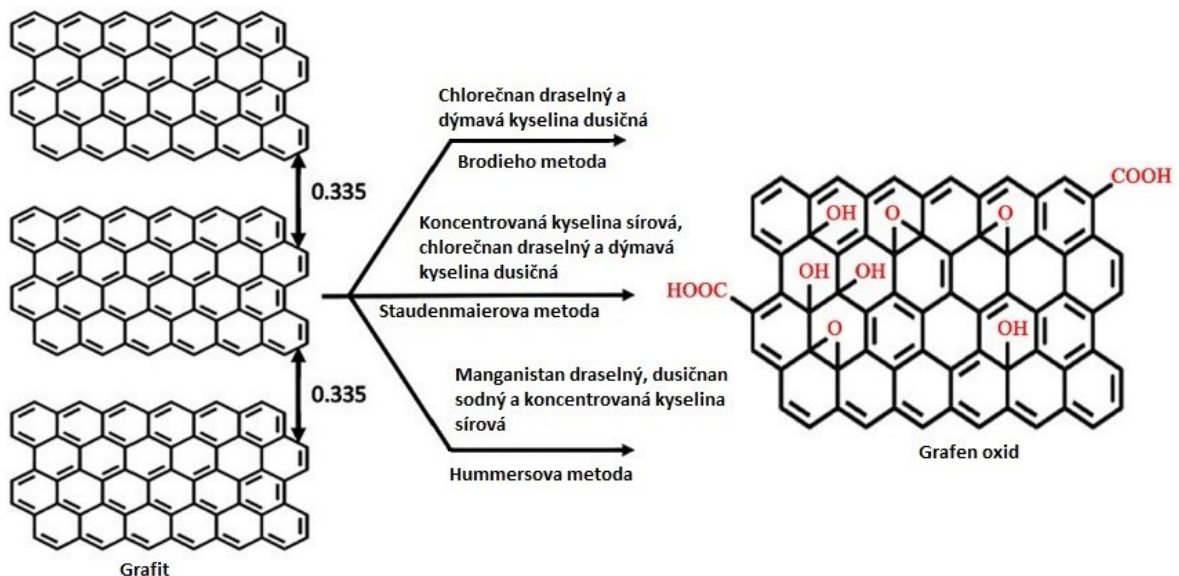
Příprava GO Brodieho metodou je založena na přidavku chlorečnanu draselného ke grafitu rozpuštěném v dýmavé kyselině dusičné. Poté je směs promyta málo koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a destilovanou vodou. Posledním krokem je zamrazení vzniklého produktu. Jde o jednu z prvních metod syntézy grafen oxidu vůbec [30, 31].

Hummersova metoda přípravy grafen oxidu spočívá v oxidaci grafitu v koncentrované kyselině sírové za použití manganistanu draselného a dusičnanu sodného jako oxidačního činidla [30].

I když se obě metody používají pro syntézu GO, výsledek těchto syntéz není stejný. Každá metoda produkuje rozdílnou výslednou strukturu grafen oxidu [31]. Při využití Hummersovy metody je sice oxidace grafitu účinnější, ale grafen oxid připravovaný Brodieho metodou obsahuje méně defektů struktury (lepší mechanická odolnost) a vrstva GO je rovněž menší, díky čemuž má i větší povrch [32].

Kromě Brodieho a Hummersovy metody existuje ještě jedna významná metoda, a to Staudenmaierova, jde v podstatě o mírně upravenou metodu Brodieho [30]. Grafit je zde umístěn ve směsi kyseliny sírové a dýmavé kyseliny dusičné (v poměru 2:1), do ní se pomalu

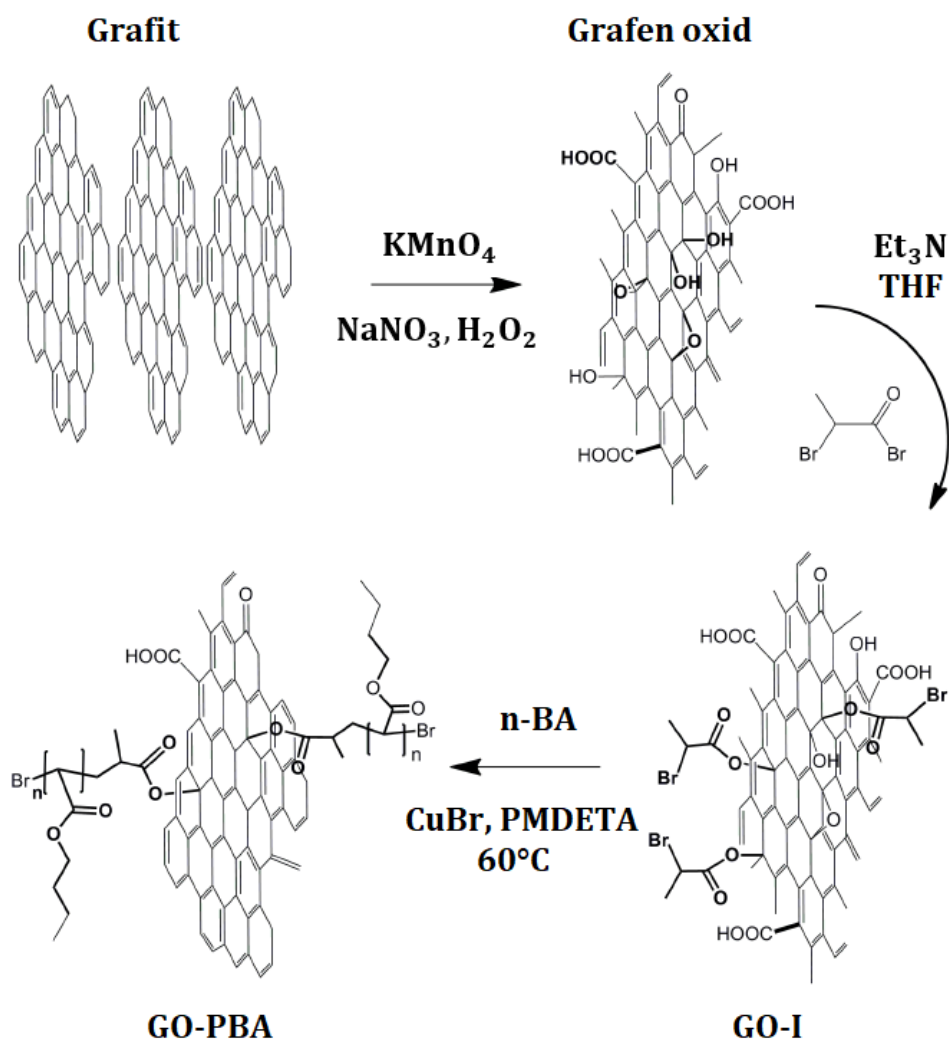
přidává chlorečnan draselný, následným promýváním a filtrací se získává GO [33]. Schematické znázornění syntéz grafen oxidu výše popsanými metodami je uvedeno na Obrázku 7.



Obrázek 7: Schéma syntéz grafen oxidu pomocí Brodieho, Staudenmaierovy či Hummersovy metody [34]

1.6.2 Modifikovaný grafen oxid

Při oxidaci grafitu mohou být ztraceny některé z jeho unikátních vlastností, jmenovitě elektrická vodivost. Pro její zpětné získání je nutno provést určité kroky, jednou z cest je modifikace GO za pomoci navázání polymeru. Aby bylo toto navázání možné, je nejprve nezbytné modifikovat povrch GO. Modifikace povrchu částic grafen oxidu se dosahuje za použití, například: 2-bromopropionylových skupin za následného vzniku takzvaného GO_{Br} . Na takto modifikovaný povrch lze navázat výše zmíněný polymer, tím může být například polystyren (PS) či poly(butylmetakrylát) (PBMA) [35]. Jedna z možností získání funkcionalizovaného grafen oxidu je vyobrazena na Obrázku 8.

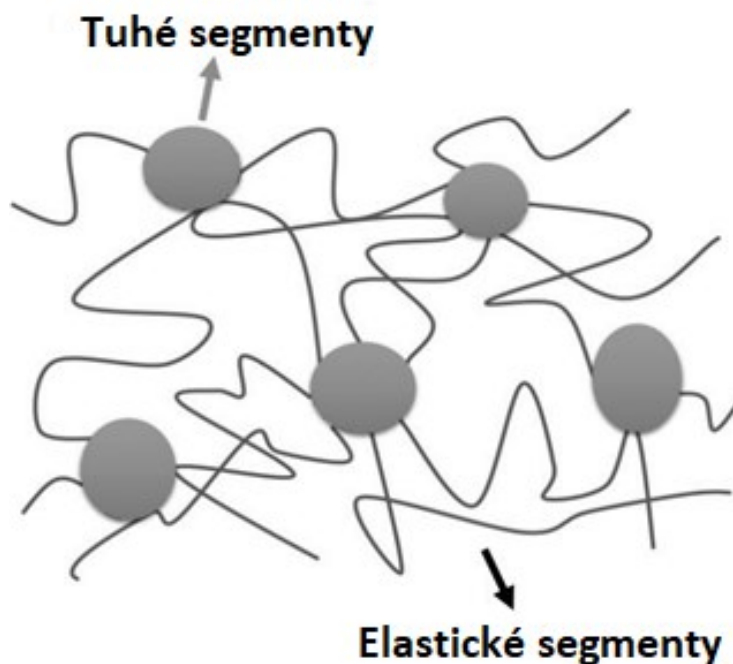


Obrázek 8: Schematické znázornění možné modifikace za pomoci triethylaminu a následného navázání polybutylakrylátu na povrch grafen oxidu [36]

2 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY

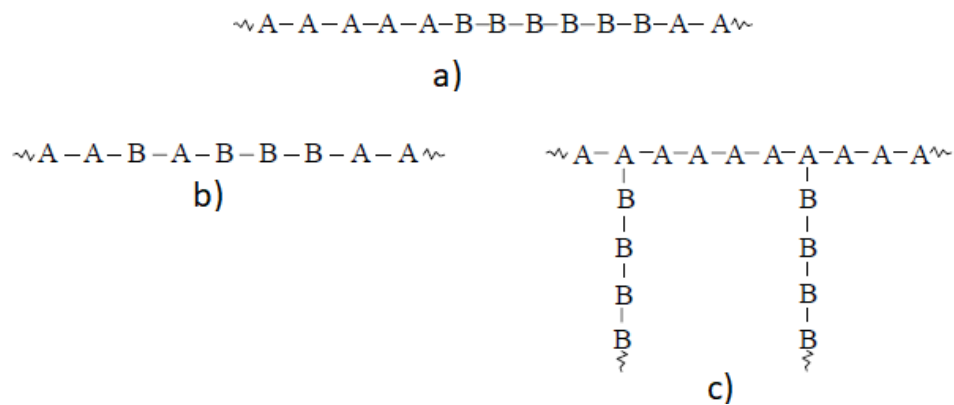
Termoplastické elastomery (TPE) jsou materiály, které kombinují vlastnosti semikrystalických termoplastů s vlastnostmi vulkanizovaných elastomerních materiálů (VEM). To v praxi znamená, že takovýto materiál lze zpracovávat jako termoplast (vstříkování, extruze a další metody založené na zpracovávání roztavených polymerů), ale jeho výsledné vlastnosti jsou podobné vlastnostem VEM (materiál se okamžitě a vratně deformuje bez poškození struktury materiálu) [37]. TPE lze za působení tepla roztavit a přetvořit do jiného tvaru, a to beze ztráty jeho vlastností či jeho poškození, což není u klasických elastomerů, respektive VEM, možné. Chemické síťování využívané u VEM nelze za působení tepla zrušit, dochází k degradaci a tím pádem ke znehodnocení materiálu [38].

Výše zmíněné chování TPE je možné díky tomu, že ve vnitřní struktuře termoplastického elastomeru se nachází tuhé segmenty, které jsou kovalentně vázány k segmentům elastickým, každý z těchto segmentů má vlastní teplotu skleného přechodu [38]. Vnitřní struktura tvoří elastickou matici, v níž jsou umístěny tuhé segmenty, toto lze vidět na Obrázku 9. Síťování zde na rozdíl od vulkanizovaných elastomerních materiálů není chemické, ale fyzikální. [39, 40].



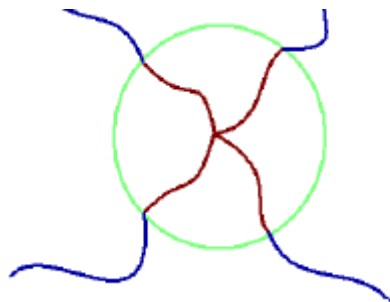
Obrázek 9: Schematické znázornění vnitřní struktury termoplastických elastomerů [41]

Jedním z typů TPE mohou být materiály na bázi kopolymerů. Kopolymerý jsou takové materiály, které můžeme dle jejich vnitřního uspořádání dělit do několika kategorií, konkrétně jde o kopolymerý blokóvé, roubované a statistické [40]. U blokóvých kopolymerů jsou řetězce tvořeny takzvanými bloky, blok je složen z jednoho druhu meru, při schematickém znázornění, kdy A je jeden druh meru a B druhý druh meru, jde o strukturu ABA [42]. Řetězec statistických kopolymerů je tvořen zcela náhodně (statisticky) [43]. Roubované kopolymerý mají na svém základním řetězci, který je tvořen jedním druhem meru, naroubovaný další řetězec, který je tvořen merem jiným [44], pro přehlednost jsou tyto druhy kopolymerů uvedeny na Obrázku 10.



Obrázek 10: Schematická znázornění kopolymerů, a) blokóvý kopolymer, b) statistická kopolymer, c) roubovaný kopolymer [42]

V kategorii termoplastických elastomerů je nejrozšířenějším druhem kopolymerů ten blokóvý. Existuje více přístupů, jak blokóvé kopolymerý připravit. Jde například o nejběžnější aniontovou polymerizaci či polymerizaci kationtovou, dále pak lze v některých případech využít řízené radikálové polymerizace [41]. Speciálním případem blokóvých kopolymerů jsou kopolymerý hvězdicového typu, jde o takové kopolymerý, kdy je blok jednoho typu umístěn uprostřed a bloky druhého typu jsou jako větve vedoucí od středu. [45].



Obrázek 11: Schematické znázornění hvězdicového blokóvého kopolymeru [45]

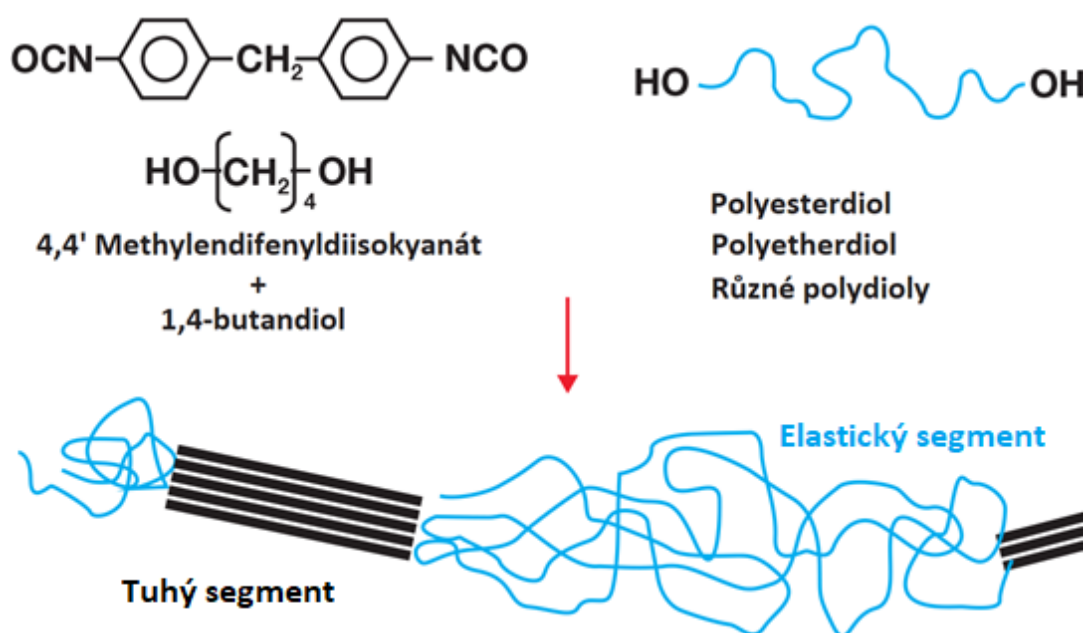
Další v termoplastických elastomerech užívanou variantou kopolymerů jsou kopolymeru roubované. Nejčastěji jsou připravovány radikálovou polymerizací, ale lze je připravovat i aniontovou polymerizací s následnou polykondenzací [41].

2.1 Termoplastické polyuretany (TPU)

Termoplastický polyuretan samotný je složen, stejně jako všechny termoplastické elastomery, z pevných a elastických segmentů. V tomto konkrétním materiálu jsou měkkými segmenty dioly s dlouhými řetězci, nejtypičtěji polyestery a polyétery, a těmi tuhými alternující diisokyanáty. Elastické a tepelné vlastnosti termoplastických polyuretanů jsou, stejně jako u všech termoplastických elastomerů, dány právě jejich vnitřní strukturou [46, 47].

Polyuretany byly poprvé syntetizovány Otto Bayerem v roce 1937. Hlavní roli v tomto materiálu hraje uretanová vazba v makromolekulách [46]. Tato vazba je tvořena mezi izokyanátovou skupinou a skupinou hydroxylovou, příklad lze vidět na Obrázku 12 [37].

Díky vývoji bádání jsou dnes na trhu dostupné polyuretany v mnoha různých formách pro mnoho aplikací, a to například ve formě měkkých termoplastických elastomerů využívaných jako lepidla, pěny či třeba ve formě tuhých termosetů. [48] Termoplastické polyuretany mohou být využity u jako matrice pro kompozitní materiály [46].



Obrázek 12: Schematické znázornění chemické struktury TPU s obchodním názvem „Elastollan“ [49]

2.1.1 Vlastnosti a využití termoplastických polyuretanů

Komerčně dostupným termoplastickým polyuretanem je například materiál známý pod obchodním názvem „Elastollan“. Výrobce Elastollanu, firma BASF, deklaruje, že díky své vysoké pevnosti v tahu (dle materiálového listu Elastollanu je napětí na mezi pevnosti v tahu, u materiálu pod označením R1181, 60 MPa a to při elongaci 650% a 23°C) odolnosti vůči oděru, a rezistivitě vůči olejům, kyslíku a ozonu, je vhodný pro aplikace v automobilovém průmyslu a to jak v interiérech, tak exteriérech [50]. V automotive je dle výrobce, Elastollan využíván jako ochrana různých kabelů v motorovém prostoru či jako izolace pružin tlumičů [51].

BASF rovněž uvádí využití v aditivních metodách výroby, jmenovitě jako materiálu pro 3D tisk metodou „fused deposition modeling“ (nanášení taveniny na podložku) [52]. Potenciálem využití 3D tisku TPU se věnovala Naceová a kolektiv, konkrétně šlo o možnosti náhrady pěnového polyuretanu v tlumících prvcích za 3D tištěný termoplastický polyuretan. Tyto možnosti byly zkoumány hlavně z důvodu, že polyuretanová pěna není pro některé aplikace vhodná. Jsou to například díly, kde díky její nepropustnosti dochází k nežádoucí tepelné izolaci. Naceová a kol. prokázala, že za pomoci nastavování vnitřní výplně a jejího vzoru při 3D tisku, je možné se přiblížit chování polyuretanové pěny při odstranění jejích nežádoucích vlastností zmíněných výše [53].

2.2 Amidové termoplastické elastomery

Tato skupina termoplastických elastomerů (TPAE), jak již vyplývá z jejího názvu, má ve své struktuře obsaženy jako pevné segmenty, amidové polymery, jako měkké segmenty jsou využívány polyethery. V TPAE se využívá amidových polymerů, jako je například polyamid 6, či polyamid 6,6, skupina se dělí na izokyanátové, neizokyanátové a izokyanátem modifikované, a to podle toho, jestli byl použit izokyanát při jejich syntéze, popř. jakým způsobem byl použit [54]. Jde oblíbený materiál v sekci termoplastických elastomerů, a to díky svým vlastnostem jako je výborná elasticita či velká mechanická odolnost. Jednou z hlavních deviz amidových termoplastických elastomerů je jejich dobrá odolnost vůči nízkým teplotám [55].

2.2.1 Vlastnosti a využití amidových termoplastických elastomerů

Hlavním zástupcem skupiny TPAE je blokový kopolymer polyetheru s amidem, PEBA z anglického „polyether block amide“. Poprvé byl syntetizován v roce 1972, jeho vývoj byl

ukončen uvedením na trh, pod obchodním názvem PEBA, o devět let později [54]. Materiál jako takový se skládá jako všechny termoplastické elastomery z tuhých segmentů, ty jsou zde tvořeny polyamidami a ze segmentů elastických, zde tvořených polyetherovými bloky. Tuhé segmenty jsou obvykle krystalické, zatímco elastické jsou amorfní [55]. PEBA je takový materiál, který je schopen pracovat v měkkých aplikacích v rozmezí teplot 0 °C až 120 °C a v tvrdších aplikacích od 30 °C do 130 °C. Pro tyto, a další své vlastnosti, kterými například jsou permeabilita a selektivita, se využívá v automobilovém průmyslu či jako membrána pro filtraci. Jedná se o materiál, který lze zpracovávat vstřikováním či extruzí, díky čemuž nachází uplatnění v aditivní výrobě [56, 57, 58].

2.3 Olefinové termoplastické elastomery

Další skupinou termoplastických elastomerů jsou termoplastické polyolefiny. Polyolefiny jsou jedny z nejběžnějších polymerních materiálů, jedná se např. o polyethylen a polypropylen [59].

Obvykle se jedná o tzv. polymerní směsi (anglicky *blends*) kdy nejběžnější směsí jsou, směsi termoplastického polyethylenu s různými druhy olefinových kaučuků. Nejběžnějšími olefinovými TPE jsou *blends* PE s ethylen-propylenovými kaučuky (EPM) či směsi PE s ethylen-propylen-dienovými kaučuky (EPDM). Z hlediska vnitřní struktury, je již z názvu jasné, že termoplastický PE zajišťuje tuhé segmenty, zatímco měkké segmenty jsou obstarány EPM či EPDM složkou [59, 60, 61].

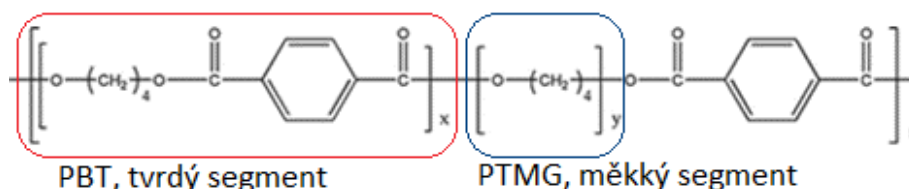
2.3.1 Vlastnosti a využití olefinových termoplastických elastomerů

Co se chování týče, je pro termoplastické elastomerní polyolefiny typický nízký Youngův modul a schopnost vrátit se ke svému původnímu tvaru při deformaci větší 90 % [61]. Příkladem komerčního termoplastického elastomeru na bázi polyolefinů je materiál Vistamaxx produkovaný firmou ExxonMobil. Dle materiálového listu se Vistamaxx skládá z izotaktických jednotek polypropylenu a náhodně distribuovaných jednotek polyethylenu. Výrobce udává, že při zkoušce tvrdosti materiál dosahuje 27 jednotek Shore D, elongace při přetržení dosahuje hodnot vyšších jak 800 % a mez pevnosti v tahu je větší jak 14 MPa [62].

2.4 Termoplastické elastomery na bázi polyether-esterů

Jedná se o multiblokové kopolymery. Z hlediska struktury může jít například o kopolyetherestery s alternujícími oxyalkan glykoly, které jsou spojené esterovou vazbou.

Dalším běžně používaným termoplastickým elastomerem na bázi polyether esterů je ten, kde je měkkým segmentem polytetramethylen oxid (PTMO) a tvrdým segmentem polybutylentereftalát (PBT) [63, 64]. Pro představu struktury TPE na bázi polyether-esterů je níže na Obrázku 13. uvedena struktura materiálu polybutylentereftalát - Poly(tetramethylen ether)glycol (PTMG).



Obrázek 13: strukturní vzorec termoplastického elastomeru na bázi polyether-esteru (PTB-PTMG) [65]

2.4.1 Vlastnosti a využití TPE na bázi polyether-esterů

Vlastnosti těchto materiálů závisí na makromolekulárním složení, zejména pak na procentuálním zastoupení tvrdých a měkkých segmentů [66]

Z hlediska komerčně dostupných materiálů je hlavním zástupcem této skupiny materiál Hytrel, který byl vyvinut firmou Dupont v roce 1972 [63]. Jedná se o materiál s dobrými vlastnostmi při namáhání v tahu, dobrou odolností vůči oděru či nárazu, dále pak je odolný vůči chemikáliím a olejům. Je schopen pracovat v rozsahu teplot od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Naproti všem těmto vlastnostem stojí jeho vysoká tvrdost (30-80 shore D [66]), díky tomu se nedá využívat například pro výrobu těsnících prvků [67]. Su Hyeon Jeon a kolektiv vyřešil tento problém za pomoci upravování procentuálního zastoupení tvrdých a měkkých segmentů ve struktuře materiálu, aniž by nějak výrazně zasáhli do mechanických vlastností původního materiálu [66].

2.5 Styrenové termoplastické elastomery

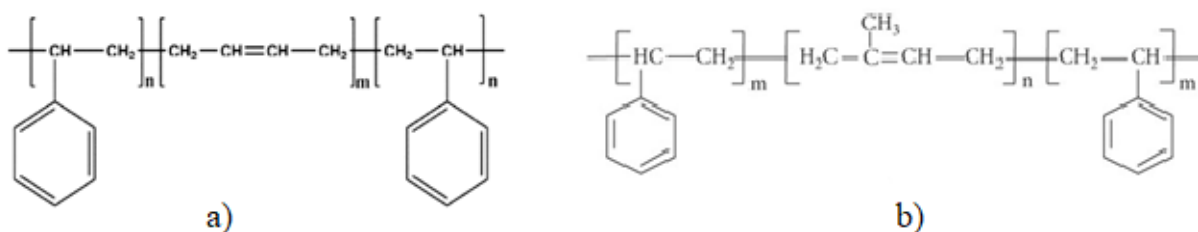
Jak již vypovídá samotný název, jedná se o takové TPE, jež mají ve své struktuře obsažený styrenový derivát. Hlavní skupinou mezi styrenovými TPE zaujímají tzv. triblokové kopolymery [59].

Styrenové triblokové kopolymery se dají dále dělit do dvou hlavních skupin, a sice do satureovaných styren-butadienových kopolymerů a hydrogenovaných styren-butadienových kopolymerů [68].

2.5.1 Nesaturované

Do nesaturovaných S-B kopolymerů patří, styren butadien styren (SBS) a styren izopren styren (SIS). SBS a SIS jsou materiály, které ve své molekulární struktuře obsahují dvojnou vazbu, konkrétně se jedná o dvojnou vazbu nacházející se v měkkých segmentech, jak lze vidět na Obrázku 14 [67]. U SBS je měkkým segmentem butadien a u SIS izopren. U obou těchto kopolymerů jsou tuhé segmenty zajištěny styrenovým blokem [69].

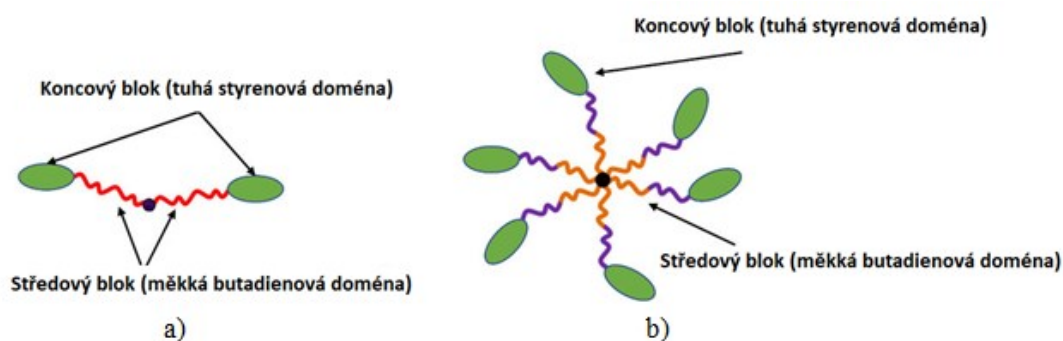
Styren butadien styren lze rozdělit z hlediska své vnitřní struktury ještě na lineární a radiální, zde záleží na tom, jak je makromolekulární řetězec naorientován, schematické znázornění této struktury lze pozorovat na obrázku 15 [70].



Obrázek 14: Schematické znázornění struktur, a) lineární styren butadien styrenu, b) styren izopren styrenu [71]

2.5.1.1 Vlastnosti a využití SBS a SIS

SBS i SIS se stále mnohem častěji využívají jako modifikace asfaltových směsí, konkrétně zde figurují jako pojivo. Jinými slovy jde o vytvoření trojrozměrné sítě pro lepší spojení kameniva užívaného pro přípravu asfaltu [70, 72].



Obrázek 15: schematické znázornění struktury, a) lineárního SBS, b) radiálního SBS [70]

Dalšími oblastmi, kde lze tyto termoplastické elastomery využít jsou například obalové materiály, obuvnictví (výroba podrážek) nebo je lze využít jako tmely či těsnící materiály [73].

Z hlediska mechanických vlastností hraje u SBS roli i vnitřní molekulární uspořádání. Například radiální SBS má vyšší tuhost než SBS lineární. Yamaoka a kol. prokázal, že u radiálního SBS napětí na mezi pevnosti v tahu 50 MPa a elongace při přetržení dosahuje 50 procent [74].

2.5.2 Hydrogenované

U hydrogenovaných styren butadienových kopolymerů jde o odstranění dvojné vazby ze struktury měkkého segmentu (např. polybutadienu). K odstranění této dvojné vazby dojde za pomoci adice vodíku (hydrogenace) [68]. Kromě výše zmíněného zrušení dvojné vazby je vnitřní struktura velmi podobná nesaturovaným styren butadienovým kopolymerům. Tvrdé segmenty jsou v krajních styrenových blocích a měkké segmenty jsou umístěny mezi nimi [69].

Do této skupiny patří materiály jako Styren-ethylen-butylen-styren (SEBS), jenž vzniká hydrogenací SBS, či Styren-ethylen-propylen-styren (SEPS), který vzniká hydrogenací materiálu SIS [68, 81, 76].

2.5.2.1 Vlastnosti a využití SEBS a SEPS

Z hlediska vlastností jsou SEBS a SEPS jakýmsi vylepšením původních polymerů SBS a SIS. Odstraněním dvojné vazby ze struktury z těchto polymerů je možné zlepšit odolnost vůči povětrnostním vlivům, popřípadě teplotní stabilitu. Získání těchto vlastností je vykoupeno mírným zhoršením mechanických vlastností a dvojnásobnou cenou oproti původním SBS a SIS [77].

Oba materiály, jak SEBS, tak SEPS nachází využití v textilním průmyslu, zejména ve výrobě sportovního oblečení a bot [77]. Dále pak v asfaltových směsích, stejně tak jako materiály SBS a SIS [73].

3 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Mnoho materiálů, které se vyskytují v běžném životě, se dá označit za materiály kompozitní. Příkladem kompozitních materiálů jsou například pneumatiky, složené z železných částí a kaučukových směsí, polymerní materiály vyztužené skelnými vlákny či v neposlední řadě železobetonové konstrukce, jejíž příklad je zobrazen na Obrázku 16 [78].

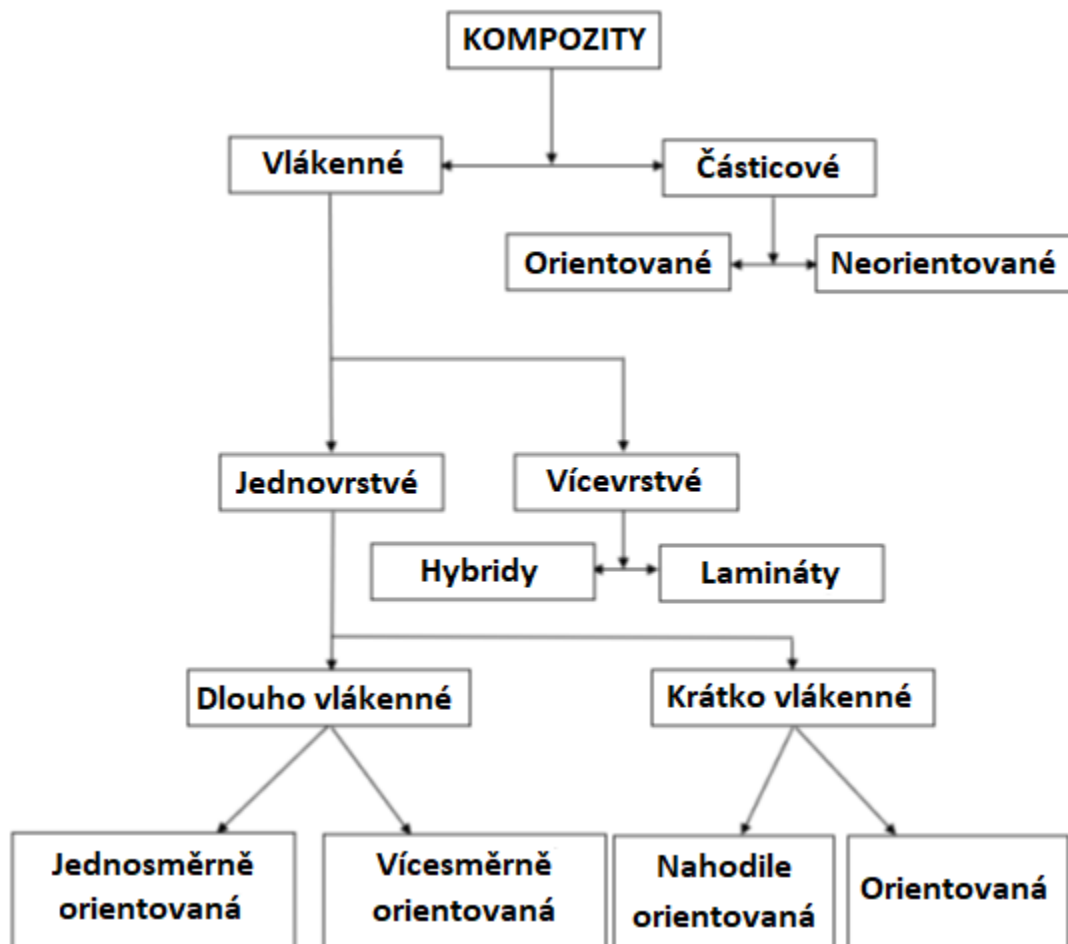
Aby bylo materiál možné označit jako kompozitní, musí obsahovat dvě či více složek, a současně poskytovat rozdílné vlastnosti než každá složka samostatně. Jde například o to, že výrobou železobetonové konstrukce se získává naprosto rozdílná odolnost stavby, než jakou by měla, pokud by byla sestavena pouze z betonu či pouze ze železa [79]. Obvyklé schéma kompozitu je takové, že jeden z materiálů slouží jako matrice a druhý jako plnivo, které se do matrice umísťuje [80]. Matrice zajišťuje soudržnost vzniklého materiálu jako takového a výplň zajišťuje vylepšení mechanických vlastností. Běžným příkladem vylepšování vlastností za použití plniva je plnění polymerních matic skelnými vlákny, které dodávají původnímu polymernímu materiálu vyšší pevnost v tahu atd. [80, 81]



Obrázek 16: Železobetonová konstrukce, podélně umístěné ocelové tyče a na nich umístěný beton, příklad jednoho z nejstarších kompozitních materiálů [82]

3.1 Dělení kompozitů

Kompozitní materiály lze dělit mnoha způsoby. Jde například o dělení dle materiálu použitého jako plnivo nebo matrice, tyto skupiny se dělí na kompozity s kovovými plnivem a maticemi, kompozity s plnivem a maticemi z anorganických materiálů (keramika atd.) a kompozity s organickými plnivem a maticemi [79, 81]. Další dělení bere v potaz tvar plnicího materiálu, z tohoto hlediska mohou být kompozitní materiály rozděleny do dvou hlavních kategorií, a to na plniva částicová a vláknenná. Tyto dvě hlavní skupiny jsou dále děleny podle toho, jestli jsou plniva v matici orientována či nikoliv a podle dalších kritérií, které lze vidět na Obrázku 17 [83].



Obrázek 17: Rozdělení kompozitních materiálů [83]

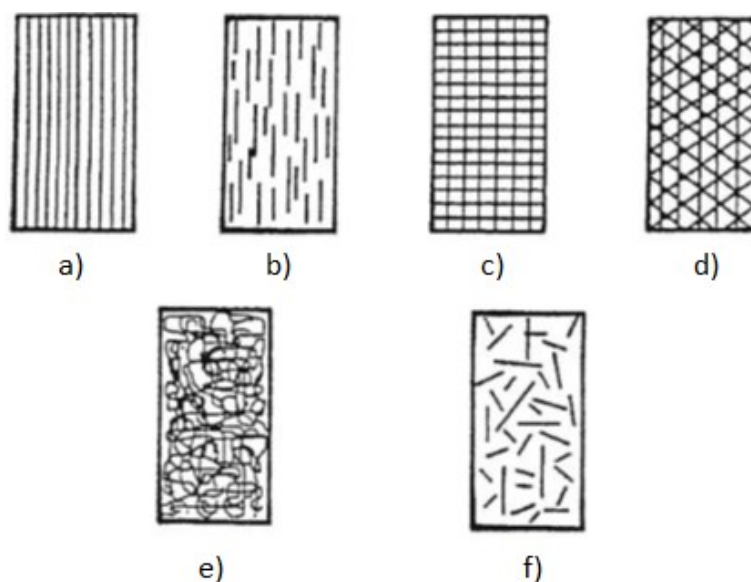
3.2 Polymerní kompozity

Polymerní kompozity jsou skupinou materiálů, kde jsou využívány polymery jako matrice. V současné době jsou polymerní kompozity největší skupinou kompozitů, co se do objemu komerční výroby týče. Tohoto statusu tato skupina dosáhla zejména díky nízké ceně polymerních matic a nepřiliš složité výrobě [84].

Stejně jak již bylo popsáno na Obrázku 17, i do polymerních matic lze umisťovat plniva částicová či vlákenná. V případě vlákenných plniv však nemusí jít zdaleka jen a pouze o materiály syntetické či anorganické, lze aplikovat i materiály přírodní. Do nejrůznějších polymerních matic (např. do polyethylenu, polypropylenu a dalších) lze umisťovat vlákna vniklá ze dřeva, bambusu atd. [85].

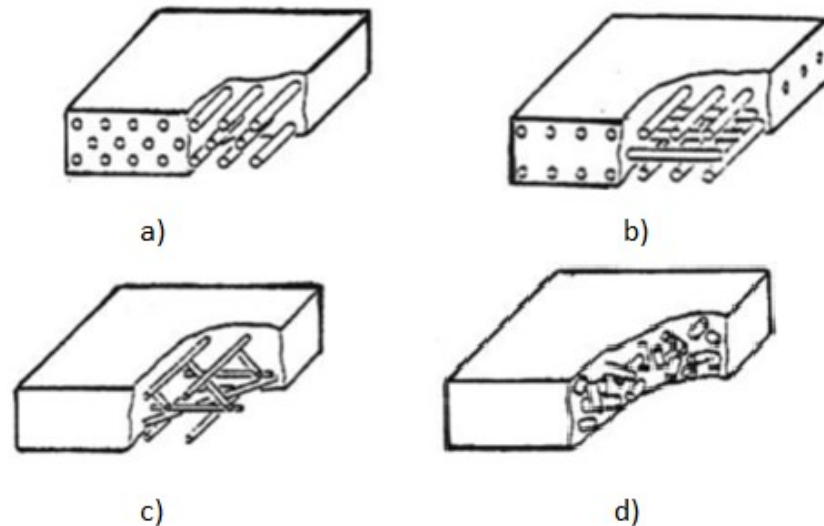
3.2.1 Vlákenná plniva polymerních kompozitů

Vlákna umisťovaná do polymerních matic mohou být umístěna orientovaně či zcela náhodně, zde hraje také roli, jestli jsou vlákna kontinuální (souvislá) či nikoliv [85]. Kontinuální vlákna jsou nepřetržitě vedena přes celou délku kompozitního materiálu [80]. Co se orientace v matici týče, vlákna mohou být umístěna jednosměrně, dvousměrně, vícesměrně či zcela náhodně. Schematické znázornění různých orientací, lze pozorovat na Obrázcích 18 a 19 [86].



Obrázek 18: Schematické znázornění uspořádání vláken a jejich druhů, a) jednosměrná dlouhá vlákna, b) jednosměrná krátká vlákna, c) dvousměrné vyztužení (křížová tkanina,

rohož), d) vícesměrné vyztužení, e) náhodná orientace dlouhých vláken, f) náhodná orientace krátkých vláken [81]



Obrázek 19: Schematické znázornění uspořádání vláken a jejich druhu v prostoru, a) jednosměrná dlouhá vlákna, b) dvousměrné vyztužení dlouhými vlákny, c) vícesměrné vyztužení dlouhými vlákny, d) náhodně orientovaná krátká vlákna

Mezi nejznámější plniva polymerních kompozitů patří skelná vlákna. Přimíchávání skelných vláken do polymerních matric má své opodstatnění ve vylepšování mechanických vlastností, polymerního materiálu, které se v konečném důsledku mohou podobat mechanickým vlastnostem kovů [86]. Na obrázku 20 je uveden příklad chování materiálů při mechanickém namáhání, materiály které neobsahují vláknennou výplň, odolávají pouze do chvíle vzniku praskliny, ta se poté šíří a to až do té doby dokud nedojde ke kompletnímu zlomu. Naproti tomu u kompozitního materiálu, v tomto případě s vláknennými plnivem, se vzniknuvší prasklina zastaví, když dosáhne prvního vláknenného plniva [87].



Obrázek 20: Příklad materiálu bez vláken a s vlákny [87]

3.2.2 Částicová plniva polymerních kompozitů

Částicová plniva jsou izotropní. Stejně jako vlákenná mohou být tato plniva do matice umístována s určitou orientací či náhodně [79, 87]. V případě částicových plniv lze hovořit o všeobecných částicích (všech tvarů a velikostí), a o vločkách [81, 88].

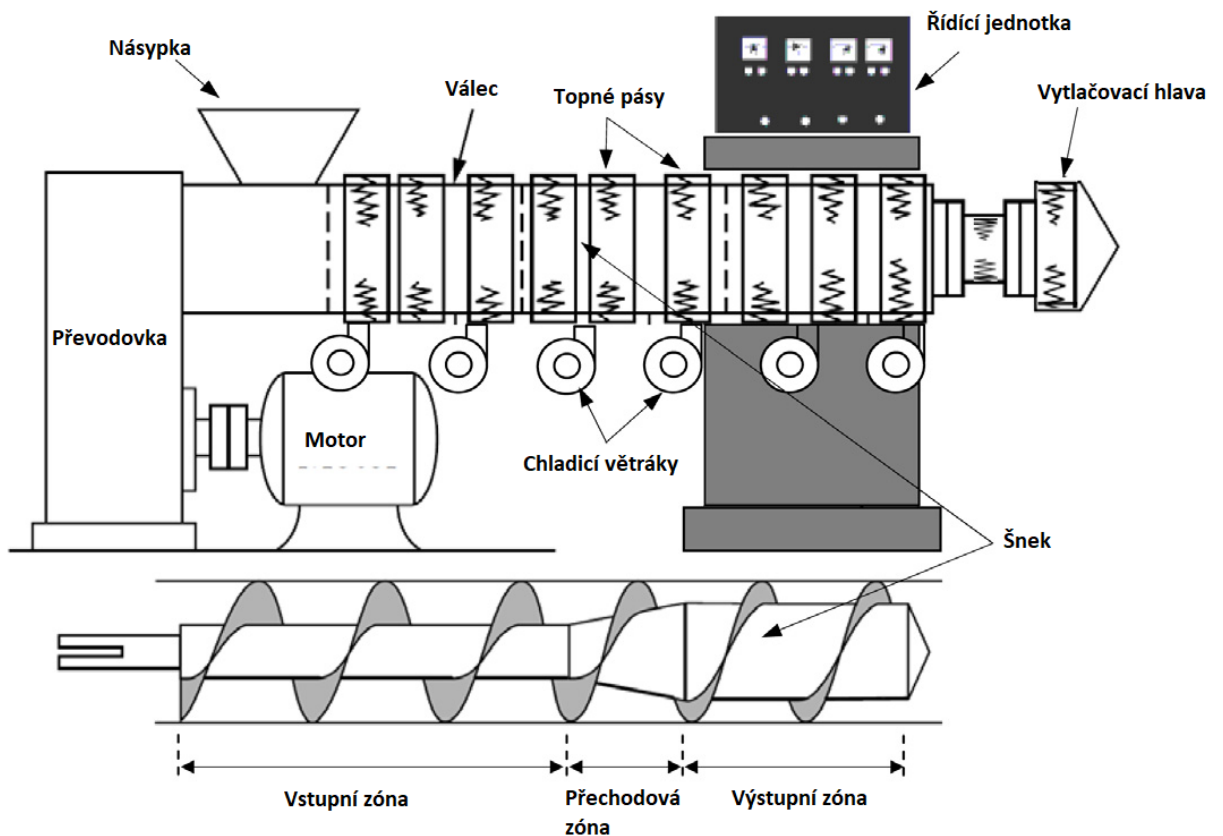
Tyto kompozitní materiály nachází uplatnění tam kde je potřeba ohybová tuhost, vyšší mez pevnosti atd. Dále nachází uplatnění při zvyšování tepelné vodivosti či při získávání elektrické vodivosti pro původně málo nebo úplně nevodivý polymerní materiál [79, 80]. Jednou z cest k získání elektrické vodivosti kompozitních materiálů s polymerní matricí je plnivo ve formě sazí [89]. Samotná vodivost polymerních kompozitů ovšem nezáleží pouze na tom, zda je plnivo samo o sobě vodivé. Záleží na mnoha faktorech od viskozity, přes polaritu částic až k orientaci, tvaru nebo množství daného plniva [90]. Musí být překročen takzvaný perkolační práh, tedy bod, od kterého vodivost prudce narůstá i s minimálními přídávky plniva. V kompozitu vzniká vodivá cesta mezi částicemi plniva a polymerní kompozit se tím pádem v tuto chvíli stává materiálem elektricky vodivým [89, 90].

3.3 Metody přípravy termoplastických kompozitů

3.3.1 Extruze

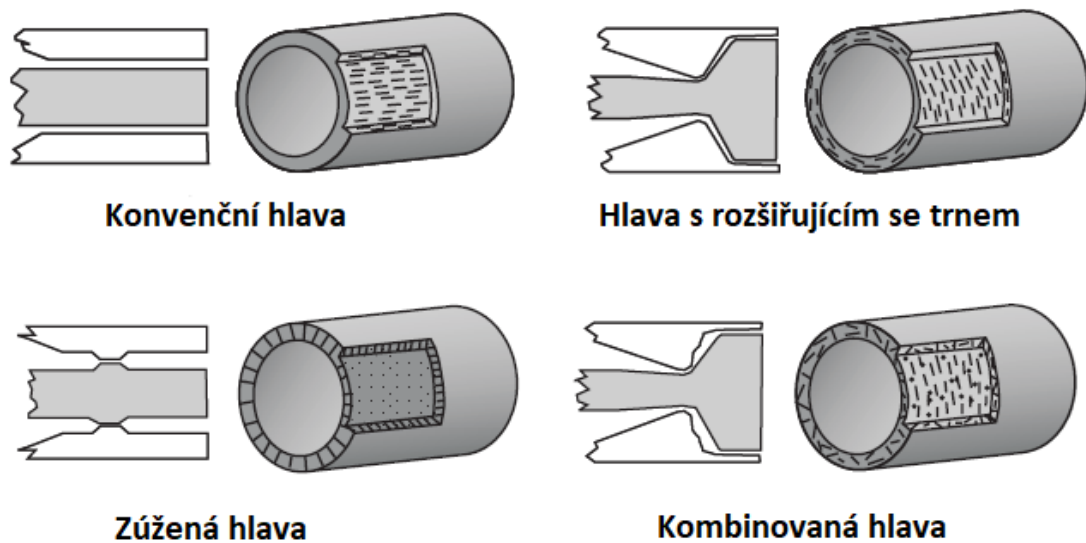
Extruze, jejíž synonymem je vytlačování, je proces, při kterém je materiál ve formě granulátu zaveden do vytlačovacího stroje, kde je dále zpracováván do konečné podoby. Existuje velké množství vytlačovacích strojů (extrudérů), s válcovou či diskovou geometrií, s jedním šnekem či více šneků, které mohou působit v soufázi (společně) či proti sobě atd. Nejobvyklejším uspořádáním je válcové s jedním šnekem, zde je šnek umístěn ve válci, na jehož konec je připojena vytlačovací hlava, schéma vytlačovacího stroje lze vidět na Obrázku 21. Celý proces vytlačování je kontinuální, ale vytlačovací stroj je i přesto rozdělen do několika prolínajících se sekcí [91].

Proces probíhá tak, že do vstupní zóny je přiveden materiál ve formě granulátu, takto se děje za pomoci násypky, zde je nežádoucí, aby docházelo k tavení materiálu. Následuje zóna přechodová, kde je materiál roztaven. Takto roztavený materiál putuje do výstupní zóny, kde je válec připojen na vytlačovací hlavu, která dává materiálu požadovaný tvar. Typickými produkty vytlačovacího procesu jsou fólie, profily, desky a trubky [91, 92].



Obrázek 21: Schéma vytlačovacího stroje [91]

Co se kompozitů týče, nejdůležitějším bodem extruze takovýchto materiálů je vytlačovací hlava. Právě díky vytlačovací hlavě lze plnivo, které bylo do vytlačovacího stroje zavedeno spolu s granulátem přes vstupní zónu, orientovat. Níže (Obrázek 22) jsou uvedeny příklady vytlačovacích hlav a z nich vzniklé orientace plniva v matrici [93].

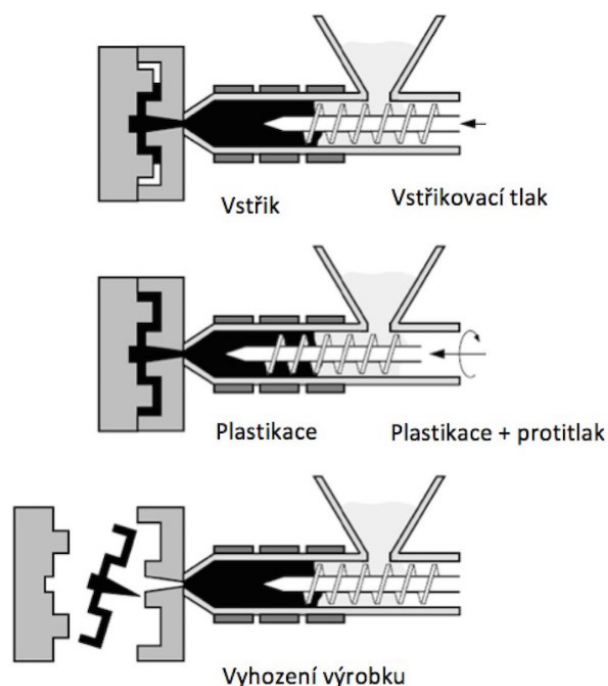


Obrázek 22: Typy vytlačovacích hlav a orientace plniv díky nim vzniklé [93]

3.3.2 Vstřikování

Na první pohled proces velmi podobný vytlačování, i zde je přítomen šnek, který má za úkol dopravovat a homogenizovat materiál. Rozdíl je v druhu určení, vytlačování se hodí pro jednoduché dvourozměrné materiály a vstřikování je pro složité 3D dílce. Právě pro složitost finálních dílců je využíváno takzvané formy, ta má podobný tvar jako požadovaný výrobek [92, 94].

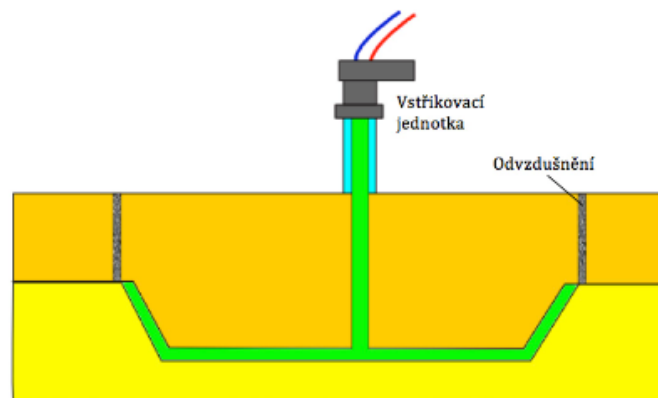
Obecně jde vstřikování rozdělit do několika částí, z nichž první je spojení vstřikovací formy. Následuje fáze zvaná vstřikování, šnek svým dopředným pohybem dopraví taveninu přes vstupní dutinu do formy, vstříknutý materiál vyplní formu, a to v jejím tvaru. Protože polymerní materiály vykazují teplotní smrštění, je třeba materiál do formy při jejím chladnutí doplnit, děje se tak proto, aby nedocházelo k odchylkám od rozměrů, povrchovým vadám atd. Poté probíhá tzv. plastikace, jde o přípravu stroje na další cyklus, materiál je pohybem šneku nataven a přesunut k již uzavřené vtokové dutině. Následuje chlazení výrobku ve formě, až je tento krok hotov, nastává otevření formy, ze které je finální výrobek za pomoci vyhazovače odebrán [92]. Celý proces je schematicky znázorněn na Obrázku 23.



Obrázek 23: Schematické znázornění procesu vstřikování [92]

Pokud jde o vstřikování vláknenných kompozitů je situace mírně odlišná. Nelze je vstřikovat klasickým způsobem tak jako standardní polymery, či kompozity s částicovými plnivými. Je nutné využít speciální metody zvané reakční vstřikování. Rozdíl je v tom, že je využíváno

tekutého materiálu, nejčastěji epoxydových pryskyřic. Před samotným procesem se do formy umístí vlákna, a to tak aby byla správně naorientována. Poté se vstříkne pryskyřice, která vyplní samotnou formu, kvůli úniku vzduchu se zde nachází vzduchové odvody. V pryskyřici je umístěno vytvrzovací činidlo, díky čemuž po samotném vstříknutí dojde k vytvrzení daného materiálu, viz Obrázek 24 [92, 95].



Obrázek 24: Schematické znázornění metody reakčního vstřikování [92]

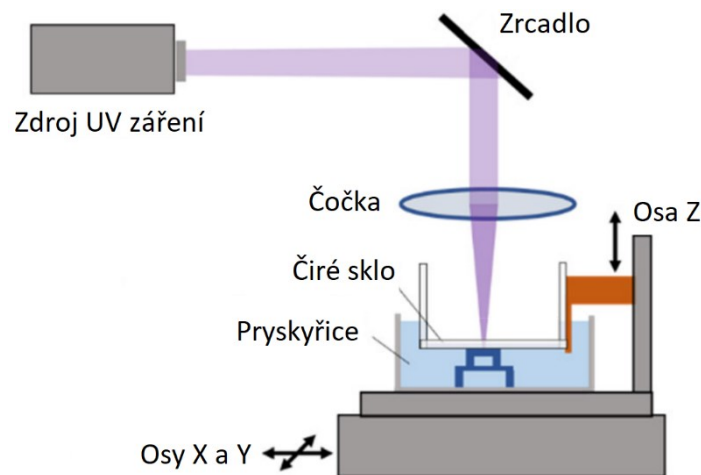
3.3.3 3D tisk

3D tisk je název pro metodu výroby založené na vrstvení materiálu na sebe, a to ve tvaru odpovídajícímu požadovanému výrobku. Všechny metody 3D tisku jsou možnou alternativou k takzvaným metodám subtraktivním, které jsou založeny na odebrání materiálu z většího celku [96]. První komerční 3D tiskárny dovozovaly tisk daného výrobku pouze z jednoho druhu materiálu, později se přidala možnost tisku takzvaného blendu, tedy tisku jednoho výrobku ze dvou různých navzájem kompatibilních polymerních materiálů. V dnešní době je možno 3D tisk využít i k vyhotovení výrobků z kompozitních materiálů, lze je vyrábět většinou dostupných metod 3D tisku, včetně fused deposition modeling (FDM) a stereolitografie (SLA) [97].

3.3.3.1 Stereolitografie

SLA je metoda 3D tisku při níž dochází ke zhotovení výrobku za využití světelného vytvrzování polymerního materiálu v tekuté formě (nejčastěji akrylové polymerní pryskyřice) [98]. Celý princip je založen na tom, že tisková podložka je ponořena do polymerní pryskyřice a na ni je usměřován zdroj světelného záření (nejčastěji UV záření) ve formě paprsku. Kde se tento zdroj světelného záření nachází, záleží na konstrukci dané 3D tiskárny [99, 100]. Paprsek se za pomoci soustavy čoček a zrcadel pohybuje po tiskové podložce, a to v souřadnicích, které odpovídají jedné vrstvě tištěného výrobku [95].

Výsledkem je jedna vytvrzená vrstva, poté se tisková hlava sníží či zvýší (opět záleží na konstrukci dané 3D tiskárny) a následuje vytvrzování další vrstvy. Tento postup se opakuje do té doby, dokud není dokončen celý tvar výrobku. Po samotném tisku musí být vzniklý díl očištěn a umístěn pod UV lampu, kde dojde k finálnímu vytvrzení [101, 102]. Celý princip lze vidět na Obrázku 25.



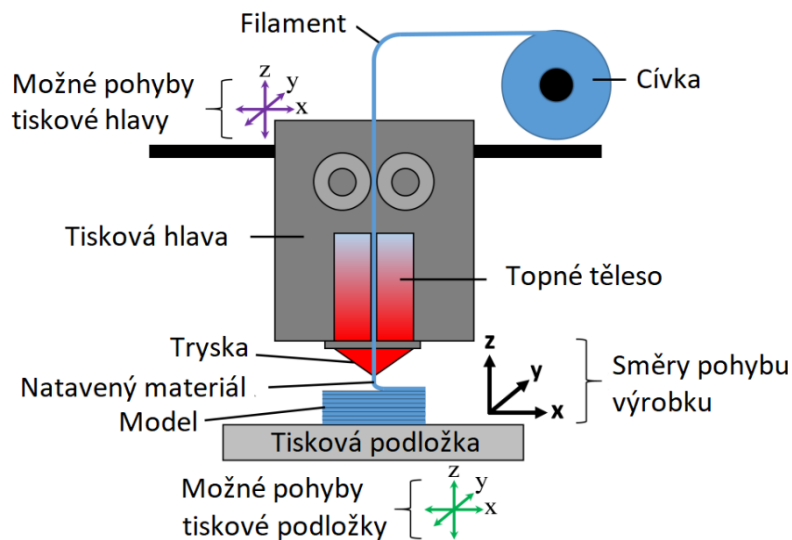
Obrázek 25: Schematické znázornění metody SLA [95]

Z hlediska využití pro výrobu polymerních kompozitů je metoda SLA poměrně vhodnou volbou. Směs pro výrobu kompozitních materiálů s částicovými plnivými lze připravit prostým zamícháním částic do polymerní pryskyřice [103]. Stejným způsobem byl připraven polymerní kompozit na bázi akrylového polymeru jako matrice a deskovitých částí montmorillonitu (minerál spadající do jílových materiálů) jako plniva. Tento materiál odstraňuje největší slabinu výrobků vzniklých metodou SLA, a to sice špatné mechanické vlastnosti. Pouhá tři hmotnostní procenta částic stačí, aby použitý akrylový polymer využívaný pro SLA tisk vykázal stoprocentní nárůst elongace [104]. Obdobná situace panuje u využívání vláknenných plniv, ty se rovněž míchají do pryskyřice před samotným tiskem. Při využití uhlíkových vláken může dojít k nedostatečnému vytvrzení materiálu nacházejícího se v blízkosti daného vlákna, při použití skelných vláken tento problém ovšem nenastává, je tedy nutné dbát i na výběr vhodného plniva [97].

3.3.3.2 Fused deposition modeling

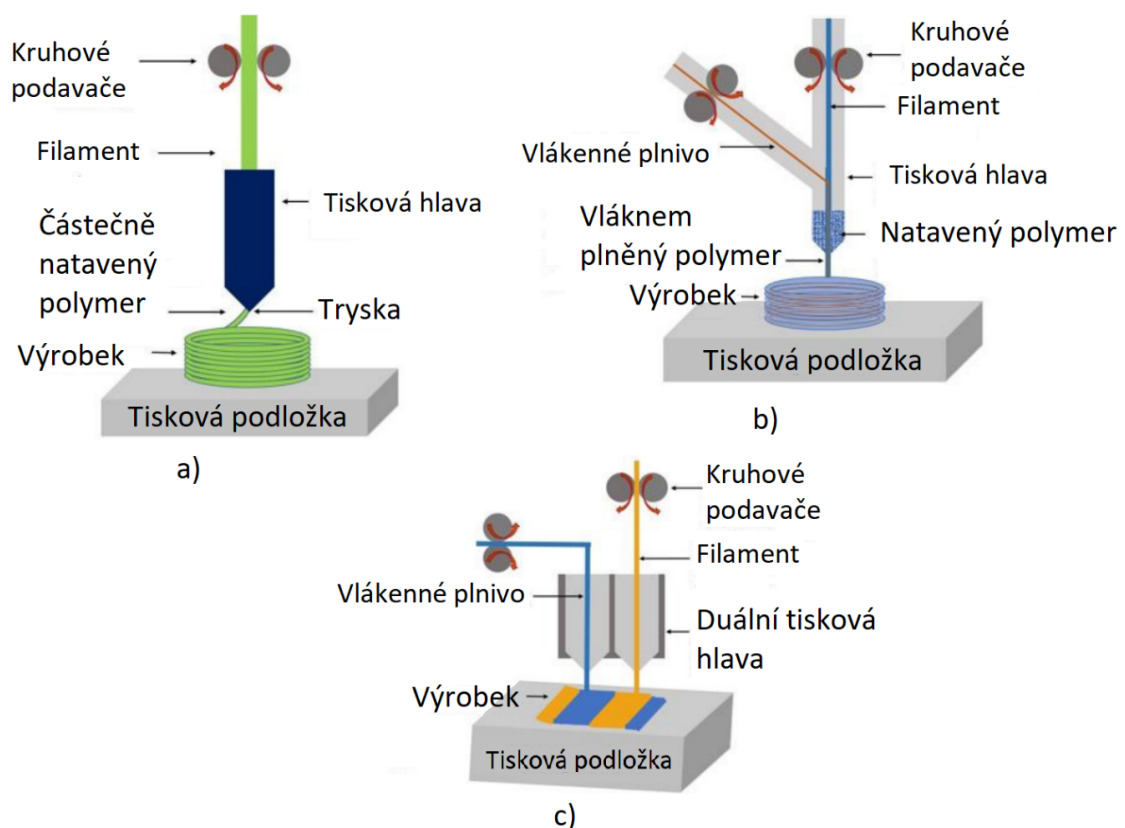
Metoda FDM je zřejmě nejrozšířenější metodou 3D tisku vůbec. Je založena na nanášení roztaveného materiálu na tiskovou podložku [92]. Materiál ve formě struny je přiváděn do tiskové hlavy, kde je vlivem topného tělesa roztaven a přes trysku je nanášen na tiskovou podložku [106]. Nejčastějším uspořádáním FDM tiskáren je takové, kdy se tisková hlava

pohybuje v osách x , y a tisková podložka v ose z . Tisková podložka se v těchto osách pohybuje dle souřadnic daných 3D modelem a pohyb v těchto souřadnicích odpovídá jedné vrstvě tištěného výrobku. Až je tato vrstva hotova, podložka se sníží přesně o výšku jedné tištěné vrstvy a pokračuje tisk vrstvy další. Celý tento proces se opakuje do té doby, dokud není celý výrobek hotov [107]. Princip metody FDM lze vidět na Obrázku 26.



Obrázek 26: Schématické znázornění metody FDM [106]

FDM tiskárny mohou tisknout i jakýmikoliv plnivými, ať už částicovými či vláknými. Většina komerčních tiskáren ovšem tisk kompozitních materiálů nepodporuje, výrobci se všeobecně snaží zabránit využívání jakéhokoliv materiálu, který neprodukuje oni sami [109]. Pokud ovšem uživatel nedbá doporučení výrobce, může využívat tisku kompozitních materiálů s náhodně orientovanými částicemi i bez zásahů do konstrukce tiskárny samotné. Plnivo ovšem musí být dostatečně malé, tak aby prošlo přes trysku, aniž by ji zablokovalo. V případě tisku kompozitů s orientovanými plnivými je nutno zasáhnout do konstrukce tiskárny. Úpravy jsou dvojího druhu, buď může jít o koextruzní uspořádání nebo o duální hlavu (dvě trysky na jednu hlavu). Všechny výše zmíněné varianty lze vidět na Obrázku 27 [110].



Obrázek 27: Schematické znázornění FDM tiskáren a) tiskárna bez zásahů do konstrukce b) tiskárna s koextruzní tiskovou hlavou c) tiskárna s duální tiskovou hlavou [110]

3.3.3.3 Melt electrowriting

Zvláštní metodou 3D tisku je melt electrowriting (MEW), což je metoda, která vznikla z melt electrospinningu. Hlavním rozdílem je, že u MEW je možné vlákna zachytávat v předem daném tvaru [111].

Celý princip je založen na dvou elektrodách, anodě v podobě trysky a katodě v podobě sběrné desky. Jedna z elektrod je v kontaktu s rozpuštěným polymerem, který se díky napětí zvláknuje (tuhne), následně se zachytí na sběrné desce neboli katodě [112].

Tato poměrně nová metoda se využívá především pro výrobu vláken v oblasti biomateriálů a to hlavně v sekci tkáňového inženýrství [113, 114]. i v tomto odvětví se uplatňují kompozitní materiály, i-když jde o poměrně neprobádané pole. Chung a kol. prokázal, že je za pomoci MEW možné vytvořit kompozitní vlákna polycaprolactonu (PCL) s grafenem. Tento materiál, ve výsledné formě scaffoldu, vykázal o 270 % větší pevnost než stejný útvar vyhotovený pouze z PCL, a to při pouhém 0,5% plnění. Grafen rovněž pomáhá zvýšit elasticitu vláken a vlákna rovněž rychleji tuhnu [115].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY

4.1 Chemikálie

Pro syntézu a modifikaci částic byly použity tyto chemikálie: grafit (syntetický, <20 μm , prášek), 100% dýmavá kyselina dusičná (HNO_3), chlorečnan draselný ($\text{KClO}_3 \geq 99, 0\%$), tetrahydrofuran (THF), triethylamin (Et_3N , >99%), 2 – Bromopropionyl bromid ($\text{CH}_3\text{CHBrCOBr}$, 97%), butylmetakrylát (BMA, >99%), Ethyl-2-bromo-2-methylpropionátu (EBiB, 98%), N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriaminu (PMDETA, >99%), Anisol (99%), bromid měďný (CuBr , >99%), pro čištění směsí po jednotlivých krocích syntézy byly využity následující chemikálie: 35% kyselina chlorovodíková (HCl), aceton a dimethylformamid (DMF, >99%).

Kromě HNO_3 , HCl , THF, DMF a acetonu, které byly nakoupeny u firmy Penta Labs byly všechny ostatní chemikálie získány u firmy Sigma Aldrich. Celý proces syntézy probíhal za využití demineralizované vody z vlastních zdrojů, s elektrickou vodivostí menší jak 25 $\mu\text{S/cm}$.

Termoplastický elastomer styren-butadien-styrenu, ve formě granulátu s obsahem 30 hm. % styrenu, byl rovněž dodán firmou Sigma Aldrich.

5 PŘÍPRAVA ČÁSTIC

5.1 Syntéza grafen oxidu

Pro syntézu grafen oxidu byla vybrána Brodieho metoda, která proběhla následujícím postupem. Do pětiset mililitrové baňky s kulatým dnem bylo vloženo magnetické míchadlo a baňka byla upevněna do nádoby s ledem a vodou. Poté bylo do baňky přidáno 125 ml dýmavé kyseliny dusičné. Za probíhajícího míchání bylo po částech přidáno 10 g grafitu. Baňka byla uzavřena skleněným špuntem a pět minut byla ponechána v klidu kvůli nutnému ochlazení směsi. Po tomto časovém úseku bylo po malých částech přidáno 50 g chlorečnanu draselného. Pak byla nádoba s ledem nahrazena olejovou lázní vyhřátou na 40°C. Do hrdla baňky byla vložena jehla, z důvodů vyrovnání případných přetlaků. Takto připravená směs se za výše popsaných podmínek míchala sedm dní.

Po uplynutí zmíněných sedmi dní, byla reakční směs, rozdělená přibližně na poloviny, převedena do dvou centrifugačních tub, ty byly doplněny přibližně 700 mililitry destilované vody. Následně proběhla centrifugace, za využití centrifugy Sorvall LYNX 4000 (Thermo Fisher Scientific, USA), po dobu dvaceti minu při 10000 ot/min. Tento krok byl opakován ještě dvakrát. Poté byla destilovaná voda nahrazena pětiprocentní kyselinou chlorovodíkovou a opět probíhala centrifugace za stejných podmínek jako při použití vody. Centrifugace s HCl proběhla celkem třikrát. Posledním krokem bylo opět čištění destilovanou vodou, a to až do té doby, dokud kapalina po centrifugaci neměla neutrální pH. Poté byly částice grafen oxidu převedeny na petriho misky, přes noc zachlazeny, při cca -20 °C a poté na týden umístěny do lyofilizátoru.

5.2 Modifikace grafen oxidu iniciátorem

Do 500ml dvouhrdlé baňky s kulatým dnem bylo vloženo 5 g částic grafen oxidu. Následně byla tato baňka evakuována a poté naplněna argonem, tento postup byl opakován celkem třikrát. Pak byl do baňky přidán tetrahydrofuran, tak by byly všechny částice dostatečně ponořeny a současně bylo spuštěno míchání za pomoci magnetického míchadla. Dalším přídatkem do reakční směsi bylo 19 ml triethylaminu s následným pomalým přidáváním 14,5 ml 2 - Bromopropionyl bromidu. Připravená směs byla následně za pokojové teploty míchána 7 dní.

Po uplynutí zmíněného času byla směs refluxována za teploty 80 °C. Po refluxování byla směs filtrována přes polytetrafluorethylenový filtr, poté byla směs filtrována s přídatkem

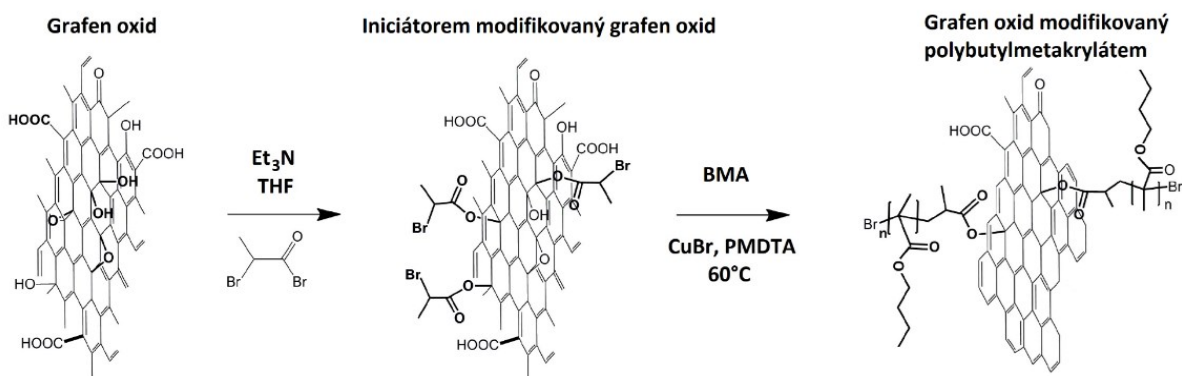
100 ml acetonu. Následně byla směs dispergována v 200 ml dimethylformamidu, krátce zamíchána a opět filtrována ve 100 ml acetonu. Tato procedura byla třikrát opakována, tzn. do doby, než byl filtrát čirý.

Po filtraci byly částice zachycené na filtru přeneseny do petriho misky a 24h podrobeny 60 °C v sušárně. Díky navázání 2 – Bromopropionyl bromidu do struktury grafen oxidu se hmotnost částic z 5 g zvedla na výsledných 6,195 g.

5.3 Navázání poly(butylmetakrylátu) na povrch grafen oxidu

Opět byla použita dvouhrdlá 500ml baňka s kulatým dnem. Do ní bylo vloženo 5 g redukovaného grafen oxidu. Baňka byla stejně jako v případě přípravy redukovaného GO evakuována a naplněna argonem, tento krok byl rovněž opakován třikrát. Poté bylo do směsi postupně přidáno 23,1 ml butylmetakrylátu (BMA), 0,288 ml Ethyl 2-bromo-2-methylpropionátu (EBiB); 1,635 ml N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriaminu (PMDTA) a 23,1 ml anisolu. Kvůli zamezení přístupu vzduchu do reakce byly chemikálie do směsi přidávány za pomoci injekční stříkačky evakuované argonem. Po přidání BMA bylo spuštěno míchání a všechny ostatní přísady probíhaly již za stálého míchání. Po přidání všech výše zmíněných chemikálií byla reakce ponechána při míchání dvě hodiny. Po uplynutí tohoto času byl proveden odběr vzorku reakční směsi a následně byla reakční směs umístěna do olejové lázně a bylo spuštěno zahřívání na 60 °C. Po vyhřátí bylo přidáno 280,8 mg bromidu měďného, který v této reakci figuruje jako katalyzátor.

Reakce běžela celkem 141 hodin a 45 minut, přičemž v časech 2 hodiny a 22 h 45 minut byly odebrány vzorky z reakční směsi a další vzorek byl odebrán po ukončení reakce. Poté byla reakční směs čištěna a filtrována stejným postupem jako v případě redukovaného grafen oxidu (viz výše). Schematické znázornění celé syntézy, lze vidět na Obrázku 28.



Obrázek 28: Schematické znázornění postupu při modifikaci grafen oxidu [36]

6 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

Příprava kompozitů pro základní materiál na vzorky probíhala ve dvou krocích, a to sice smíchání částic s granulátem styren-butadien-styrenu, vzniklo celkem šest kompozitních materiálů, s 1, 5 a 10 hm. % čistého GO, respektive GO s navázaným PBMA (GO_{PBMA}).

6.1 Míchání

Míchání všech kompozitních materiálů probíhalo na mikrohničiči MC15 (Xplore Instruments BV, Nizozemsko), za použití dvoušneku v soufázovém režimu při 15 otáčkách za minutu, teploty 170 °C a totožného času míchání a to 8 minut.

Celý proces byl proveden následujícím postupem. Maximální hmotnost granulátu a částic, které se mohou umístit do komory mikrohničiče je 12,5 g. Dle Tabulky 1 byly připraveny navážky granulátu SBS a částic GO, respektive GO_{PBMA} . Částice byly s granulátem smíchány ještě před převedením do komory mikrohničiče, poté byla tato směs vložena do komory mikrohničiče a zde byla podrobena míchání za výše popsaných podmínek.

Po uplynutí stanovené doby míchání byl extrudován kompozitní materiál ve formě struny.

Tabulka 1: Příslušné hodnoty jednotlivých složek při výrobě kompozitního materiálu

Kapacita komory [g]	m_{SBS} [g]	$m_{GO(GO_{PBMA})}$ [g]	Hm. % částic [%]
12,5	12,3725	0,1275	1
	11,8625	0,6375	5
	11,225	1,275	10

6.2 Lisování

Materiál ve formě struny byl rozstříhán na menší části, zhruba odpovídající velikosti komerčně dostupných polymerních granulátů, takto přichystaný granulát byl poté umístěn do formy ve tvaru rámečku o rozměrech 60 mm, 100 mm a 0,5 mm. Tato forma s granulátem byla poté přikryta ocelovými deskami. Toto celé poté bylo vloženo do ručního lisu s topnými deskami předem vyhřátými na 170 °C. Lisování probíhalo po dobu 8 minut, s následným 5minutovým chlazením v ručním chladicím lisu, výsledkem je destička o rozměrech rámečku.

Pro vylisování materiálů na testování „self-healingu“, byl použit obdobný postup, rozdíl tkvěly především jiné výšce (tloušťce) rámečku, která byla tentokrát 3 mm a rozdílných

teplotách lisování. Byla použita teplota 210 °C a lisování probíhalo po dobu dvou minut, s následným, minutu dlouhým chlazením.

7 CHARAKTERIZACE

7.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro základní charakterizaci syntetizovaného grafen oxidu byla zvolena metoda FTIR, stejná metoda byla také použita pro charakterizaci grafen oxidu modifikovaného iniciátorem (GO_I) a grafen oxidu na jehož povrchu je navázaný polybutylmetakrylát.

V tomto případě byly vzorky pro FTIR připraveny za pomoci ručního hydraulického lisu do podoby tablet o rozměrech $d=13$ mm a $h=0,750$ mm. Lisování probíhalo po dobu dvou minut, pod tlakem 132 MPa. Měření probíhalo na FT-IR spektrometru Nicolet iS5 s modulem ATR (Thermo Fisher Scientific, USA), s využitím germaniového krystalu. Měření probíhalo v absorpčním spektru v rozsahu vlnových délek od 4000 do 500 cm^{-1} .

7.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Pro analýzu přítomnosti grafen oxidu v matrici SBS, byla využita metoda XRD. Měření probíhalo na difraktometru MiniFlex 600 (Rigaku, Japonsko), jako zdroj záření bylo využito Co-K α , a při nastavení $U=40$ kV, $I = 20$ mA.

Pro toto měření se využívá vzorek ve tvaru čtverce o straně 15 mm.

7.3 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Vzorky pro měření byly připraveny vysekáváním a jejich hmotnost se pohybovala od 7 do 9 mg. Celé měření proběhlo na přístroji Star DSC 1 (Mettler Toledo, Švýcarsko), a to ve dvou cyklech, chlazení a ohřev v rozsahu teplot od -75 °C do 220 °C. Rychlost ohřevu, respektive chlazení byla 10 K/min, teplotní program probíhal v dusíkové atmosféře s průtokem 20 ml/min.

7.4 Termogravimetrie (TGA)

Za pomoci vysekávacího nože, byly připraveny vzorky o hmotnostech v rozsahu od 3 do 9 mg. Pro testování teplotní stability čistého SBS a vzniklých kompozitních materiálů, byla využita metoda TGA. Testování probíhalo na termogravimetrickém analyzátoru Q500 (TA instruments, USA). Všechny vzorky byly umístěny na platinové pánvičce do analyzátoru a podrobeny stejnému teplotnímu programu, a to sice od 25 do 800 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. V měřicí cele byl průtok dusíku v poměru 40 ml/min z boku na 60 ml/min ze spodu.

Poté proběhlo měření základních materiálů ve formě prášků, a to sice GO, GO s navázaným iniciátorem (GO_I) a GO_{PBMA}. Měření těchto prášků probíhalo od teploty 25 °C do teploty 800 °C, avšak teplota se zvedala pouze o 5 °C za minutu. V měřící cele byl rovněž jiný průtok dusíku, a to v poměru 10 ml/min z boku na 15 ml/min ze spodu.

7.5 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Pro analýzu byly vyseknuty vzorky dle normy ČSN EN ISO 293 (640207), konkrétně tělíčka 5B. Měření probíhalo na dynamickém mechanickém analyzátoru DMA 1 (Mettler Toledo, Švýcarsko). Celkem bylo připraveny sedm zkušebních těles, a to podle koncentrace a druhu plniva v polymerní matrici, konkrétně vzorky s 0, 1, 5 a 10 hm. % plniva. Měření probíhalo při 4 různých oscilačních frekvencích (f) a sice 0,5; 1; 2 a 5 Hz. Pro všechny frekvence byl zvolen stejný teplotní program, nejprve ohřev na 160 °C, poté ochlazení na -100 °C, ohřev, respektive ochlazování probíhalo vždy po krocích 3 K/min.

7.6 Tahová zkouška

Pro tuto zkoušku byly připraveny stejné vzorky jako v případě DMA, tzn. tělíčka 5B dle normy ČSN EN ISO 293 (640207). Celé měření probíhalo, na univerzálním testovacím přístroji MT350-5CT (Testometric, Velká Británie), s předpětím 0,01 N a rychlostí 100 mm/min. Testováno bylo celkem 7 sad vzorků, pro každý materiál vždy 5 zkušebních tělísek. Při vyhodnocení byly využity zprůměrované hodnoty všech křivek, tak aby jedna křivka reprezentovala všechny vzorky použité pro měření dané sady (např. čistého SBS).

7.7 Reologická měření

Pro měření byly, pomocí vysekávacího nože, připraveny kruhové vzorky o průměru 25 mm. Měření probíhala ve třech režimech, a to sice v režimu s měnící se amplitudou (od 0,01 % do 100 %, při frekvenci 10 rad/s), v režimu s měnící se frekvencí (od 0,1 do 10 rad/s a při amplitudě vždy určené z předchozího měření) a měření komplexní viskozity (v rozsahu smykového napětí 1 a 10000, při frekvenci 1 rad/s). Měření v režimu s měnící se amplitudou poskytuje informace pro další typy měření, konkrétně je důležitý bod, kdy křivka začíná klesat, tím se vymeze oblast lineární viskoelastivity. Poté probíhalo měření v režimu s měnící se frekvencí pro zjištění, zda se reologické chování materiálu s narůstající frekvencí mění. V posledním realizovaném reologickém měření jde o získání informací o komplexní viskozitě vzniklých materiálů, což je důležité pro budoucí aplikace například v 3D tisku.

Zhotoveno bylo celkem 7 vzorků, vzorek čistého SBS, poté SBS s 1, 5 a 10% plněním částic GO a ekvivalentní vzorky SBS plněné částicemi GO_{PBMA}. Všechna měření probíhala při třech teplotách a to sice 160, 180 a 200 °C.

7.8 Měření elektrické vodivosti

Měření proběhlo metodou čtyřbodového měření vodivosti dle Van der Pauwa při které je měřena rezistivita (měrný elektrický odpor) vzorku. Vzorky ve formě tablet (d=13 mm a tloušťce 0,750 mm), které jsou totožné s těmi, jež byly využity při měření FTIR (7.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)), byly umístěny do přípravku tak, aby na 4 místech mohly být přiloženy elektrody. Měření probíhalo při pokojové teplotě.

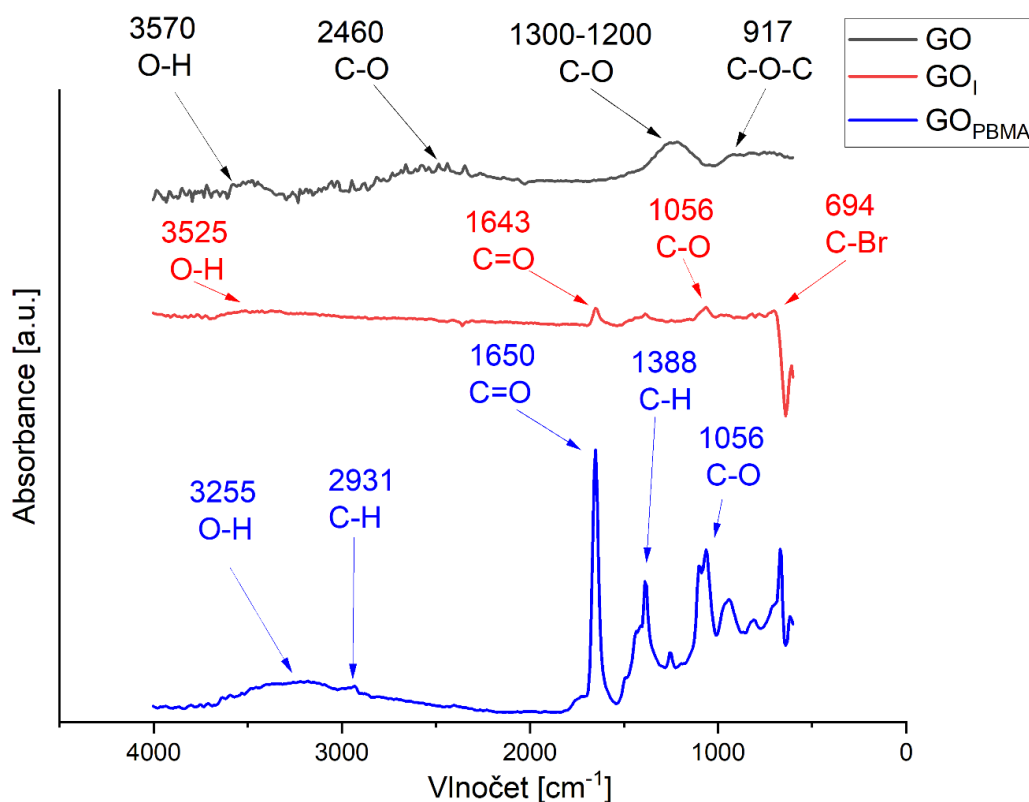
7.9 Samo zacelení materiálu po řezu „Self-healing“

Pro měření byly vyseknuty tělíška typu 5B dle normy ČSN EN ISO 293 (640207) o tloušťce 3 mm, tak aby bylo možné případné výsledky porovnat s literaturou. Rozdělení vzorků proběhlo dvěma metodami, a sice za použití skalpelu či kancelářských nůžek. Poté byly obě poloviny spojeny a mírně přitlačeny k sobě. Pak byly ponechány 168 hodin v klidu. Následně byly vzorky, které se povedlo spojit, měřeny pomocí univerzálního testovacího přístroje MT350-5CT (Testometric, Velká Británie). Pro zkoušku nebylo použito předpětí a rychlost byla 10 mm/min.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 FTIR

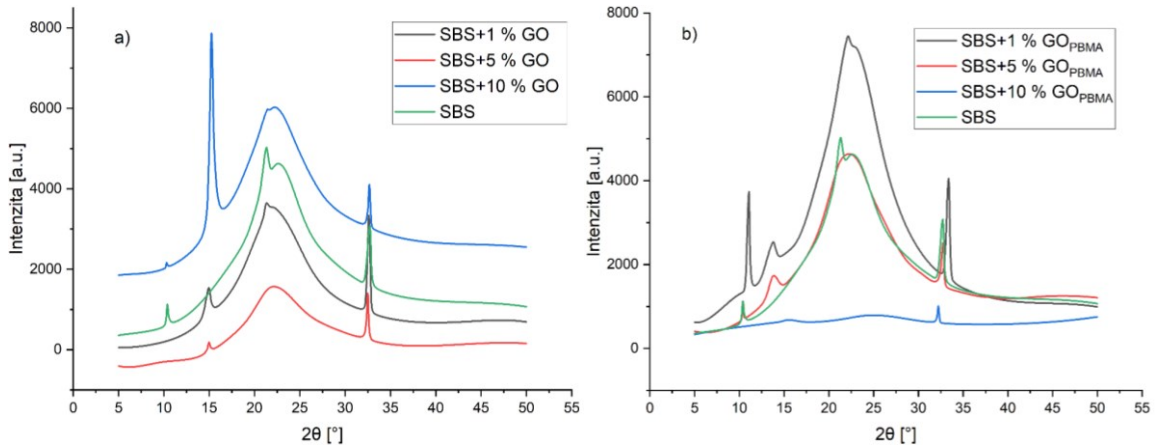
Za pomoci IR spekter byly určeny funkční skupiny nacházející se ve vzorcích tablet vzešlých z prášků GO, GO s navázaným iniciátorem a GO s navázaným PBMA. Všechna spektra lze pozorovat níže v Obrázku 29. V IR spektru čistého GO lze vidět OH (3570 cm^{-1}), CO (2640 a 1300 cm^{-1}) a COC (917 cm^{-1}) skupiny. Data od vlnočtu 700 cm^{-1} níže byly pro toto spektrum oříznuty, neboť zde docházelo k nežádoucímu zašumění a signály byly tudíž pro hodnocení irelevantní. Z tohoto pohledu je tedy patrné, že oxidace grafitu proběhla úspěšně. Skupiny nalezené v IR spektru se shodují se skupinami, které pomocí FTIR získal Sudesh a kolektiv [116]. IR spektrum GO_I poskytuje signály OH (3525 cm^{-1}), C=O (1643 cm^{-1}), CO (1056 cm^{-1}) a C-Br (694 cm^{-1}), zde je zásadním signálem právě signál C-Br, díky němuž lze říci, že navázání iniciátoru na povrch GO bylo úspěšné. Posledním přítomným spektrem je IR spektrum GO_{PBMA} , na kterém lze pozorovat signály OH (3255 cm^{-1}), CH (2931 a 1388 cm^{-1}), C=O (1650 cm^{-1}) a CO (1056 cm^{-1}). Přítomnost methylové a karbonylové skupiny potvrzuje přítomnost navázaného polymeru.



Obrázek 29: Závislost absorbance na vlnočtu pro GO, GO s navázaným iniciátorem a GO s navázaným PBM

8.2 XRD

Rentgenová difrakční spektroskopie byla využita pro analýzu přítomnosti plniva v matrici.

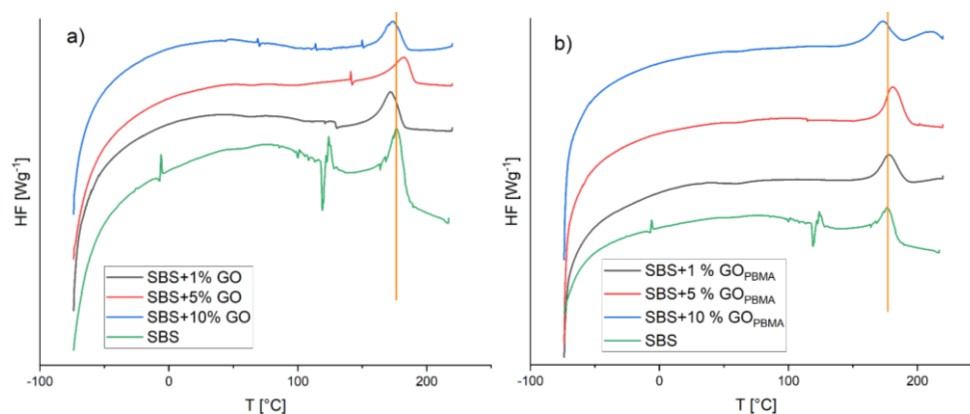


Obrázek 30: závislost intenzity na úhlu 2 theta pro: a) SBS+GO; b) SBS+GO_{PBDMA}

Z Obrázku 30 plyne, že zatímco u SBS s GO_{PBDMA} je patrný klesající trend intenzity píků spolu s přítomností vyšších procent plnění. Výrazný pík 15° signalizuje GO přítomný v SBS matrici a jeho intenzita roste spolu se zvyšujícím se plněním, což potvrzuje jeho přítomnost v matrici. V případě kompozitu SBS s GO_{PBDMA} mají výsledky nejednotný charakter, na jejich základě nelze potvrdit zvyšující se množství částic v matrici.

8.3 DSC

Diferenciální snímací kalorimetrií byly získány základní poznatky o charakteristických teplotách vzniklých kompozitních materiálů. Hlavní motivací je zjištění, jak významnou roli hraje plnivo z hlediska ovlivnění charakteristických teplot zkoumané matrice kompozitního materiálu.



Obrázek 31: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev: SBS a kompozitních materiálů SBS+GO; b) SBS a kompozitních materiálů SBS+GO_{PBDMA}

Tabulka 2: Teploty tání a entalpie pro teplotu tání z DSC

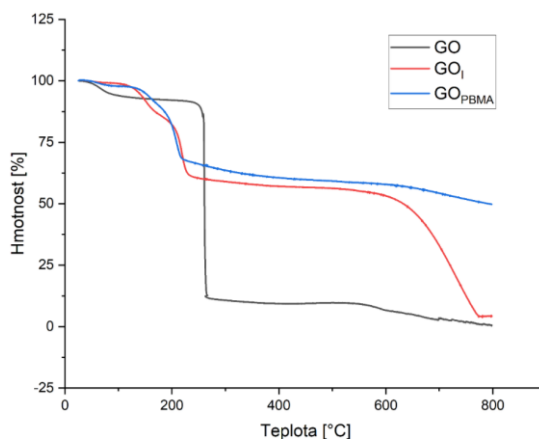
Materiál	T _m [°C]	H _{T_m} [mJ]
SBS	179,35	130,34
SBS+1 % GO	172,00	93,07
SBS+5 % GO	182,00	92,26
SBS+10 % GO	174,05	84,01
SBS+1 % GO _{PBMA}	177,99	106,99
SBS+5 % GO _{PBMA}	170,24	104,59
SBS+10 % GO _{PBMA}	172,96	76,62

Z Tabulky 2 je patrné, že teploty tání u jednotlivých vzorků nevykazují žádný trend, tudíž se nedá říct, zda množství plniva, či jeho případná modifikace, má či nemá zásadní vliv. Nicméně v případě hodnocení entalpie tání u vzorků SBS s čistým GO jako plnivem, entalpie tání zásadně klesá, a to již při přidání 1 % částic GO. Díky tomu lze říci, že již při přítomnosti 1 % GO dochází k výraznému poklesu krystalické fáze v polymerní matici. Další přidávání plniva již nehraje tak velkou roli, pokles entalpie tedy není již tak výrazný.

Jiná situace nastává u SBS s GO_{PBMA} jako plnivem, zde je pokles entalpie, tím pádem i krystalické fáze, pozvolnější. Výrazný pokles nastává až při 10% plnění. Je to z toho důvodu, že vyšší množství polymerních řetězců přítomných na povrchu GO stericky brání vytvoření krystalické fáze.

8.4 TGA

TGA bylo provedeno z důvodů zjištění teplotní stability jednotlivých vzorků. Byly jí podrobeny jak základní materiály, použité jako plniva ve formě prášků, tak vzniklé kompozitní materiály.



Obrázek 32: Závislost hmotnosti v procentech na teplotě, pro grafen oxidové prášky

Z Obrázku 32 je zjevné, že u čistého GO nastává první pokles hmotnosti již přibližně při 60 °C a prudce stoupá při teplotě 250 °C. Tento hlavní pokles hmotnosti je způsoben redukcí kyslíkatých skupin z povrchu GO. Další pokles hmotnosti nastává u teploty 550 °C a končí s nulovou přítomností materiálu při teplotě 800 °C.

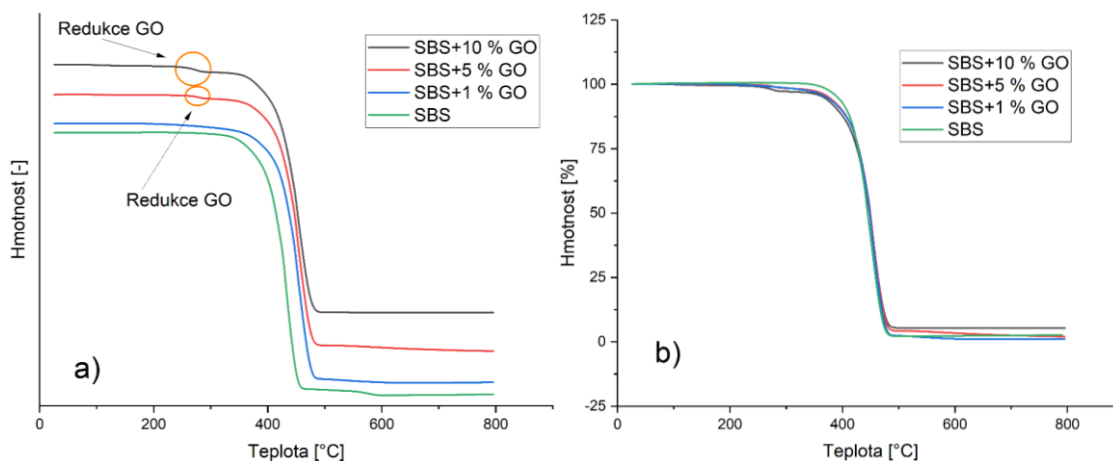
Obdobný průběh lze pozorovat u GO, jehož povrch je modifikovaný iniciátorem (Br), ovšem s tím rozdílem, že hlavní úbytek materiálu nastává již při teplotě 150 °C, a je mnohem menší než u čistého GO. Další úbytek nastává při teplotě kolem 580 °C a končí přibližně s 5% nespalitelným zbytkem u teploty 800 °C.

O tom, že spolu s modifikací povrchu grafenu teplotní stabilita stoupá, svědčí termogravimetrická křivka GO_{PBMA}. Úbytek nastává sice již při teplotě 180 °C, ovšem není tak intenzivní jako v předchozích případech, toto bylo pozorováno i v jiných publikacích [117]. Úbytek poté pokračuje a mírně se zvyšuje u teploty 600 °C a končí u teploty 800 °C, přičemž při této teplotě zbývá ještě ~ 50 % materiálu.

Podobné průběhy termogravimetrických analýz pro GO a modifikované GO lze nalézt i v literatuře, kupříkladu Nafaji a Rafaji (2015) či Kumar a kolektiv (2019), dospěli k velmi podobným závěrům [118, 119].

Termogravimetrickou analýzou byly rovněž stanoveny teploty, při nichž dochází k rozkladným dějům vzniklých kompozitních materiálů.

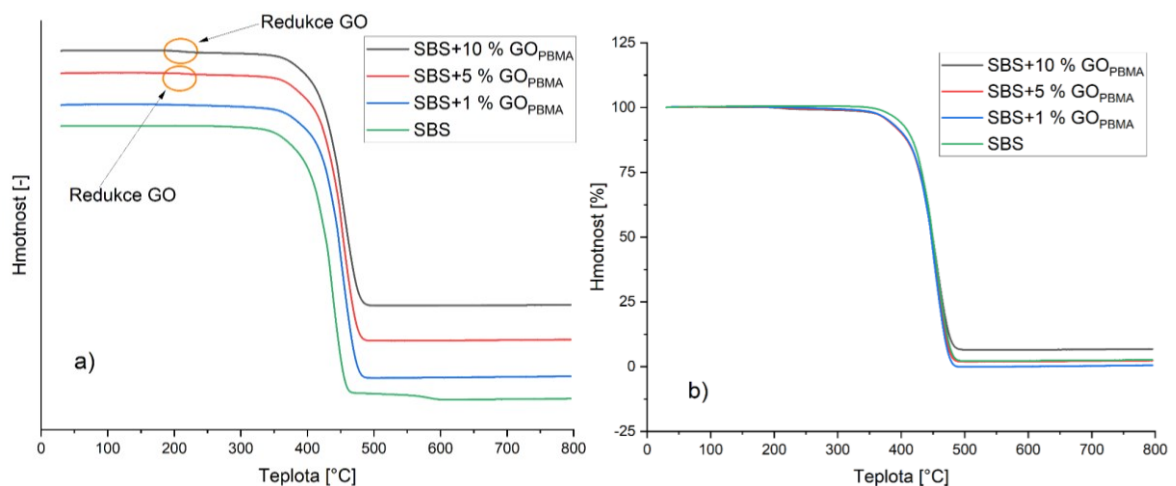
Pro představu vlivu plniva na teplotní stabilitu dané polymerní matrice, bylo provedeno i měření čistého SBS. Tento čistý materiál, sloužící ke srovnání, ovšem prošel stejným teplotním cyklem jako kompozitní materiály (tzn. míchání v mikrohnětiči a následné lisování ručním lisem s topnými deskami), tak aby nebylo měření ovlivněno rozdílnou tepelnou historií materiálů.



Obrázek 33: Závislost a) bezrozměrné hmotnosti; b) hmotnosti v procentech na teplotě pro vzorek SBS a kompozity SBS a GO

Z Obrázku 33 lze vyčíst, že hlavní úbytek materiálu pro čisté SBS a vzorek s 1 hm. % započal přibližně u teploty 350 °C a skončil zhruba u teploty 500 °C. Také je patrné to, že průběhy křivek jsou velmi podobné, jediným rozdílem jsou hodnoty zbytků materiálu po konci teplotního programu, při měření vzorku s 1 hm. % obsahem částic, na keramické misce zůstalo poměrně malé množství materiálu, odpovídající 1,16 %, za což lze považovat za GO, který se za těchto podmínek nerozložil.

Při měření vzorku s 5 hm. %, respektive 10 hm. % na grafu 3 můžeme vidět, že první úbytek hmotnosti nastává již kolem teploty 250 °C. Jedná se o teplotní redukci kyslíkatých skupin z grafen oxidu, za vzniku redukovaného grafen oxidu (rGO). Tento jev je s přibývajícím množstvím plniva výraznější. Dále jsou již průběhy obdobné jako u měření vzorku s 1 hm. % plniva. Díky výše popsanému jevu redukce nejsou výsledné zbytky materiálu na pánvičce 5, respektive 10 %, ale jsou nižší, konkrétně pro vzorek s 5 hm. % je to 2,07 % a pro vzorek s 10 hm. %, 5,37 %.



Obrázek 34: Závislost a) bezrozměrné hmotnosti; b) hmotnosti v procentech na teplotě pro vzorek SBS a kompozity SBS a GO_{PBMA}

Z Obrázku 34 plyne, že stejně tak jako při měření čistého SBS a SBS s 1 hm. % částic GO i v křivce reprezentující SBS s 1 hm. % GO_{PBMA} začíná hlavní úbytek materiálu při teplotě 350 °C a končí kolem teploty 500 °C. Pozůstatek částic GO je zde téměř minimální (0,55 %).

Z průběhů křivek zbylých vzorků (5 a 10 hm. % GO_{PBMA}) je patrné, že i při využití částic GO_{PBMA} dochází k redukci malého množství částic na redukovaný GO, zde již ovšem není tento trend tak patrný, to je dáno interakcemi polymerního řetězce na povrchu GO s maticí kompozitu. Nespálitelné zbytky jsou v tomto případě pro vzorek s 5 hm. %, 2,35 % a pro vzorek s 10 hm. %, 6,79 %.

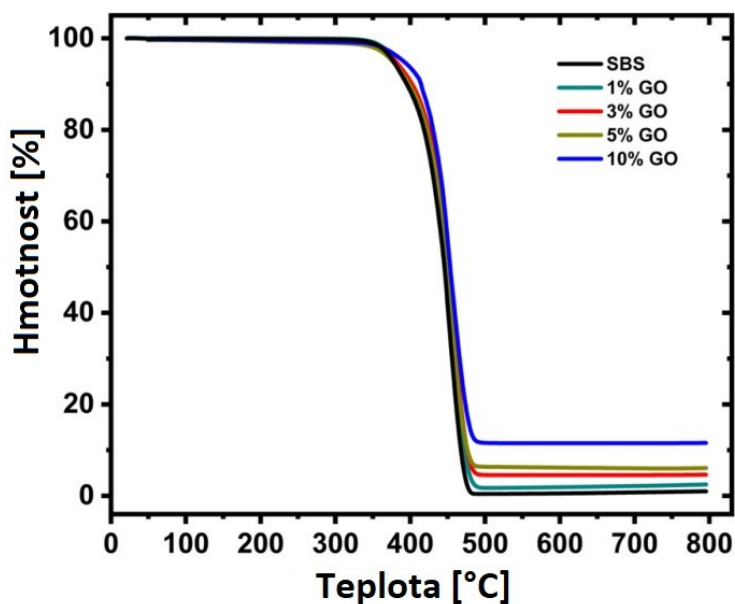
Tabulka 3: Nespálené zbytky materiálů pro měření

Plnění [%]	Typ plniva [-]	Zbytek materiálu [%]
0	/	0
1	GO	1,16
5	GO	2,07
10	GO	5,37
1	GO_{PBMA}	0,55
5	GO_{PBMA}	2,35
10	GO_{PBMA}	6,79

Z Tabulky 3, dle očekávání plyne, že po měření vzorku čistého SBS nic nezůstává. U všech ostatních vzorků jsou nespálitelné zbytky zhruba poloviční pro daná hm. %, toto může to být dáno nerovnoměrnou disperzí (tzn. nehomogenitou vzorků), nedokonalým převedením částic do mikrohničiče, či redukcí GO na rGO. Hodnota, která se vymyká, je zbytková hodnota u měření SBS s 1 hm. % GO, zde je zbytek větší než teoretické množství, které by

se mělo v materiálu nacházet. Vysvětlení lze hledat, jak již bylo popsáno výše, rovněž ve špatné disperzi částic, ve vzorku mohlo být díky jeho nehomogenitě obsaženo větší procento částic, přičemž v materiálu jako celku bylo přítomno právě 1 hm. %, zároveň však obsah plniva nebyl tak velký, aby došlo k redukci.

Pokud tyto výsledky porovnáme s dostupnou literaturou, lze pozorovat podobné trendy jako v případě tohoto experimentu, procentní zastoupení nespalitelných zbytků odpovídá procentům GO obsaženým v matrici. Zároveň však nelze pozorovat ani redukci GO. Tato nejednotnost může být dána například využitím jiné, než dusíkové, atmosféry pro měření, nebo to může být dáno i nepřehledností grafu samotného (viz Obrázek 35). Autoři se rozhodli uvést všechny křivky vzorků s různým plněním do jednoho grafu, tudíž nelze pozorovat redukci GO na rGO, i kdyby byla přítomna. Právě z tohoto důvodu jsou v Obrázcích 33 a) a 34 a) uvedeny i varianty s bezrozměrnou osou y [120].

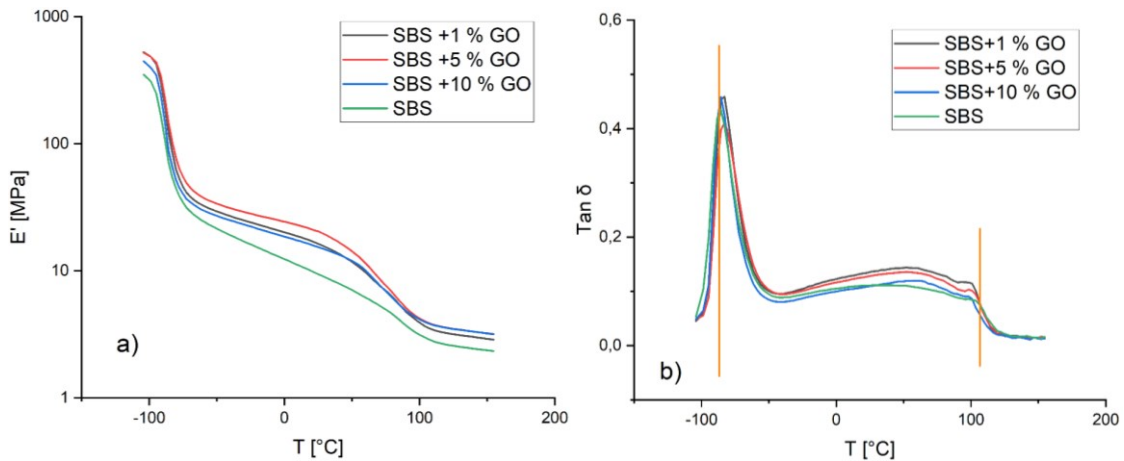


Obrázek 35: Závislost hmotnosti na teplotě, Park et al. [120]

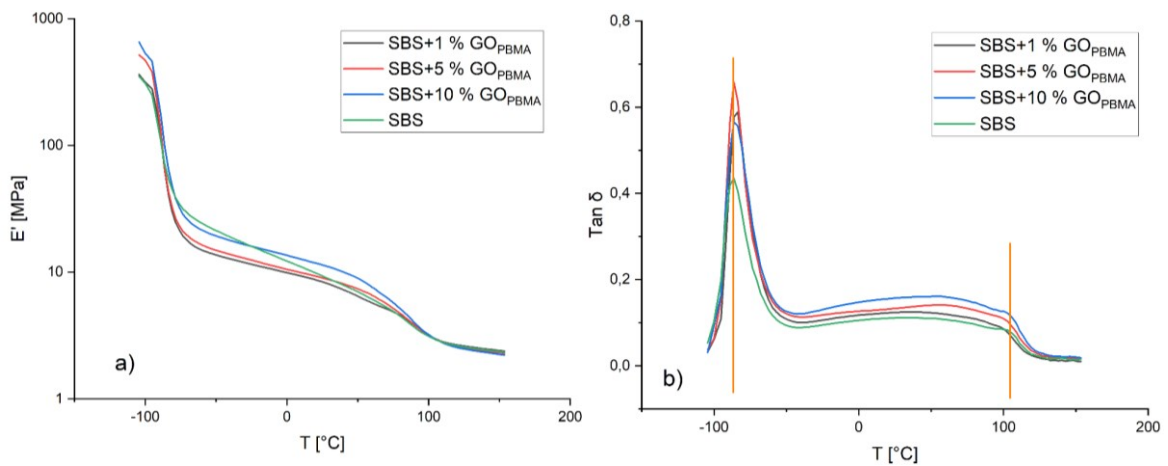
Nicméně redukce GO na rGO za pomoci teplotního programu je možná. Dle dostupných poznatků, za použití vzdušné atmosféry, tato redukce nastává za teploty 350 °C. Nicméně při použití jiné než vzdušné atmosféry, může nastat redukce již při nižších teplotách [121].

8.5 DMA

Pro ucelení představy o charakteristických teplotách SBS a vzniklých kompozitů je nutné určit další teploty pro aplikaci daného materiálu. Pro přesnější vyhodnocení teplot skelných přechodů (T_g) byla použita metoda DMA, která poskytuje jednoznačnější výsledky než diferenciální snímací kalorimetrie, viz kapitola 8.3.



Obrázek 36: Závislost, a) souřazového modulu na teplotě při, frekvenci 5 Hz; b) ztrátového úhlu na teplotě, při frekvenci 5 Hz, pro vzorky SBS a SBS+GO



Obrázek 37: Závislost, a) souřazového modulu na teplotě při, frekvenci 5 Hz; b) ztrátového úhlu na teplotě, při frekvenci 5 Hz pro vzorky SBS a SBS+GO_{PBDMA}

Z Obrázků 36 a 37 lze vyčíst, že průběh křivek je pro čisté SBS a všechny kompozitní vzorky velmi podobný. Ve všech grafech jsou důležité stejné poznatky, a to sice teploty skelného přechodu, ty se v těchto případech určují jako maxima píků (viz Obrázek 36b a 37b, oranžová přímka). Všechny tyto křivky, ať už jde o ty vzešlé z měření ve ztrátovém a souřazovém modulu či o ty z měření ve ztrátovém úhlu tangens δ poskytují přibližně stejné

hodnoty skelného přechodu pro Tg poly(butadienu). Měření při všech oscilačních frekvencích poskytlo přibližně stejné průběhy křivek a vrcholy píků jako měření při frekvenci 5 Hz, proto nejsou výsledné grafy zbylých oscilačních frekvencí uváděny.

Tabulka 4: Průměry teplot skelného přechodu pro různý obsah GO plniva v matrici

Obsah GO v matrici [%]	Tg PBD z tan δ [°C]	Tg PS z tan δ [°C]
0	-92,40	105,67
1	-91,40	100,55
5	-91,55	100,13
10	-92,54	99,33

Tabulka 5: Průměry teplot skelného přechodu pro různý obsah GO_{PBMA} plniva v matrici

Obsah GO _{PBMA} v matrici [%]	Tg PBD z tan δ [°C]	Tg PS z tan δ [°C]
0	-92,40	105,67
1	-91,07	100,78
5	-92,56	98,21
10	-92,10	97,868

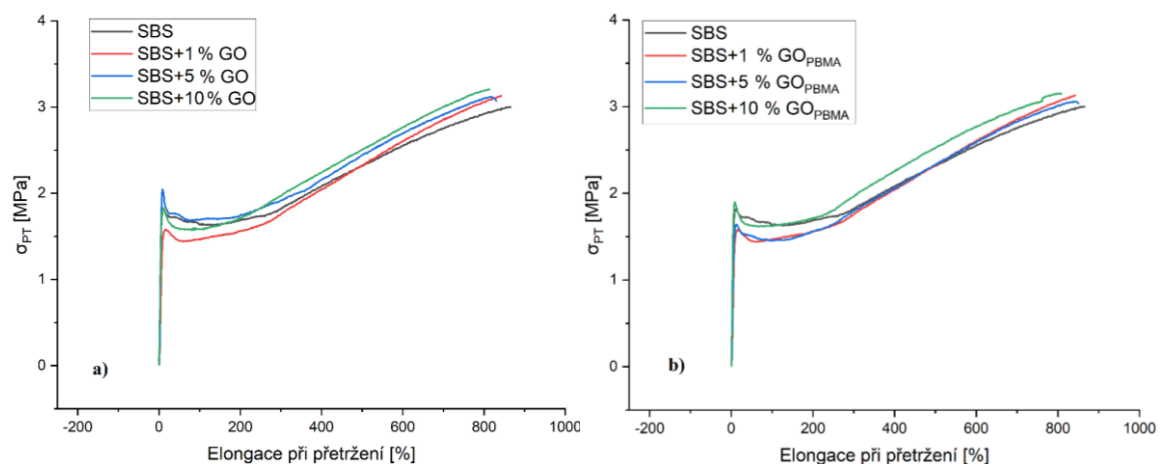
Jak je patrné z Tabulek 4 a 5, průměrné teploty skelného přechodu poly(butadienu) se v závislosti na procentuálním obsahu plniva, ve všech kompozitních vzorcích, téměř nemění, nelze tedy zcela jednoznačně určit žádný výrazný trend. Avšak u Tg polystyrenu, lze u všech kompozitních vzorků pozorovat mírně klesající tendenci spolu s přibývajícím obsahem plniva. Dle dostupné literatury je Tg polystyrenu přibližně rovná hodnotě 100 °C [122] a Tg poly(butadienu) se pohybuje kolem teploty -90 °C [123]. Teploty skelného přechodu SBS jsou, dle Kanga a kolektivu, pro tuhý PS segment v rozmezí teplot od 79,15 °C do 109 °C a pro měkký segment PBD v rozmezí od -93,15 °C do -63,15 °C [124]. Výše zmíněné hodnoty korespondují s měřeními v tomto experimentu. Drobné odchylky od hodnot uváděných literaturou mohou být dány kromě přítomnosti částic plniva, mnoha jinými faktory včetně jiné tepelné historie měřených vzorků, použitím jiné měřicí metody či jiným dodavatelem základního granulátu SBS.

8.6 Tahová zkouška

Pro zjištění jak ovlivňuje plnivo a jeho druh mechanické vlastnosti, jako je elongace či mez pevnosti v tahu, SBS, byla zvolena tahová zkouška.

Tabulka 6: Průměrné hodnoty měřených veličin a jejich směrodatné odchylky vzešlé z tahové zkoušky

Vzorek a plnění	Napětí na mezi pevnosti v tahu [MPa]	Youngův modul [MPa]	Elongace při přetržení [%]
SBS	$3,02 \pm 0,05$	26 ± 4	1040 ± 50
SBS+1 % GO	$2,50 \pm 0,18$	42 ± 5	810 ± 40
SBS+5 % GO	$3,01 \pm 0,15$	40 ± 4	930 ± 40
SBS+10 % GO	$3,09 \pm 0,09$	29 ± 4	920 ± 40
SBS+1 % GO _{PBMA}	$3,11 \pm 0,17$	22 ± 5	1040 ± 70
SBS+5 % GO _{PBMA}	$2,73 \pm 0,19$	24 ± 4	930 ± 40
SBS+10 % GO _{PBMA}	$3,0 \pm 0,1$	$30,5 \pm 1,8$	880 ± 50



Obrázek 38: závislosti napětí na mezi pevnosti v tahu na elongaci při přetržení, a) vzorky SBS+GO; b) vzorky SBS+GO_{PBMA}

Jak plyne z Tabulky 6 a Obrázku 38, pro vzorky SBS s GO_{PBMA} jako plnivem lze vidět klesající trend elongace s přibývajícím množstvím plniva, tzn. tuhost materiálu se, s přibývajícím množstvím plniva, zvyšuje. Tento trend se ale neprojevuje ve vzorcích s čistým GO jako plnivem, zde je elongace nejmenší u vzorku s 1 hm. % GO.

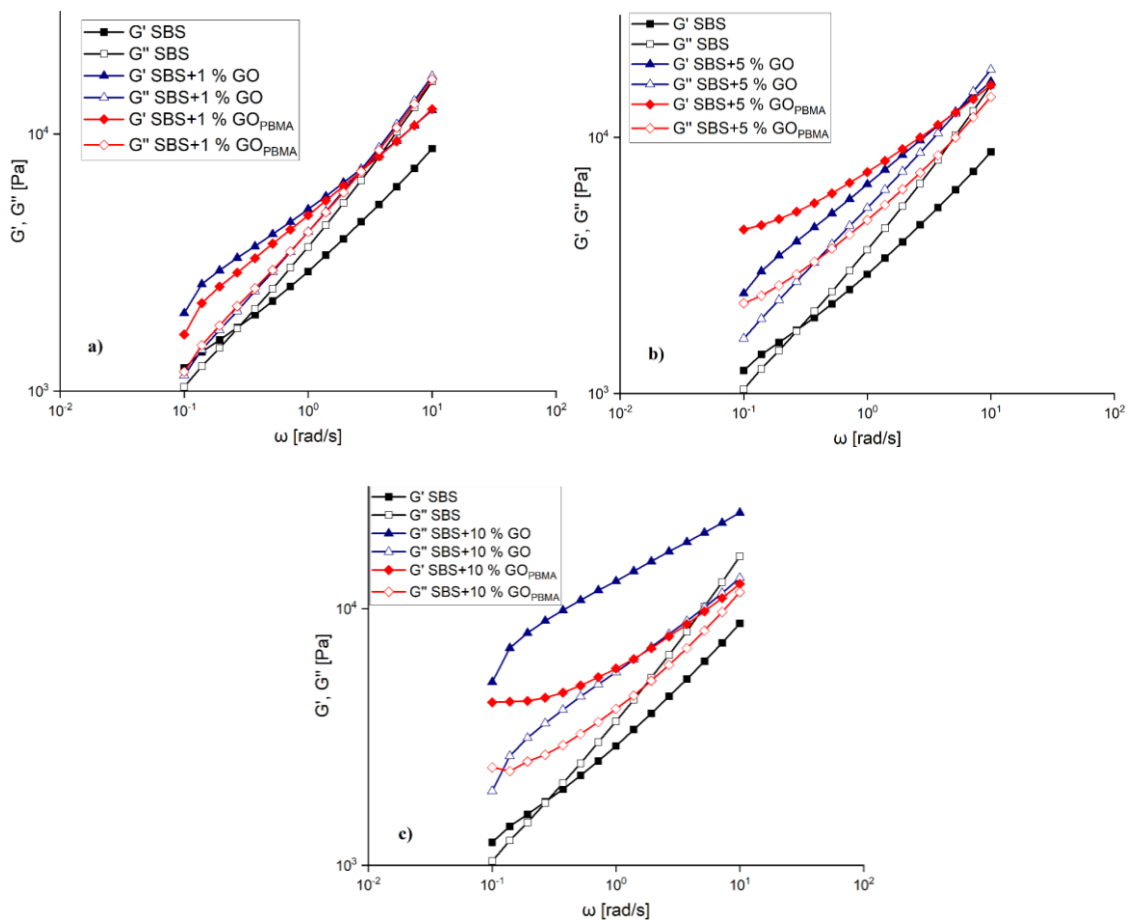
Co se Youngova modulu týče, je již při plnění 1 hm. % GO pozorovatelný nárůst hodnot, avšak ve vzorku s 10 hm. % dochází k pádu, to značí, že vyšší procentní plnění již nemá za

následek další zpevňování materiálu. Pro SBS s GO_{PBMA} tento trend neplatí a Youngův modul se spolu s vyššími hm. % zvyšuje.

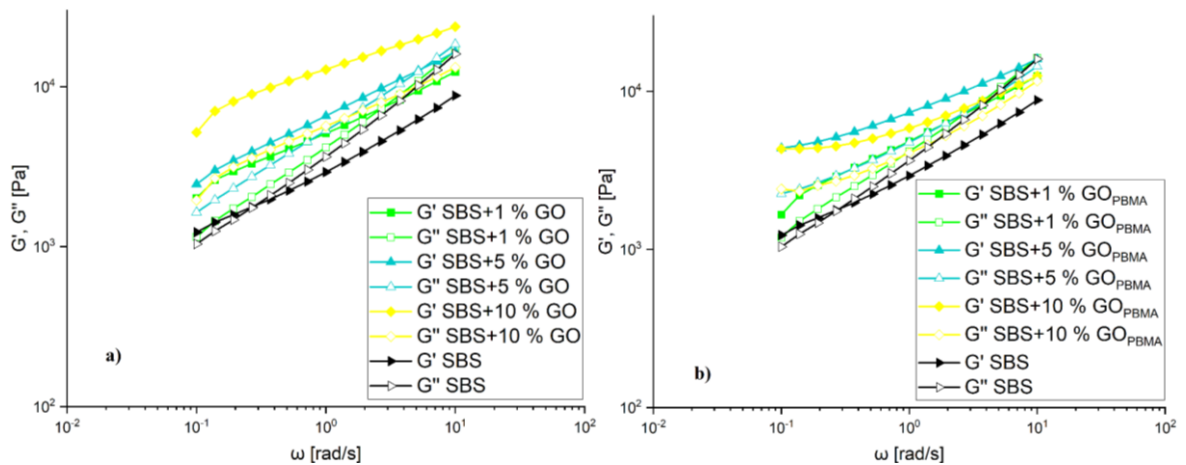
Z porovnání s literaturou plyne, že čisté SBS vykazuje elongaci při přetržení hodnotu kolem 880 % a napětí na mezi pevnosti v tahu 2,8 MPa [125], což koresponduje s naměřenými hodnotami. Je tedy možné říct, že přidávané plnivo mírně ovlivňuje mechanické vlastnosti čistého SBS.

8.7 Reologická měření

Nejprve byla hledána oblast lineární viskoelasticity, to znamená ta oblast, kde jsou viskoelastické moduly nezávislé na deformaci. Oblast byla hledána při měření v režimu měnící se amplitudy deformace. Při tomto měření je důležitý bod prvního poklesu křivky, dle tohoto bodu jsou určovány amplitudy pro správné frekvenční měření, pro čisté SBS tento bod vyšel při 15 %, pro kompozitní materiály s GO: 1 hm. % =3,0 %, 5 hm. % =3 %, 10 hm. % =2 % a s GO_{PBMA} : 1 hm. % =3,0 %, 5 hm. % =3 % a 10 hm. % =2 %.

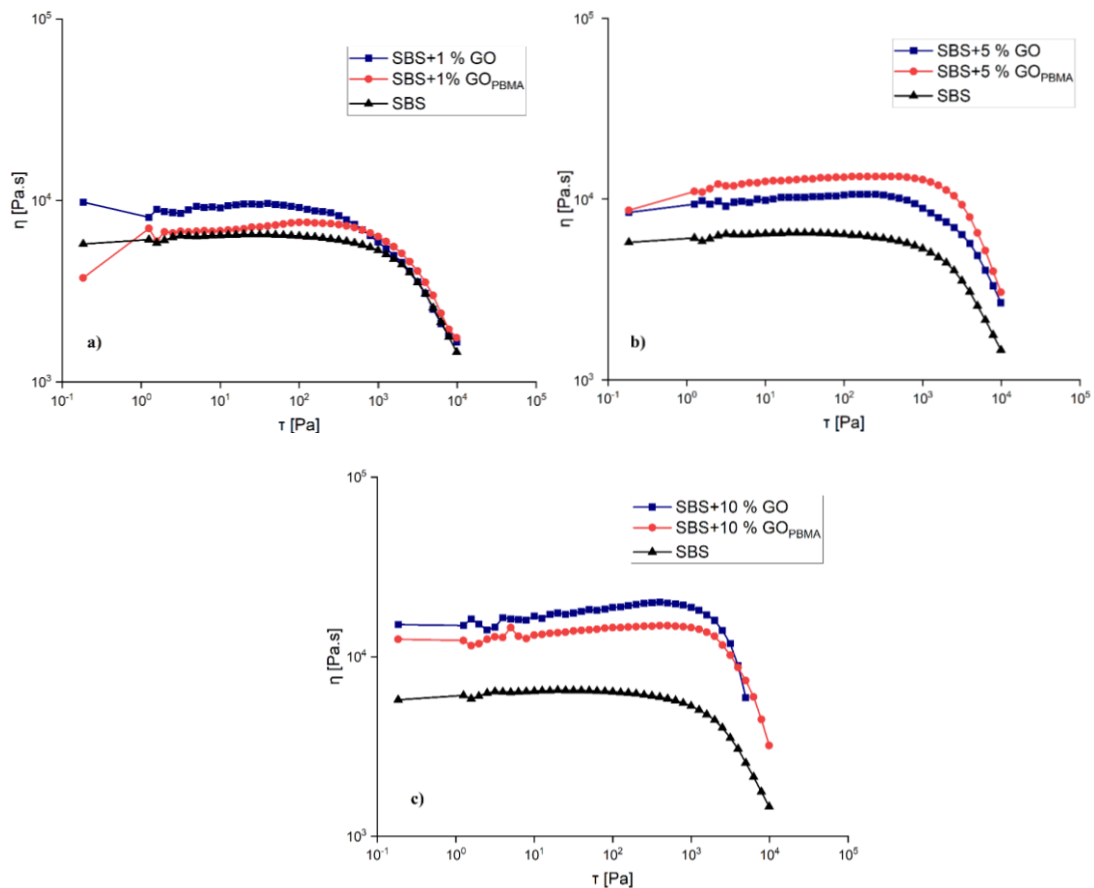


Obrázek 39: Závislost souřazového a ztrátového modulu na úhlové frekvenci při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) 1 hm. %; b) 5 hm. %; c) 10 hm. %, plnění částic GO



Obrázek 40: Závislost souřazového a ztrátového modulu na úhlové frekvenci při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) GO jako plnivem; b) GO_{PBMA} jako plnivem

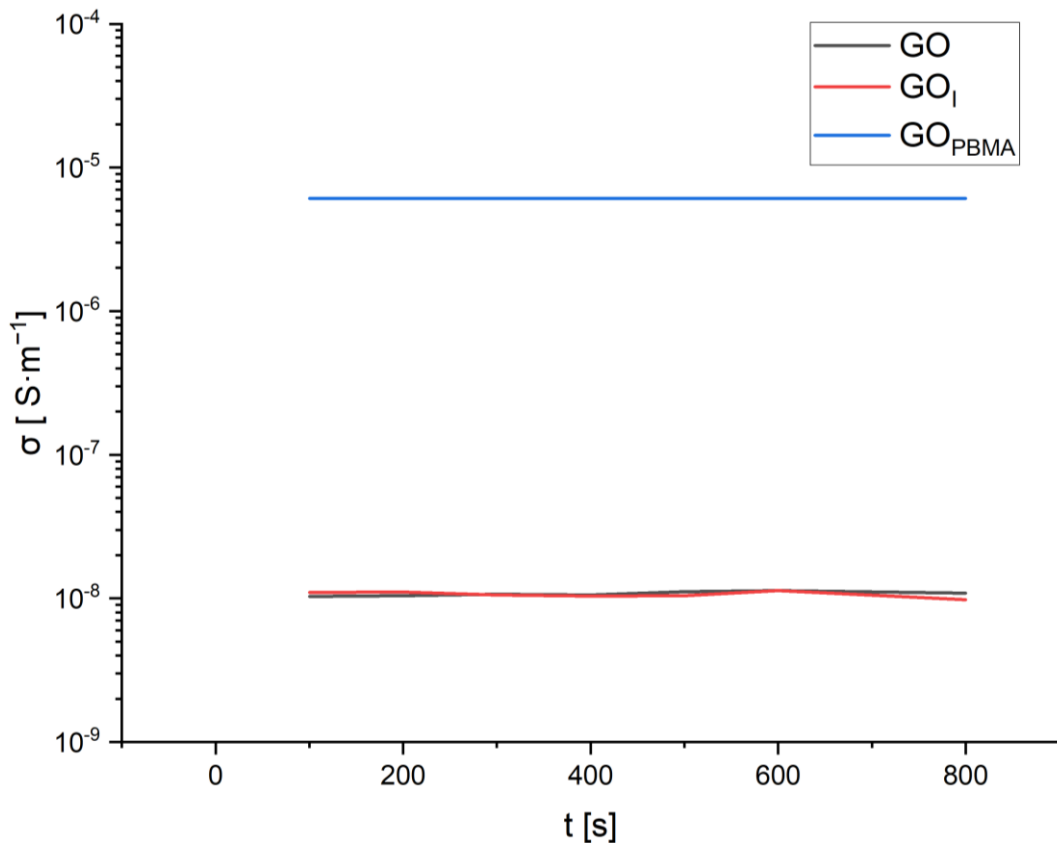
Z Obrázků 39 a 40 je patrné, že trend je stále stejný, moduly, spolu se zvyšující se frekvencí, zvyšují, přičemž v případě kompozitních vzorků souřazový modul dominuje nad ztrátovým. Z výše uvedeného plyne, že reologické chování zkoumaných vzorků odpovídá pseudoplastickému, tedy takovému, které je typické pro polymerní kompozity. Důležité je zde zmínit skutečnost, že v případě čistého GO je trend vzestupný s rostoucím množstvím plniva. Naproti tomu u systémů s částicemi GO_{PBMA} je významný rozdíl mezi vzorky s 1 hm. % a 5 hm. % a přídavek 10 hm. % již prakticky nepřispívá ke zvýšení souřazového modulu. Zde se dá očekávat, že krátké řetězce PBMA působí jako plastifikátor a rozvolňují strukturu připraveného kompozitu.



Obrázek 41: Závislost komplexní viskozity na smykovém napětí při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) 1 hm. %; b) 5 hm. %; c) 10 hm. %, plnění částic GO

Z měření komplexní viskozity vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem hm. % plniva, ať už je jím GO či GO_{PBDMA}, se zvyšuje komplexní viskozita a tím pádem i prahové napětí. Prahové napětí je důležitou veličinou z hlediska zpracovatelských vlastností, např. v 3D tisku kde dochází k přetlačování taveniny přes trysku, tak musí překonat určité napětí, aby mohla být tryskou vytlačena. Z Obrázku 41 je dále patrné také to, že při nejvyšším procentu plnění (10 hm. %) vykazuje vzorek, který obsahuje GO_{PBDMA} jako plnivo, nižší viskozitu než vzorek s čistým GO, toto ukazuje, že při vyšších procentech plnění je kompozitní materiál s GO_{PBDMA} lépe aplikovatelný.

8.8 Měření elektrické vodivosti



Obrázek 42: Závislost vodivosti na čase pro vzorky GO, GO_I a GO_{PBMA}

Měření elektrické vodivosti za pomoci Van der Pauwovi metody byla získána rezistivita jednotlivých vzorků. Převrácená hodnota rezistivity je vodivost. Získaná vodivost byla vynesena, jako hodnota závislá na čase viz Obrázek 42. Z tohoto grafu je jasně patrné, že vodivost částic GO a GO_I je o tři řády nižší jak vodivost částic GO_{PBMA}, z toho lze vyvozovat, že navázání polymerního řetězce polybutymetakrylátu na povrch grafen oxidu má za následek zvýšení elektrické vodivosti daného materiálu, která je v tomto případě rovná $(60926 \pm 9) \cdot 10^{-10}$ S/cm. Osička a kol. uvádí, že měrná elektrická vodivost GO_{PBMA} je $2,1 \cdot 10^{-7}$ S/cm, což je v korelaci s námi naměřenými daty [126].

8.9 Self-healing

Pro zjištění zda materiál vykazuje self-healing a popřípadě jak tuto vlastnost ovlivňuje přítomnost plniva. Vyseknuté vzorky byly rozděleny za pomoci skalpelu či kancelářských nůžek. Pokud je řez či přestřížení rovné a přiložení je provedeno, tak že se plochy dostatečně dotýkají, tak kterýkoliv vzorek, ať čisté SBS nebo i SBS s 10% plněním GO_{PBMA} vykazuje

základní vlastnost self-healingu, tedy že je materiál po uchopení schopen držet při sobě a to i při vertikálních polohách. Je nutno ovšem dodat, že velmi záleží na provedení řezu, čase, po který jsou vzorky ponechány v klidu, také na tom jak je provedeno samotné přiložení rozdělených vzorků. Z celkových 21 vzorků se podařilo, alespoň uspokojivě spojit pouze 6 vzorků, tyto byly posléze testovány na tah. Fotografie vzorků v různých stádiích testu lze vidět na Obrázku 43.



Obrázek 43: a) vzorek kompozitu SBS a GO před oddělením; b) tentýž vzorek po rozdělení; c) vzorek kompozitu SBS a GO po přiložení a 168 hodinách; d) vzorek čistého SBS, kde spojení proběhlo pouze ve spodní části vzorku

Výsledky tahové zkoušky jsou silně neprůkazné, nicméně jako základní hodnoty se podařilo vyhodnotit alespoň napětí na mezi pevnosti v tahu a elongaci při přetržení. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Hodnoty vzešlé z tahové zkoušky zacelených vzorků

Vzorek a plnění	Napětí na mezi pevnosti v tahu [MPa]	Elongace při přetržení [%]
SBS	0,561	3,78
SBS+5% GO	0,472	3,67
SBS+10% GO	0,460	3,74
SBS+10% GO _{PBMA}	0,547	3,18

Pokud tyto výsledky porovnáme s výsledky self-healingu SBS od Watanebeho a kolektivu, na jehož studii byla tato zkouška založená, je vidět, že ani s více než dvojnásobným časem ponechání vzorků v klidu nebylo dosaženo podobných výsledků (napětí na mezi pevnosti v tahu vzorku po 72 hodinách bylo vyšší jak 1,5 MPa) [127]. Toto může být zapříčiněno

použitím rozdílných základních granulátů, rozdílnou tepelnou historií či využití rozdílných technik řezu či přikládání, neboť tyto parametry nejsou ve Watanabeho studii nijak specifikovány [127].

ZÁVĚR

Teoretická část se zabývala uhlíkovými materiály, a to především grafen oxidem, možnostmi jeho syntézy a modifikace. Dále byly vymezeny termoplastické elastomery a kompozity, byly uvedeny příklady termoplastických elastomerů a kompozitů, rovněž bylo uvedeno jejich dělení do skupin, vlastnosti, zpracování a použití.

V praktické části byly uvedeny použité látky, chemikálie a materiály. Dále byla popsána syntéza a modifikace částic grafen oxidu a příprava základních vzorků pro jednotlivá měření. Rovněž byla uvedena metodika měření jednotlivými, pro charakterizaci, použitými metodami.

Měření pomocí FTIR prokázalo, že oxidace grafitu a následná modifikace povrchu iniciátorem a polymerním materiálem byla úspěšná.

XRD prokázalo, že se v polymerní matrici nachází GO plnivo, pro GO_{PBMA} bohužel nebylo měření průkazné.

Pomocí DSC byly určeny teploty tání jednotlivých vzorků, ty nejsou plnivem nijak zásadně ovlivněny, avšak ovlivněna je entalpie tání a to jak u kompozitů s GO jako plnivem, tak u těch kde je použito GO_{PBMA}. U čistého GO je pokles entalpie tání více strmý, zatímco u GO_{PBMA} je pozvolnější.

Díky DMA byly získány teploty skelného přechodu jak samotného polymeru, tak všech kompozitních materiálů. Bylo prokázáno, že s přibývajícím množstvím plniva mírně klesá T_g polystyrenové fáze SBS, a to jak u těch kompozitů kde je použit GO, tak u těch kde je použit GO_{PBMA} jako plnivo. T_g butadienové fáze se s přibývajícím množstvím plniva zásadně nemění.

Za využití termogravimetrické analýzy byl určen teplotní průběh dekompozice samotného grafen oxidu, iniciátorem modifikovaného grafen oxidu, grafen oxidu s navázaným poly(butylmetakrylátem) a rovněž všech kompozitních vzorků. Bylo zjištěno, že modifikací povrchu grafen oxidu nedochází k tak významné dekompozici jak u základního GO, dále pak, že grafen oxid se v kompozitech, kolem teploty 250 °C, redukuje na rGO. Také bylo zjištěno, že nespalitelné zbytky po měření zhruba odpovídají procentuálnímu plnění jednotlivých kompozitů.

Pomocí tahové zkoušky bylo zjištěno, že čím menší je obsah plniva v matrici, tím vyšší elongace materiálu bylo dosaženo. Toto tvrzení se však může opřít pouze o měření

kompozitů, ve kterých bylo jako plnivo použito GO_{PBMA} , tam kde byl využit čistý GO nelze tento trend nalézt. Při vyhodnocení Youngova modulu bylo zjištěno, že přidáním 1 hm. % GO do SBS dochází ke zpevnění materiálu, ovšem již u 10% plnění hodnota klesá, což naznačuje, že již nedochází ke zpevnění materiálu a takto velké množství plniva negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti. U SBS s GO_{PBMA} nebyl tento trend pozorován.

Při reologických měřeních bylo prokázáno, že moduly se zvyšují spolu se zvyšující se frekvencí, tím pádem reologické vlastnosti odpovídají pseudoplastickému chování, tedy chování typickému pro polymerní kompozity. Dále bylo zjištěno, že komplexní viskozita je ovlivněna přibývajícím hm. % plniva.

Na závěr proběhly měření, zda materiál vykazuje vlastnosti tzv. chytrých materiálů. Byla testována elektrická vodivost základních GO prášků, přičemž bylo zjištěno, že GO_{PBMA} vykazuje vodivost $(60926 \pm 9) \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}^{-1}$, což jsou o řád vyšší hodnoty, než jaké uvádí dostupná literatura. Rovněž proběhl test, zda materiál vykazuje vlastnosti self-healingu a zde bylo prokázáno, že k self-healigu dochází pouze v určitých případech, velmi záleží na vnějších podmínkách, např. použité technice řezu, okolní teplotě, způsobu přiložení a čase po který je vzorek ponechán při sobě bez vnějších zásahů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ZHANG, W., et al. Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **42**(10), 3408-3418 [cit. 2023-02-21]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-007-1688-5
- [2] TIWARI, S. K., et al. Evolution of Graphene Oxide and Graphene: From Imagination to Industrialization. *ChemNanoMat* [online]. 2018, **4**(7), 598-620 [cit. 2023-03-27]. ISSN 2199692X. Dostupné z: doi:10.1002/cnma.201800089
- [3] ZYGO, M., et al. Effect of Structure of Polymers Grafted from Graphene Oxide on the Compatibility of Particles with a Silicone-Based Environment and the Stimuli-Responsive Capabilities of Their Composites. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(3) [cit. 2023-02-21]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10030591
- [4] LEGGE, N. R. Thermoplastic Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1987, **60**(3), 83-117 [cit. 2023-03-27]. ISSN 1943-4804. Dostupné z: doi:10.5254/1.3536141
- [5] WANG, Z., et al. Graphene Oxide Filled Nanocomposite with Novel Electrical and Dielectric Properties. *Advanced Materials* [online]. 2012, **24**(23), 3134-3137 [cit. 2023-02-21]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201200827
- [6] WANG, X., et al. Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2015, **69**, 288-298 [cit. 2023-02-21]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2014.11.031
- [7] Carbon: chemical element. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. Chicago, 2022 [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/carbon-chemical-element>
- [8] Carbon. *Chemistry of the Elements* [online]. Elsevier, 1997, 1997, 268-327 [cit. 2023-02-07]. ISBN 9780810633659. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-8106-3365-9.50014-6
- [9] BULANOVA, G. P. The formation of diamond. *Journal of Geochemical Exploration* [online]. 1995, **53**(1-3), 1-23 [cit. 2023-02-07]. ISSN 03816742. Dostupné z: doi:10.1016/0381-6742(94)00016-5
- [10] PIERSON, H. O. *HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES: Properties, Processing and Applications*. 1. United States of America, Mill Road, Park Ridge, New Jersey 07656: Noyes Publications, 1993. ISBN 0-8155-1339-9.

- [11] BLANK, V., et al. Mechanical properties of different types of diamond. *Diamond and Related Materials* [online]. 1999, 8(8-9), 1531-1535 [cit. 2023-02-07]. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-9635(99)00079-5
- [12] Diamond: gemstone. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. Chicago, 1999 [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/topic/diamond-gemstone>
- [13] Mohs hardness: mineralogy. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. Chicago, 1998 [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/Mohs-hardness>
- [14] VIDAL DE ALMEIDA, B., et al. Blast Furnace Hearth Lining: Post Mortem Analysis. *Materials Research* [online]. 2017, 20(3), 814-818 [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0881>
- [15] ZHOU, X., et al. Nuclear graphite for high temperature gas-cooled reactors. *New Carbon Materials* [online]. 2017, 32(3), 193-204 [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60116-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60116-1)
- [16] AKARSH, P. K. Graphite made of layers of Graphene. In: Researchgate [online]. [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Graphite-made-of-layers-of-Graphene_fig4_358701656
- [17] BUSCHOW, K. H. J., et al. *Encyklopedia of Materials: Science of Technology. Volume 5, J-Mag*. Amsterdam: Elsevier, 2001. ISBN 00-804-3152-6.
- [18] TISIS, D. *Carbon Nanotube-Polymer Composites* [online]. Cambridge, UK: RCS publishing, 2013 [cit. 2023-02-08]. ISBN 978-1-78262-582-7. Dostupné z: <https://books.rsc.org/books/edited-volume/1931/Carbon-Nanotube-Polymer-Composites>
- [19] MISHRA, R., MILITKY, J. Carbon-based nanomaterials. *Nanotechnology in Textiles* [online]. Elsevier, 2019, 2019, 163-179 [cit. 2023-02-08]. ISBN 9780081026090. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102609-0.00003-1
- [20] KROTO, H. W. Fullerene: chemical compound. In: *Encyclopedia Britannica* [online]. Chicago, 1998 [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/fullerene>
- [21] PRATO, M. [60] Fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 7(7), 1097-1109 [cit. 2023-02-08]. ISSN 09599428. Dostupné z: doi:10.1039/a700080d

- [22] ZGARBOVÁ, E. *Modulace indukované exprese cílových genů receptoru pro vitamin D (VDR) grafen oxidem*. Olomouc, 2019. Diplomová práce. UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI.
- [23] NOVOSELOV, K. S., GEIMS, A. K., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *SCIENCE* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi:DOI: 10.1126/science.1102896
- [24] KUILAA, T., et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* [online]. **57**(7), 1061-1105 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002>
- [25] PAPAGEORGIOU, D. G., KINLOCH, I. A., YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **90**, 81-127 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- [26] Aravind, J. Graphene: Important Results and Applications. *MRS Bulletin* **45**, 500–501 (2020). <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.177>
- [27] KORKMAZ, S., KARIPER, A. I. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage* [online]. 2020, **27**, 1-12 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>
- [28] DRENČAKOVÁ, D. *Příprava redukováného grafenoxidu a jeho využití pro přípravu kompozitních materiálů*. Brno, 2022. Diplomová práce. Masarykova Univerzita.
- [29] TUFANO, I., VECCHIONE, R., NETTI, P. A. Methods to Scale Down Graphene Oxide Size and Size Implication in Anti-cancer Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2020, 23 December 2020, **8**, 1-34 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.613280>
- [30] JAYAWARDENA, V. C., et al. *METHOD FOR THE SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE*. July 27, 2016. United States. 0029887 A1 US 2018. Uděleno February 1, 2018. Zapsáno July 27, 2016.
- [31] BOTAS, C., et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* [online]. 2013, **65**, 156-164 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>

- [32] TALYZIN, A., et al. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. *Carbon* [online]. 2017, **115**, 430-440 [cit.2022-10-08]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.097>
- [33] SALI, S., MACKEY, A. I., ABDALA, A. Effect of Graphene Oxide Synthesis Method on Properties and Performance of Polysulfone-Graphene Oxide Mixed Matrix Membranes. *Nanomaterials* [online]. 2019, **19**(9) [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: doi: [10.3390/nano9050769](https://doi.org/10.3390/nano9050769)
- [34] ADETAYO, A., RUNSEWE, D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials* [online]. 2019, **9**, 207-229 [cit. 2022-10-08]. ISSN 2164-5655. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>
- [35] ILČÍKOVÁ, M., et al. A Tertiary Amine in Two Competitive Processes: Reduction of Graphene Oxide vs Catalysis of Atom Transfer Radical Polymerization. *RSC Advances* [online]. 2013, **00**(1-3), 1-7 [cit. 2022-10-08]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/c4ra12915f>
- [36] MRLIK, M., et al. Effect of Nano-Sized Poly(Butyl Acrylate) Layer Grafted from Graphene Oxide Sheets on the Compatibility and Beta-Phase Development of Poly(Vinylidene Fluoride) and Their Vibration Sensing Performance. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2022, **23**(10) [cit. 2023-02-09]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms23105777
- [37] ELVERS, B., ed. *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes*. Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2016. ISBN 978-3-527-33823-8.
- [38] BADOUR, E., OSSWALD, T. A. RULPH, N. *Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers*. 5th Edition. Munich: Hanser Publications, 2019. ISBN 978-1-56990-559-3.
- [39] DROBNY, J. G. *HANDBOOK OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS*. 1st Edition. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK: Elsevier, 2014. ISBN 978-0815515494.
- [40] SPONTAK, R., J., PATEL, N. P.. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 2000, **5**(5-6), 333-340 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: doi:10.1108/RPJ-07-2020-0155

- [41] WANG, W., et al. Thermoplastic Elastomers Based on Block, Graft, and Star Copolymers. *Elastomers* [online]. InTech, 2017, 2017-08-30 [cit. 2022-12-04]. ISBN 978-953-51-3487-9. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68586
- [42] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [43] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [44] DUCHÁČEK, V. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY: MODERNÍ POLYMERNÍ MATERIÁLY. *Chemické listy*. 1996, (91), 23-29.
- [45] ŠRÁMKOVÁ, M. *Asociace čtyřramenného hvězdicového kopolymeru polyoxyethylen-*b*-poly(ϵ -kapolakton)u ve vodném roztoku*. Praha, 2009. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie.
- [46] MARTIN, D. J. et al. Advances in polymer nanocomposites: Thermoplastic Polyurethane (TPU)-based Polymer Nanocomposites. In: *Advances in Polymer Nanocomposites : Types and Applications* [online]. 1. Woodhead Publishing Limited, 2012, s. 321-350 [cit. 2022-09-28]. ISBN 978-1-84569-940-6. Dostupné z: doi:10.1533/9780857096241.2.321
- [47] RADER, Ch. P. Thermoplastic Elastomers. In: DICK, John S. *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*. 3. Postfach 86 04 20, 81631 Munich, Germany: Carl Hanser Verlag, 2020, s. 317-338. ISBN 978-1-56990-615-6.
- [48] SATTAR, R., et al. Advances in thermoplastic polyurethane composites reinforced with carbon nanotubes and carbon nanofibers: A review. *Journal of Plastic Film & Sheeting* [online]. 2015, **31**(2), 186–224 [cit. 2022-10-25]. Dostupné z: doi:10.1177/8816087914535126
- [49] Elastollan: Thermoplastic Polyurethane. In: *BASF Aerospace Materials* [online]. [cit. 2023-02-09]. Dostupné z: <https://aerospace.basf.com/elastollan.html>
- [50] Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU): Elastollan® – Material Properties. Plastics rubber basf [online]. Ludwigshafen, 670 56, Německo, 2019 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: <https://download.basf.com/p1/8a8082587fd4b608017ff4e900830157/en/Elastollan%3Csup>

%3E%C2%AE%3Csup%3E_%E2%80%93_Material_Properties_Brochure_English.pdf?view#page=5

[51] Think, create, Elastollan® (TPU): Thermoplastic Polyurethane. *Plastics rubber basf* [online]. Ludwigshafen, 670 56, Německo, 2019 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: <https://plastics->

[rubber.basf.com/emea/en/performance_polymers/products/elastollan.html?at_medium=sl&at_campaign=PM_BAW_EMEA_EN_Elastollan_TRA_CROSS&at_term=tpu%20applications&at_creation=Search_Google_SERP_Elastollan-General-EMEA-EN&at_platform=google&at_variant=Elastollan-General-EMEA-EN](https://plastics-rubber.basf.com/emea/en/performance_polymers/products/elastollan.html?at_medium=sl&at_campaign=PM_BAW_EMEA_EN_Elastollan_TRA_CROSS&at_term=tpu%20applications&at_creation=Search_Google_SERP_Elastollan-General-EMEA-EN&at_platform=google&at_variant=Elastollan-General-EMEA-EN)

[52] Elastollan® in automobiles. *Plastics rubber basf* [online]. 2019 [cit. 2022-09-28]. Dostupné z: <https://plastics->

[rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/industries/pp_automotive/products/elastollan/elastollan_in_automobiles.html](https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/industries/pp_automotive/products/elastollan/elastollan_in_automobiles.html)

[53] NACE, S. E., et al. A comparative analysis of the compression characteristics of a thermoplastic polyurethane 3D printed in four infill patterns for comfort applications. *Rapid Prototyping Journal* [online]. 2021, 27(11), 24-36 [cit. 2022-09-28]. ISSN 1355-2546. Dostupné z: doi:0.1108/RPJ-07-2020-0155

[54] YI, Ch., et al. Synthesis and characteristics of thermoplastic elastomer based on polyamide-6. *Polymer International* [online]. 2011, 60(12), 1728-1736 [cit. 2022-12-04]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.3140

[55] DROBNY, J. G. *HANDBOOK OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS*. Second Edition. Amsterdam: ELSEVIER, [2014]. ISBN 978-0-323-22136-8.

[56] SARWAR, Z., et al. Fibrous PEBA-graphene nanocomposite filaments and membranes fabricated by extrusion and additive manufacturing. *European Polymer Journal* [online]. 2019, 121 [cit. 2022-12-04]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109317

[57] KARDANI, R., et al. Effects of nanofillers on the characteristics and performance of PEBA-based mixed matrix membranes. *Reviews in Chemical Engineering* [online]. 2018, 34(6), 797-836 [cit. 2022-12-04]. ISSN 2191-0235. Dostupné z: doi:10.1515/revce-2017-0001

[58] GONG, S., et al. Thermoplastic Polyamide Elastomers: Synthesis, Structures/Properties, and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2021, **306**(12) [cit. 2022-12-04]. ISSN 1438-7492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.202100568

[59] OUHAD, T., et al. Thermoplastic Elastomers. In: ELVERS, B, S HAWKINS a W RUSSEY. *Thermoplastic Elastomers. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [online]. Fifth, Completely Revised Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2004, s. 454-488 [cit. 2023-04-19].

Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a26_633.pub3

[60] ZANCHIN, G., LEONE, G. Polyolefin thermoplastic elastomers from polymerization catalysis: Advantages, pitfalls and future challenges. *Progress in Polymer Science* [online]. 2021, **113** [cit. 2022-12-04]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101342

[61] HOTTA, A., et al. Semicrystalline thermoplastic elastomeric polyolefins: Advances through catalyst development and macromolecular design. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2006, **103**(42), 15327-15332 [cit. 2022-12-04]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0602894103

[62] *Vistamaxx Performance Polymer 3000: Propylene Elastomer*. Irving, USA, 2020. Dostupné také z: exxonmobilchemical.com/en/chemicals/webapi/dps/v1/datasheets/150000000064/0/en

[63] WILKS, E. S. *Industrial polymers handbook: products, processes, applications*. Chichester: Wiley-VCH, c2001. ISBN 35-273-0260-3.

[64] ALOSIME, E. M. A review on Copoly(ether-ester) elastomers: degradation and stabilization. *Journal of Polymer Research* [online]. 2019, **26**(12) [cit. 2022-12-04]. ISSN 1022-9760. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-019-1913-3

[65] ZHOU, R., BURKHART, T. Thermal and mechanical properties of poly(ether ester)-based thermoplastic elastomer composites filled with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science* [online]. 2011, **46**(7), 2281-2287 [cit. 2022-12-04]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-010-5068-1

- [66] JEON, S. H., et al. Hardness Modulated Thermoplastic Poly(ether ester) Elastomers for the Automobile Weather-Strip Application. *Polymers* [online]. 2021, **13**(4) [cit. 2022-12-04]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13040525
- [67] GABRIËLSE, W., SOLIMAN, M., DIJKSTRA, K. Microstructure and Phase Behavior of Block Copoly(ether ester) Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* [online]. 2001, **34**(6), 1685-1693 [cit. 2022-12-04]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0012696
- [68] LIU, P. B., et al. Structure and properties of styrenic thermoplastic elastomer functionalised through ozone treatment. *Plastics, Rubber and Composites* [online]. 2013, **37**(8), 341-345 [cit. 2022-12-04]. ISSN 1465-8011. Dostupné z: doi:10.1179/174328908X314389
- [69] ZHANG, Z. X., et al. A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *Express Polymer Letters* [online]. 2019, **13**(11), 948-958 [cit. 2022-12-04]. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2019.83
- [70] PORTO, M., et al. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Applied Sciences* [online]. 2019, **9**(4) [cit. 2022-12-04]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app9040742
- [71] ISLAM, S. K. S., et al. Performance Deterioration of SBS-Modified Asphalt Mix: Impact of Elevated Storage Temperature and SBS Concentration of Modified Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering* [online]. 2022, **34**(3) [cit. 2022-12-04]. ISSN 0899-1561. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004092
- [72] KIM, H. H., et al. Evaluation of High-Performance Asphalt Binders Modified with SBS, SIS, and GTR. *Advances in Civil Engineering* [online]. 2019, **2019**, 1-11 [cit. 2022-12-04]. ISSN 1687-8086. Dostupné z: doi:10.1155/2019/2035954
- [73] STYRENIC BLOCK COPOLYMERS (SBS, SIS, SEBS). In: *Polymer database* [online]. s.n.: Chemical Retrieval on the Web (CROW) [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Elastomers/SBS-SIS.html>
- [74] YAMAOKA, I., KIMURA, M. Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer. *Polymer* [online]. Butterworth Heinemann, 1993, 20 January

1993, **34**(21), 4399-4409 [cit. 2022-12-04]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(93)90146-2

[75] STYRENE-BUTADIENE POLYMERS (SB, SBS). In: *Polymer database* [online]. s.n.: Chemical Retrieval on the Web (CROW) [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/SBS.html>

[76] STYRENE-ETHYLENE-BUTYLENE-STYRENE THERMOPLASTIC ELASTOMER (SEBS). In: *Polymer database* [online]. s.n. : Chemical Retrieval on the Web (CROW) [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/SEBS.html>

[77] CONRAD, R. Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Thermoplastic Elastomer (SEBS). In: *Elastomer Kuraray* [online]. 2021, 23. June 2021 [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <https://www.elastomer.kuraray.com/us/blog/sebs/>

[78] BUSCHOW, K. H. J., et al. *Encyklopedia of Materials: Science of Technology. Volume 5, J-Mag*. Amsterdam: Elsevier, 2001. ISBN 00-804-3152-6.

[79] FAJKUS, P. *Příprava a modifikace elektroaktivních polymerních fólií se specifickou odezvou na mechanické vibrace Bc. Zlín, 2022*. Diplomová práce. Fakulta technologická - Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[80] DAĐOUREK, K. Kompozitní materiály definice a rozdělení. In: *Katedra materiálu, Technická univerzita Liberec* [online]. Liberec, 2008 [cit. 2022-12-03]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf

[81] VRBKA, J. *MECHANIKA KOMPOZITŮ*. Brno, 2008. Učební text. Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně.

[82] GRENDEL, K. A parking chock at the end of a parking space in Santa Fe, New Mexico. It's been damaged, and the rebar reinforcing the chock is visible. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Reinforced_concrete#/media/File:Broken_concrete_parking_chock_with_exposed_rebar.jpg

[83] PETRTÝL, M. *Mechanika kompozitních těles*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1991. ISBN 80-01-00639-5

- [84] SABU, T. *Polymer Composites: Macro- and Microcomposites*. Singapore: Wiley, 2012. ISBN 978-3-527-32624-2.
- [85] NABI SAHEB, D., JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: A review. *Advance in Polymer Technology* [online]. John Wiley, 199n. 1., **18**, 351-363 s [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X
- [86] SATHISHKUMAR, T. P., SATHEESHKUMAR, S., NAVEEN, J. Glass fiber-reinforced polymer composites – a review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* [online]. 2014, **33**(13), 1258-1281 [cit. 2022-12-04]. ISSN 0731-6844. Dostupné z: doi:10.1177/0731684414530790
- [87] AKCA, E., GURSEL, A.. A Review on the Matrix Toughness of Thermoplastic Materials. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)* [online]. 2016, **3**(2) [cit. 2022-12-04]. ISSN 2303-4521. Dostupné z: doi:10.21533/pen.v3i2.52
- [88] STAAB, George H. *Laminar Composites*. Second Edition. AMSTERDAM: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-12-802400-3.
- [89] ZHANG, W., et al. Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **42**(10), 3408-3418 [cit. 2023-03-21]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-007-1688-5
- [90] MOHD RADZUAN, N. A., et al. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2017, **42**(14), 9262-9273 [cit. 2023-03-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.045
- [91] ABEYKOON, C., MCMILLAN, A., NGUYEN, B. K. Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2021, **147** [cit. 2022-12-04]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2021.111219
- [92] AUSPERGER, A. *Technologie zpracování plastu*. 1. Svitavy: Code Creator, 2015. ISBN 978-80-88058-77-9.
- [93] STRONG, A. B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*. Second Edition. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 2008. ISBN 0-87263-854-5.

- [94] VEEJAYPLASTIC. What is the Difference between Injection Molding & Extrusion?. In: *Veejay Plastic* [online]. Burlington, 2020, May 11, 2020 [cit. 2022-12-04]. Dostupné z: <http://www.veejayplastic.com/blog/top-5-key-difference-between-extrusion-injection-molding/>
- [95] LENFELD, P. *Technologie vstřikování*. Svitavy: Code Creator, 2015. ISBN 978-80-88058-74-8.
- [96] YAKOUT, M., ELBESTAWI, M. *Additive Manufacturing of Composite Materials: An Overview*. Conference: 6th International Conference on Virtual Machining Process Technology. Montréal, Canada, 2017. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/316688880_Additive_Manufacturing_of_Composite_Materials_An_Overview
- [97] PARANDOUSH, P., LIN, D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. *Composite Structures* [online]. 2017, **182**, 36-53 [cit. 2023-02-06]. ISSN 02638223. Dostupné z: doi:10.1016/j.compstruct.2017.08.088
- [98] NICHOLAS, M. a et. al. *Static Liquid Interface to Reduce Support Structure Necessity in Top-Down Stereolithography*. 2021 International Solid Freeform Fabrication Symposium. Texas, 2021. Dostupné také z: <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/90813>
- [99] BIKAS, H., et al. Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2016, **83**(1-4), 389-405 [cit. 2023-02-06]. ISSN 0268-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-015-8176-2
- [100] SCHMIDLEITHNER, Ch., KALASKAR, D. M.. Stereolithography. *3D Printing* [online]. InTech, 2018, 2018-10-10 [cit. 2023-02-06]. ISBN 978-1-78923-965-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.78147
- [101] HUANG, J. QIN, WANG, J. A Review of Stereolithography: Processes and Systems. *Processes* [online]. 2020, **8**(9) [cit. 2023-02-06]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8091138
- [102] ZGURIS, Z. *FORMLABS WHITE PAPER: How Mechanical Properties of Stereolithography 3D Prints are Affected by UV Curing*. s.n.: Formlabs.

- [103] YARAGATTI, N., PATNAIK, A. A review on additive manufacturing of polymers composites. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, **44**, 4150-4157 [cit. 2023-02-06]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.10.490
- [104] ENG, H., et al. 3D Stereolithography of Polymer Composites Reinforced with Orientated Nanoclay. *Procedia Engineering* [online]. 2017, **216**, 1-7 [cit. 2023-02-06]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2018.02.080
- [105] FERRETTI, P., et al. Relationship between FDM 3D Printing Parameters Study: Parameter Optimization for Lower Defects. *Polymers* [online]. 2021, **13**(13) [cit. 2023-02-06]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13132190
- [106] POPESCU, D., et al. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing* [online]. 2018, **69**, 157-166 [cit. 2023-02-06]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2018.05.020
- [107] ALTUNTAŞ, E., et al. Porous scaffolds. *Nanobiomaterials Science, Development and Evaluation* [online]. Elsevier, 2017, 2017, 27-59 [cit. 2023-02-06]. ISBN 9780081009635. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100963-5.00003-3
- [108] GORDELIER, T., et al. Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review. *Rapid Prototyping Journal* [online]. 2019, **25**(6), 953-971 [cit. 2023-02-06]. ISSN 1355-2546. Dostupné z: doi:10.1108/RPJ-07-2018-0183
- [109] DUDEK, P. FDM 3D Printing Technology in Manufacturing Composite Elements. *Archives of Metallurgy and Materials* [online]. 2013, **58**(4), 1415-1418 [cit. 2023-02-06]. ISSN 1733-3490. Dostupné z: doi:10.2478/amm-2013-0186
- [110] WICKRAMASINGHE, S., T. DO, TRAN, P. FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers* [online]. 2020, **12**(7) [cit. 2023-02-06]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12071529
- [111] BROWN, T. D., et al. Direct Writing By Way of Melt Electrospinning. *Advanced Materials* [online]. 2011, **23**(47), 5651-5657 [cit. 2023-03-21]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201103482

- [112] RENEKER, D. H., et al. *Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts* [online]. Elsevier, 2007, 2007, 43-346 [cit. 2023-03-21]. *Advances in Applied Mechanics*. ISBN 9780120020577. Dostupné z: doi:10.1016/S0065-2156(07)41002-X
- [113] DALTON, P. D. Melt electrowriting with additive manufacturing principles. *Current Opinion in Biomedical Engineering* [online]. 2017, **2**, 49-57 [cit. 2023-03-21]. ISSN 24684511. Dostupné z: doi:10.1016/j.cobme.2017.05.007
- [114] FLORCZAK, S., et al. Melt electrowriting of electroactive poly(vinylidene difluoride) fibers. *Polymer International* [online]. 2019, **68**(4), 735-745 [cit. 2023-03-21]. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.5759
- [115] CHUNG, J. H., et al. Effect of Graphene Addition on Polycaprolactone Scaffolds Fabricated Using Melt-Electrowriting. *Polymers* [online]. 2022, **14**(2) [cit. 2023-03-21]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14020319
- [116] SUDESH, et al. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Superconductor Science and Technology* [online]. 2013, **26**(9) [cit. 2023-05-11]. ISSN 0953-2048. Dostupné z: doi:10.1088/0953-2048/26/9/095008
- [117] MRLÍK, M., et al. Graphene oxide reduction during surface-initiated atom transfer radical polymerization of glycidyl methacrylate: Controlling electro-responsive properties. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **283**, 717-720 [cit. 2023-05-11]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.08.013
- [118] NAJAFI, F., RAJABI, M. Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide–glycine nanocomposites. *International Nano Letters* [online]. 2015, **5**(4), 187-190 [cit. 2023-04-11]. ISSN 2008-9295. Dostupné z: doi:10.1007/s40089-015-0154-7
- [119] KUMAR, R., et al. *Study the thermal stability of functionalized graphene oxide* [online]. 2019, 040015- [cit. 2023-04-11]. Dostupné z: doi:10.1063/1.5122352
- [120] PARK, Jaehyeung, et al. Styrene-Based Elastomer Composites with Functionalized Graphene Oxide and Silica Nanofiber Fillers: Mechanical and Thermal Conductivity Properties. *Nanomaterials* [online]. 2020, **10**(9) [cit. 2022-11-25]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano10091682
- [121] SENGUPTA, Iman, et al. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research* [online]. 2018, **33**(23), 4113-4122 [cit. 2022-11-25]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2018.338

- [122] RIEGER, J. The glass transition temperature of polystyrene. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1996, **46**(3-4), 965-972 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0368-4466. Dostupné z: doi:10.1007/BF01983614
- [123] VALENTINI, L., LOPEZ-MANCHADO, M. A. Classification of rubbers and components for harsh environmental systems. *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons* [online]. Elsevier, 2020, 2020, 1-14 [cit. 2023-03-06]. ISBN 9780128161982. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816198-2.00001-3
- [124] KANG, Yang, et al. Fully Atomistic Molecular Dynamics Computation of Physico-Mechanical Properties of PB, PS, and SBS. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(8) [cit. 2023-03-06]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9081088
- [125] DIREKSILP, Ch., THREEPOP NATKUL, P. Performance Improvement of PS from Expanded Polystyrene Off-grade. *Energy Procedia* [online]. 2014, **56**, 135-141 [cit. 2023-04-06]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2014.07.141
- [126] OSICKA, J., et al. Controllably coated graphene oxide particles with enhanced compatibility with poly(ethylene-co-propylene) thermoplastic elastomer for excellent photo-mechanical actuation capability. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2020, **148** [cit. 2023-05-02]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104487
- [127] WATANABE, R., et al. Autonomic healing of thermoplastic elastomer composed of triblock copolymer. *Journal of Materials Science* [online]. 2017, **52**(2), 1214-1220 [cit. 2023-05-02]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-016-0419-1

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

GO	Grafen oxid
PS	Polystyren
PBMA	Polybutylmetakrylát
TPE	Termoplastické elastomery
VEM	Vulkanizovaný elastomerní materiál
TPU	Termoplastické polyuretany
TPAE	Amidové termoplastické elastomery
PEBA	Polyether block amide
EPDM	Ethylen-polypropylen-dienový kaučuk
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PTMO	Polytetramethylen oxid
PBT	Polybutylentereftalát
PTMG	Polybutylentereftalát - Poly(tetramethylen ether)glycol
SBS	Styren butadien styren
SIS	Styren izopren styren
SEBS	Styren-ethylen-butylen-styren
SEPS	Styren-ethylen-propylen-styren
FDM	Fused deposition modeling
SLA	Stereolitografie
MEW	Melt electrowriting
PCL	Polycaprolacton
BMA	Butylmetakrylát
PBD	Polybutadien
PMDETA	N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriaminu
EBiB	Ethyl-2-bromo-2-methylpropionát
GO _{PBMA}	Grafen oxid s navázaným polybutylmetakrylátem
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
TGA	Termogravimetrie
GO _I	Grafen oxid s navázaným iniciátorem
rGO	Redukovaný grafen oxid

DMA	Dynamická mechanická analýza
T	Teplota
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
H _{Tm}	Entalpie teploty tání
E′	Soufázový modul pro DMA
E″	Ztrátový modul pro DMA
G′	Soufázový modul pro reologická měření
G″	Ztrátový modul pro reologická měření
γ	Smyková deformace
η	Komplexní viskozita
ω	Úhlová frekvence
σ _{pt}	Napětí na mezi pevnosti v tahu
HF	Tepelný tok

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma struktury grafitu [10].	13
Obrázek 2: Schematické znázornění jednotěnné uhlíkové nanotrubic [19]	14
Obrázek 3: (A) schematické znázornění kulovitého fullerenu, (B) schematické znázornění hexagonálního fullerenu [19].....	15
Obrázek 4: Schéma struktury grafenu [16].	15
Obrázek 5: Schéma měření mechanických vlastností pomocí AFM [25].	16
Obrázek 6: Grafen oxid dle Lerf-Klinowski modelu [29]	17
Obrázek 7: Schéma syntéz grafen oxidu pomocí Brodieho, Staudenmaierovy či Hummersovy metody [34].....	18
Obrázek 8: Schematické znázornění možné modifikace za pomoci triethylaminu a následného navázání polybutylakrylátu na povrch grafen oxidu [36].....	19
Obrázek 9: Schematické znázornění vnitřní struktury termoplastických elastomerů [41] ..	20
Obrázek 10: Schematická znázornění kopolymerů, a) blokový kopolymer, b) statistická kopolymer, c) roubovaný kopolymer [42]	21
Obrázek 11: Schematické znázornění hvězdicového blokového kopolymeru [45].....	21
Obrázek 12: Schematické znázornění chemické struktury TPU s obchodním názvem „Elastollan“ [49]	22
Obrázek 13: strukturální vzorec termoplastického elastomeru na bázi polyether-esteru (PTB-PTMG) [65]	25
Obrázek 14: Schematická znázornění struktur, a) lineární styren butadien styrenu, b) styren izopren styrenu [71]	26
Obrázek 15: schematické znázornění struktury, a) lineárního SBS, b) radiálního SBS [70]	26
Obrázek 16: Železobetonová konstrukce, podélně umístěné ocelové tyče a na nich umístěný beton, příklad jednoho z nejstarších kompozitních materiálů [82].....	28
Obrázek 17: Rozdělení kompozitních materiálů [83].....	29
Obrázek 18: Schematické znázornění uspořádání vláken a jejich druhu, a) jednosměrná dlouhá vlákna, b) jednosměrná krátká vlákna, c) dvousměrné vyztužení (křížová tkanina, rohož), d) vícesměrné vyztužení, e) náhodná orientace dlouhých vláken, f) náhodná orientace krátkých vláken [81]	30
Obrázek 19: Schematické znázornění uspořádání vláken a jejich druhu v prostoru, a) jednosměrná dlouhá vlákna, b) dvousměrné vyztužení dlouhými vlákny, c) vícesměrné vyztužení dlouhými vlákny, d) náhodně orientovaná krátká vlákna	31
Obrázek 20: Příklad materiálu bez vláken a s vlákny [87]	31
Obrázek 21: Schéma vytlačovacího stroje [91]	33
Obrázek 22: Typy vytlačovacích hlav a orientace plniv díky nim vzniklé [93].....	33
Obrázek 23: Schematické znázornění procesu vstřikování [92].....	34
Obrázek 24: Schematické znázornění metody reakčního vstřikování [92]	35

Obrázek 25: Schematické znázornění metody SLA [95].....	36
Obrázek 26: Schématické znázornění metody FDM [106]	37
Obrázek 27: Schematické znázornění FDM tiskáren a) tiskárna bez zásahů do konstrukce b) tiskárna s koextruzní tiskovou hlavou c) tiskárna s duální tiskovou hlavou [110].....	38
Obrázek 28: Schematické znázornění postupu při modifikaci grafen oxidu [36]	42
Obrázek 29: Závislost absorpance na vlnočtu pro GO, GO s navázaným iniciátorem a GO s navázaným PBM.....	48
Obrázek 30: závislost intenzity na úhlu 2 theta pro: a) SBS+GO; b) SBS+GO _{PBMA}	49
Obrázek 31: Závislost tepelného toku na teplotě pro první ohřev: SBS a kompozitních materiálů SBS+GO; b) SBS a kompozitních materiálů SBS+GO _{PBMA}	49
Obrázek 32: Závislost hmotnosti v procentech na teplotě, pro grafen oxidové prášky	51
Obrázek 33: Závislost a) bezrozměrné hmotnosti; b) hmotnosti v procentech na teplotě pro vzorek SBS a kompozity SBS a GO	52
Obrázek 34: Závislost a) bezrozměrné hmotnosti; b) hmotnosti v procentech na teplotě pro vzorek SBS a kompozity SBS a GO _{PBMA}	53
Obrázek 35: Závislost hmotnosti na teplotě, Park et al. [120].....	54
Obrázek 36: Závislost, a) soufázového modulu na teplotě při, frekvenci 5 Hz; b) ztrátového úhlu na teplotě, při frekvenci 5 Hz, pro vzorky SBS a SBS+GO	55
Obrázek 37: Závislost, a) soufázového modulu na teplotě při, frekvenci 5 Hz; b) ztrátového úhlu na teplotě, při frekvenci 5 Hz pro vzorky SBS a SBS+GO _{PBMA}	55
Obrázek 38: závislosti napětí na mezi pevnosti v tahu na elongaci při přetržení, a) vzorky SBS+GO; b) vzorky SBS+GO _{PBMA}	57
Obrázek 39: Závislost soufázového a ztrátového modulu na úhlové frekvenci při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) 1 hm. %; b) 5 hm. %; c) 10 hm. %, plnění částic GO .	58
Obrázek 40: Závislost soufázového a ztrátového modulu na úhlové frekvenci při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) GO jako plnivem; b) GO _{PBMA} jako plnivem.....	59
Obrázek 41: Závislost komplexní viskozity na smykovém napětí při teplotě 180 °C, pro SBS a kompozity s: a) 1 hm. %; b) 5 hm. %; c) 10 hm. %, plnění částic GO	60
Obrázek 42: Závislost vodivosti na čase pro vzorky GO, GO _I a GO _{PBMA}	61
Obrázek 43: a) vzorek kompozitu SBS a GO před oddělením; b) tentýž vzorek po rozdělení; c) vzorek kompozitu SBS a GO po přiložení a 168 hodinách; d) vzorek čistého SBS, kde spojení proběhlo pouze ve spodní části vzorku	62

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Příslušné hodnoty jednotlivých složek při výrobě kompozitního materiálu	43
Tabulka 2: Teploty tání a entalpie pro teplotu tání z DSC	50
Tabulka 3: Nespálené zbytky materiálů pro měření	53
Tabulka 4: Průměry teplot skelného přechodu pro různý obsah GO plniva v matrici	56
Tabulka 5: Průměry teplot skelného přechodu pro různý obsah GO _{PBMA} plniva v matrici.	56
Tabulka 6: Průměrné hodnoty měřených veličin a jejich směrodatné odchylky vzešlé z tahové zkoušky.....	57
Tabulka 7: Hodnoty vzešlé z tahové zkoušky zacelených vzorků.....	62