

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

**BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY** 

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ S EXPANDOVANÝM GRAFITEM

ELECTRICAL BEHAVIOUR OF POLYMERIC COMPOSITES WITH EXPANDED GRAPHITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Bc. Michal Šimonek

Mgr. František Kučera, Ph.D.

**BRNO 2022** 



## Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1758/2021
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student:	Bc. Michal Šimonek
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce:	Mgr. František Kučera, Ph.D.

#### Název diplomové práce:

Elektrické vlastnosti polymerních kompozitů s expandovaným grafitem

#### Zadání diplomové práce:

Literární rešerše na téma příprava a vodivost kompozitů s EG Experimentální část: - příprava a charakterizace polymerních kompozitů na bázi polyethylenu +EG Shrnutí výsledků a závěr

#### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

---------

Bc. Michal Šimonek student

vedoucí práce

Mgr. František Kučera, Ph.D. doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu

Akademický rok: 2021/22

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc. děkan

## ABSTRAKT

Elektricky vodivé termoplastické kompozity z grafenových nanodestiček nebo prekurzorů grafenu jsou novými nadějnými funkčními materiály. Nanokompozity s grafenem byly připraveny zpracováním ve vsádkovém hnětači ze čtyř extruzních typů polyethylenu (PE) a expandovaného grafitu (EG). Možnosti zlepšení dispergace EG byly sledovány při zpracování kompozitu v přítomnosti různých kompatibilizátorů. Kompozity byly připraveny zpracováním v tavenině při 200 °C a 60 rpm po dobu 10 min. Měrná elektrická vodivost kompozitů byla stanovena měřením odporu nebo volt-ampérovou charakteristikou. Morfologie kompozitu byla sledována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. V závislosti na typu PE a struktuře kompatibilizátoru je možné dosáhnout různé morfologie a vodivosti kompozitu, což vede k souladu s modely teorie perkolačního prahu nebo náhodného shluku rezistorů Miller-Abrahamse. Významné redukce v perkolačním prahu bylo dosaženo v kompatibilizovaném vzorku ultra-nízkohustotního polyethylenu, kde perkolační práh nastal při 3,92 % obj.

#### ABSTRACT

Electrically conductive thermoplastic composites made from graphene nanoplatelets or graphene precursors are a promising branch of new functional materials. Graphene nanocomposites were prepared via processing in an internal mixer from four extrusion grade polyethylenes (PE) and expanded graphite (EG). As a method of possible improvement of EG dispersion, compounding in presence of various compatibilizers is examined. Melt compounding was performed for 10 min at 200 °C and 60 rpm. The electrical conductivity of compression-molded samples was determined from a current-voltage characteristic or direct resistance measurement. Composite morphology was characterized by scanning electron microscopy. Depending on the PE matrix and compatibilizer structure, different electrical conductivities and morphologies were observed, which corresponded in agreement with either percolation theory or the random-resistor network of Miller and Abrahams models. Substantial reduction of percolation threshold was achieved in compatibilized ultra-low density polyethylene where percolation occurred at 3,92 % vol.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Expandovaný grafit; polyethylen; elektricky vodivé nanokompozity; perkolační práh; měrná elektrická vodivost; model elektrické vodivosti

#### **KEYWORDS**

Expanded graphite; polyethylene; electrically conductive nanocomposites; percolation threshold; electrical conductivity; electrical conductivity model

ŠIMONEK, Michal. *Elektrické vlastnosti polymerních kompozitů s expandovaným grafitem*. Brno, 2022. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139235. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. 85 s. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph. D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph. D. za projevenou důvěru, vedení k zodpovědnosti a umožnění osobního růstu. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Hajzlerovi za stanovení měrného povrchu EG a poskytnutí kapalného dusíku pro přípravu lomových ploch. Mgr. Veronice Pavliňákové Ph. D. děkuji za skvělou spolupráci a vysoce kvalitní SEM snímky. Mé díky si rovněž zaslouží prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc. za komfortní a expresní měření volt-ampérových charakteristik a odporu. Děkuji za podporu výzkumu z projektu Výzkum a vývoj vysoce odolných hybridních laminátů CZ.01.1.02/0.0/0.0/20\_321/0024291, čehož si nesmírně vážím. Na závěr bych chtěl vyjádřit hlubokou vděčnost mé rodině, jež mě bezmezně podporovala po celou délku studia.

## OBSAH

Ú	VOD	)	
1	Т	'EORE'	FICKÁ ČÁST
	1.1	Eleł	xtrické vlastnosti polymerních materiálů9
	1.2	Mož	nosti úpravy elektrických vlastností polymerních materiálů
	1	.2.1	Snížení povrchového odporu pomocí aditiv15
	1	.2.2	Zvýšení objemové vodivosti elektricky vodivou přísadou17
	1.3	Eleł	tricky vodivé příměsi do termoplastických polymerních materiálů
	1	.3.1	Příměsi na bázi kovových částic18
	1	.3.2	Příměsi na bázi uhlíku
	1.4	Тео	rie perkolačního prahu24
	1.5	Kon	npozitní materiály polyethylenu s expandovaným grafitem
	1.5.1 Možnosti kompatibilizace v kompozitech polyethylenu s expandovaným grafitem		
	1 s	.5.2 expan	Vliv zpracovatelské technologie na vlastnosti kompozitů polyethylenu dovaným grafitem
	1.6 s ex	Shri xpando	nutí perspektivních směrů v produkci kompozitů polyethylenu vaným grafitem
2	С	ÍL PRÁ	CE
3	Ε	XPERI	MENTÁLNÍ ČÁST
	3.1	Pou	žité materiály a chemikálie34
	3.2	Pou	žité přístroje
	3.3	Met	ody příprav vzorků
	3 h	3.3.1 Inětači	Zpracování kompozitu polyethylen-expandovaný grafit ve vsádkovém
	3 h	3.3.2 Inětači	Zpracování kompozitu polyethylen-expandovaný grafit ve vsádkovém v přítomnosti kompatibilizátoru
	3	.3.3	Lisování zkušebních těles
	3	.3.4	Dispergace expandovaného grafitu na nanodestičky
	3.4	Met	ody analýzy vzorků
	3	.4.1	Základní charakterizace expandovaného grafitu
	3 E	3.4.2 Emmett	Analýza měrného povrchu expandovaného grafitu adsorpcí dle Brunauer- -Teller (BET) izotermy
	3	.4.3	Pyknometrické stanovení hustoty40

	3.4.4 spektro	Strukturní charakterizace kompatibilizátoru pomocí infračervené ometrie (FT-IR)
	3.4.5 a vidite	Kvantifikace množství grafenu v disperzi spektrofotometrií v ultrafialové lné části spektra (UV-VIS)
	3.4.6	Reologická charakterizace měřením objemového indexu toku (MVR) 42
	3.4.7	Charakterizace morfologie rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM) 43
	3.4.8	Stanovení konduktivity měřením volt-ampérové charakteristiky
	3.4.9	Stanovení konduktivity pomocí mikroohmmetru
4	VÝSLEI	DKY A DISKUZE
Z	4.1 Hoo	dnocení expandovaného grafitu jako plniva do polymerních kompozitů 45
	4.1.1	Srovnání expandovaného grafitu z hlediska základních vlastností
	4.1.2 polyeth	Výběr formy expandovaného grafitu pro dávkování při přípravě kompozitu ylen-expandovaný grafit
2 S	4.2 Záv struktuře	islost elektrických vlastností kompozitu polyethylen-expandovaný grafit na polyethylenu
2 I	4.3 Vliv polyethyl	v kompatibilizátoru na elektrické vlastnosti a morfologii kompozitu en-expandovaný grafit
	4.3.1	Charakterizace vybraných kompatibilizátorů55
	4.3.2 s expan	Elektrické vlastnosti kompatibilizovaných kompozitů polyethylenu dovaným grafitem
	4.3.3	Morfologie kompatibilizovaných kompozitů polyethylen-expandovaný grafit 
	4.3.4	Evaluace sledovaných možností kompatibilizace
5	ZÁVĚR	
6	SEZNA	M ZDROJŮ
7	SEZNAI	M POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

## ÚVOD

Polymerní materiály jsou v mnoha případech používány v elektroprůmyslu jako primární izolanty, nosiče mechanických vlastností nebo mohou být díky možnosti úpravy elektrických vlastností elektricky funkčním prvkem [1].

Elektrické vlastnosti lze upravit pro méně náročné aplikace přídavkem aditiv. Mnohem všestrannějším, ale náročnějším přístupem je příprava kompozitů s elektricky vodivou výztuží. Nejpoužívanější jsou výztuže na bázi uhlíku. Zvláštní pozornost si následně zaslouží nanočástice z uhlíku, jako jsou tradičně používané saze, uhlíkové nanotrubice a velmi perspektivní grafen. Atraktivita nanočástic spočívá v dosažení stejného efektu jako v tradičním kompozitu s výztuží z mikročástic za řádově nižší koncentrace elektricky vodivých částic. Perspektivnost grafenu zvyšuje rovněž možnost produkce grafenu z velmi levných prekurzorů, jimiž jsou redukovaný oxid grafitu a expandovaný grafit.

Pro praktické využití je nejperspektivnější příprava elektricky vodivých kompozitů zpracováním v tavenině. Při zpracování v tavenině je mnohdy problémem dosáhnout požadovaných elektrických vlastností za zachování zpracovatelnosti a mechanických vlastností.

Předložená diplomová práce se zaměřuje na možnosti produkce antistatických až elektricky vodivých nanokompozitů zpracováním polyethylenu v tavenině s přídavkem expandovaného grafitu jako prekurzoru pro grafen. Přínosem bude srovnání možnosti produkce elektricky vodivých nanokompozitů z různých extruzních typů polyethylenu v přítomnosti strukturně odlišných kompatibilizátorů a následná konfrontace výsledků s morfologií a matematickými modely popisujícími elektrickou vodivost kompozitů. Výstupů práce bude možné využít ve výzkumu a vývoji antistatických povrchů v elektrotechnickém průmyslu nebo materiálů stínících rušivé elektromagnetické záření.

#### 1 TEORETICKÁ ČÁST

#### 1.1 Elektrické vlastnosti polymerních materiálů

Většina polymerních materiálů se z hlediska elektrických vlastností běžně řadí mezi nevodiče čili dielektrika. Elektrické vlastnosti polymerních materiálů často významně závisí na reálných podmínkách, mezi něž náleží proměnná teplota, vlhkost, přítomnost nečistot, působení mechanického napětí na materiál a velikost či časový průběh elektrického napětí. Jako ilustrativní příklad podmínek, při nichž musí v reálných aplikacích polymerní materiály splňovat elektrickou funkci mohou patřit rozmezí teplot -260–300 °C; napětí 10<sup>-3</sup>–10<sup>6</sup> V a frekvence střídavého proudu až 100 GHz [1; 2].

Pokud na materiál působí elektrické napětí, v materiálu teče elektrický proud. Vztah mezi napětím *U*, proudem *I* popisuje v případě stejnosměrného proudu (DC) (1) Ohmův zákon, kde konstantou úměrnosti je odpor tělesa *R*, jímž proud prochází [1; 3].

$$U = R \cdot I \tag{1}$$

Platnost Ohmova zákona je omezena pouze na vodiče prvního druhu, tj. vodiče s odporem nezávislým na procházejícím proudu. V případě střídavého proudu (AC) platí pro nízké frekvence, kde je časová změna napětí a proudu dostatečně malá. Ohmův zákon se pro časově proměnné napětí U a proud I stává platným pouze pro amplitudy napětí  $U_0$  a proudu  $I_0$  (2) [3].

$$U_0 = R \cdot I_0 \tag{2}$$

Uvedené omezení je potvrzeno teorií impedance pro případ, kdy je ztrátový úhel blízký nulové hodnotě. Pro korektní popis chování reálného systému s nenulovým ztrátovým úhlem při průchodu AC je po zavedení transformace průběhu napětí a proudu do polárních souřadnic "komplexní odpor" reprezentován veličinou impedance *Z*[3].

$$U = Z \cdot I \tag{3}$$

V obecně platném tvaru Ohmova zákona je ohmický odpor nahrazen absolutní hodnotou impedance a časově proměnné hodnoty napětí a proudu amplitudami [3].

$$U_0 = |Z| \cdot I_0 \tag{4}$$

V případě nevodiče za působícího napětí prochází nevodičem minimální elektrický proud a dochází k disipaci velmi malého množství energie. V ideálním dielektriku je proud posunut od napětí o fázový úhel  $\theta = 90^{\circ}$ . Pro reálné dielektrikum nabývá fázový úhel nižších hodnot, přičemž doplněk do 90° udává hodnotou ztrátového úhlu  $\delta$ , nesoucím informaci o neidealitě dielektrika a velikosti ztrátové tangenty [1]. Průběh napětí a proudu v reálném dielektriku vystaveném časově proměnnému napětí, kde proudí AC, vhodně reprezentuje obr. 1.



**Obr. 1** Závislost proudu *I* na napětí *U* v čase opožděného o fázový úhel  $\theta$ , kde ztrátový úhel  $\delta$  udává doplněk do 90° k fázovému úhlu [1; 3]

Dielektrické vlastnosti, z nichž jsou pro polymerní materiály nejdůležitější ztrátová tangenta a relativní permitivita, jsou hůře experimentálně stanovitelné než vodivost při DC, ale jsou zdrojem důležitých teoretických i praktických informací o chování materiálu v elektrickém poli [1].

Charakter polymerního materiálu jako nevodiče se často vyjadřuje relativní permitivitou  $\varepsilon_r$ , dříve nazývanou dielektrická konstanta, přičemž se jedná o reálnou část permitivity. Hodnota  $\varepsilon_r$  závisí (5) na permitivitě vakua  $\varepsilon_0$  a permitivitě materiálu  $\varepsilon$ . Relativní permitivita vyjadřuje, o jaký násobek se zeslabí elektrické pole na druhé straně materiálu oproti rozměrově ekvivalentnímu prostoru vyplněným vakuem [1; 2] a souvisí s polarizovatelností [4; 5].

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{5}$$

Jako dielektrikum má běžný polymerní materiál nízkou hodnotu ztrátové tangenty, který udává míru energie, která se přemění na teplo vlivem oscilace dipólů mimo fázi za vysokých frekvencí střídavého napětí. Podle rovnice (6) je ztrátová tangenta závislá na poměru dielektrického ztrátového faktoru  $\varepsilon_r''$  a relativní permitivity  $\varepsilon_r'$  ztrátový úhel  $\delta$ , doplněk do 90° k fázovému úhlu popisujícímu posun mezi vkládaným napětím a proudovou odezvou. Materiály s vysokou hodnotou  $tan\delta$  snadno absorbují energii a následně energii disipují ve formě tepla [1].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \tag{6}$$

Pevnost dielektrika udává gradient napětí, při němž dojde k průrazu. Při průrazu napětí působící na dielektrikum způsobí významnou změnu v elektrickém proudu a dojde k fyzickému porušení materiálu. Při vlastním průrazu definovaném pro ideální neporušené pevné látky nejspíše dochází ke zvýšení pohybu elektronů v materiálu, kterým působící pole dodává více energie, než je disipováno. Při vlastním průrazu materiál dosahuje nevyšší hodnoty pevnosti dielektrika. Reálný materiál obsahuje

fyzikální defekty jako trhliny, dutiny, kontaminanty, jež společně s mechanickým napětím a dalšími nehomogenitami snižují skutečnou pevnost dielektrika. Dalším, reálným typem průrazu, je průraz výbojem. Podle typu výboje se jedná o rychlý průraz způsobený ionizací indukovaným výbojem na povrchu, pomalý průraz zapříčiněný koronovým výbojem v dutinách a trhlinách, nebo elektrickým "stromováním," pojmenovaným podle vzniku stromovité sítě dendritických vodivých cest v materiálu. Zvláště u polymerních materiálů ztrátová tangenta roste s teplotou, což může způsobit zpětnovazební smyčku, kde tepelné ztráty zvyšují teplotu, s níž roste ztrátová tangenta a míra disipace energie ve formě tepla. Pokud není materiál ochlazován, dojde k přehřátí a k tepelnému průrazu. Tepelný průraz významně závisí na geometrii prvku, zvláště na tloušťce, tepelné vodivosti a kapacitě, působícím napětí, okolní teplotě, odolnosti polymerního materiálu vůči degradaci a rozměrovým změnám s rostoucí teplotou [1].

Hodnoty odporu *R* nebo odpovídající reciproké hodnoty konduktance *G* polymerního materiálu se sledují v návaznosti na elektrickou funkci prvku [1]. Ke srovnání různých materiálů se používá veličin vztažených na jednotkový rozměr, objemové rezistivity  $\rho$ , nebo reciproké hodnotě konduktivity  $\sigma$  [1; 6]. Experimentálně závisí konduktivita s rezistivitou na (7) měřeném odporu, ploše vodiče *S* a délce vodiče *I*. Obecně je konduktivita a rezistivita definována (8) vektorem elektrického pole  $\vec{E}$  a vektorem proudové hustoty  $\vec{J}$  [6].

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{S}}{l} = \frac{S}{G \cdot l} \tag{7}$$

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{\vec{E}}{\vec{J}}$$
(8)

V závislosti na okolních podmínkách se u většiny polymerních materiálů hodnoty rezistivity příliš nemění, ale relativní permitivita a ztrátová tangenta jsou funkcemi frekvence AC. Všechny elektrické a dielektrické vlastnosti polymerního materiálu významně ovlivňuje přítomnost nečistot, zejména vody [1; 2]. Nepolární a polární sklené nebo vysoce krystalické polymery jsou dielektriky s nízkou hodnotou  $\varepsilon_r$  a nízkými elektrickými ztrátami v téměř celém rozsahu frekvencí AC  $10^{-6}-10^{12}$  Hz [1; 2]. Pokud jsou ve struktuře polymerního materiálu přítomny funkční skupiny s polárními skupinami a polymer se nachází v kapalném nebo kaučukovitě-elastickém stavu nad bodem skleného přechodu, tak se  $\varepsilon_r$  a *tanõ* stávají závislými na frekvenci [1; 2].

Příčinou závislosti ztrátové tangenty a relativní permitivity na frekvenci je polarizace. Nejvyšší vliv má příspěvek elektronové a iontové polarizace [1; 2]. Polarizace je výsledek interakce dielektrika s vnějším polem, kdy vzniká v materiálu dipól. Vektor polarizace materiálu  $\vec{P}$  je dán (9) součinem počtu dipólů N v jednotce objemu a elementárním dipólem pole  $\vec{p}$  nebo je obecně dán hustotou dipólového momentu  $p_i$  [1].

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} = \frac{\sum p_i}{dV}$$
(9)

Elementární dipóly v materiálu vznikají působením lokálního elektrického pole  $\vec{E}_{loc}$ , přičemž mimo vektor lokálního elektrického pole závisí (10) rovněž na polarizovatelnosti  $\alpha$ [2].

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{loc} \tag{10}$$

Polarizovatelnost nese informaci o vztahu mezi elektrickým momentem dipólu a intenzitou vnějšího pole působícího na dipól. Polarizovatelnost je superpozicí čtyř typů polarizace, tj. elektronové, iontové, orientační a mezifázové polarizace [4].

Elektronová polarizace vzniká jako důsledek působení pole na atomy, kdy dojde k posunu elektronového obalu vůči jádru atomu. Dipól indukovaný elektronovou polarizací vzniká při vysokých frekvencích elektrického pole odpovídajících 10<sup>14</sup>–10<sup>16</sup> Hz, frekvencím blízkým ultrafialovému záření z elektromagnetického spektra. Protože k indukci dipólu dochází za vysoké frekvence, nemá časovou závislost [2; 4].

Při působení elektrického pole na materiál obsahující dva různé typy atomů vzniká iontová polarizace posunem vazebných elektronů ve směru k elektronegativnějšímu atomu nebo iontů vůči ostatním atomům či iontům v poli. K iontové polarizaci dochází při frekvencích pole 10<sup>11</sup>–10<sup>13</sup> Hz, tj. frekvencích odpovídajících infračervenému záření elektromagnetického spektra. Iontová polarizace se velmi významně projevuje v materiálech obsahujících ionty [4].

Orientační polarizace se vyskytuje pouze u molekul s vlastním dipólovým momentem. Trvalé dipóly se z původní náhodné orientace působením pole orientují v souhlasném směru, proti čemuž působí kmity molekul způsobené tepelným pohybem. K orientační polarizaci dochází při frekvenci  $3 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^{11}$  Hz odpovídající mikrovlnnému záření. Pro změnu orientace potřebuje molekula v kondenzovaném stavu překonat energetickou bariéru, z toho důvodu má orientační polarizace vůči iontové polarizaci významnou setrvačnost [1; 2; 4].

K mezifázové polarizaci dochází v materiálech obsahujících nosiče náboje, jež mohou migrovat při působení vnějšího elektrického pole. K mezifázové polarizaci dochází při frekvencích pole nižších než 10<sup>9</sup> Hz, což odpovídá frekvencím radiového záření. Pokud dojde k mezifázové polarizaci, vzroste kapacitance materiálu [4].



**Obr. 2** Závislost realtivní permitivity  $\varepsilon_r$  a ztrátového faktoru  $\varepsilon_r$  na logaritmu frekvence elektrického pole a typické rozmezí frekvencí pro různé mechanismy polarizace

Z hlediska kvantifikace míry polarizace a její závislosti na frekvenci pole je vhodné sledovat průběh relativní permitivity a ztrátového faktoru zobrazeného na obr. 2. S rostoucí frekvencí elektrického pole dochází při určitých frekvencích ke změnám v hodnotách relativní permitivity. Změna v relativní permitivitě souvisí se změnou polarizovatelnosti materiálu a souvisejícím příspěvkům dílčích mechanismů polarizace.

Sterické bránění působící na molekuly látek v kondenzovaném stavu omezuje volnou rotaci, což společně s působením tepelných fluktuací na pohyb elektronů způsobí, že rezonanční spektra látek v kondenzovaném stavu obsahují široké píky popisující průměrné elektronické a vibrační stavy molekul, nikoliv individuální stavy. Proto je nutné pro modelovou reprezentaci dielektrických vlastností polymerního materiálu použít obvod rezistor-kondenzátor v paralelním uspořádání poskytující odezvu ve tvaru sinusoidy [4]. Při charakterizaci chování materiálu z více komponent při průchodu AC je vhodnější místo trigonometrického popisu použít matematického popisu využívajícího komplexní exponenciální funkce (11), kde A je admitance s amplitudou Ao a i je imaginární jednotka [3; 4].

$$A = A_0 \cdot e^{i\theta} = A_0 \cdot (\cos\theta + i \cdot \sin\theta)$$
(11)

Pokud uvažujeme pravoúhlý trojúhelník s odvěsnami *a* a *b* svírající úhel  $\theta$ , kde  $A_{\theta}$  reprezentuje přeponu, pak platí(12) a (13) [4].

$$A_0 = \sqrt{a^2 + b^2}$$
 (12)

$$\tan \theta = \frac{b}{a}, \sin \theta = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \cos \theta = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$
 (13)

Pokud provedeme substituci (12) a (13) do (11), pak dostáváme tvar (14) [4]:

$$A = a + i \cdot b \tag{14}$$

Za předpokladu sinusového průběhu zdrojového napětí s úhlovou frekvencí  $\omega$  a proudovou odezvou opožděnou o fázový úhel  $\theta$  jsou veličiny napětí *V* a proudu *I* o amplitudách *V*<sub>0</sub>, respektive *I*<sub>0</sub> reprezentovány rovnicemi (15) a (16) [3; 4].

$$V = V_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} = V_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)$$
(15)

$$I = I_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t - \theta)} = I_0 \cdot \cos(\omega \cdot t - \theta)$$
(16)

Pak lze impedanci *Z* uvažovaného obvodu pro materiál o více komponentech reprezentovaný rezistorem a kondenzátorem v paralelním uspořádání vystihnout komplexním tvarem (17), kde *Z*'je reálná část impedance odpovídající rezistanci *R* a *Z*"je imaginární část impedance také označovaná jako reaktance *X*(18) [4; 7].

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} \cdot e^{-i\cdot\theta} = \frac{V_0}{I_0} \cdot \frac{1}{\cos\theta + i\cdot\sin\theta} = \frac{V_0}{I_0} \cdot (\cos\theta - i\cdot\sin\theta) = Z' - i\cdot Z''$$
(17)

$$Z' = R = |Z| \cdot \cos I ; Z'' = X = |Z| \cdot \sin I$$
(18)

Základní vlastností dielektrik je komplexní permitivita  $\varepsilon_r^*$  (19) složená z reálné části, relativní permitivity  $\varepsilon_r$  související s polarizovatelností materiálu, a imaginární části  $\varepsilon_r$  nazývané dielektrický ztrátový faktor, jež souvisí s tepelnou ztrátou energie v obvodu [4].

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i \cdot \varepsilon_r'' \tag{19}$$

V uvažovaném obvodu rezistor-kondenzátor v paralelním uspořádání je proud  $I_c$  nabíjející kondenzátor závislý (20) na napětí vloženém na systém V, permitivitě vakua  $\varepsilon_0$ , relativní permitivitě  $\varepsilon_r$  a úhlové frekvenci AC  $\omega$ . Uvažovaný proud nabíjející obvod rovněž souvisí s konduktancí celého obvodu G [4].

$$I_c = i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot V = i \cdot \omega \cdot G \cdot V$$
<sup>(20)</sup>

Pokud se z rovnice (19) dosadí do rovnice (20), můžeme celkový proud v obvodu /zapsat podle (21):

$$I = (\omega \cdot \varepsilon'_r + i \cdot \omega \cdot \varepsilon''_r) \cdot \varepsilon_0 \cdot V$$
(21)

Admitance celého obvodu *A* je tak pospána vztahem (22):

$$A = \frac{I}{V} = \omega \cdot \varepsilon'_r \cdot \varepsilon_0 + i \cdot \omega \cdot \varepsilon''_r \cdot \varepsilon_0$$
(22)

Přičemž admitance má význam reciproké hodnoty impedance, takže platí (23):

$$A = \frac{1}{Z' - i \cdot Z''} = \frac{Z' + i \cdot Z''}{Z'^2 + Z''^2}$$
(23)

Následně lze z experimentálně stanovených veličin reálné části impedance Z', fázového úhlu  $\delta$  a úhlové frekvence  $\omega$  stanovit hodnoty relativní permitivity(24) a dielektrického ztrátového faktoru(25) [4].

$$\varepsilon_r' = \frac{Z''}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)}$$
(24)

$$\varepsilon_{r}^{\prime\prime} = \frac{Z^{\prime}}{\omega \cdot \varepsilon_{0} \cdot (Z^{\prime 2} + Z^{\prime\prime 2})}$$
(25)

#### 1.2 Možnosti úpravy elektrických vlastností polymerních materiálů

V praxi je často nutné přistoupit k tailoringu elektrických vlastností polymerního materiálu pro každou konkrétní aplikaci. Polymerní materiály a vícesložkové materiály s polymerní matricí se často chovají významně komplexně za různých podmínek, proto je nutné přizpůsobit vlastnosti materiálu reálným podmínkám při aplikaci [1].

Pro demonstrativní účely i možnost srovnání s výstupy experimentální části (viz kapitola 4) jsou následně diskutovány různé přístupy k úpravě měrné elektrické vodivosti a povrchového odporu polymerních materiálů.

#### 1.2.1 Snížení povrchového odporu pomocí aditiv

Nároky kladené na polymerní materiály z hlediska povrchového odporu souvisejí s vysokým měrným odporem a akumulací statické elektřiny na povrchu. Technický díl s nabitým povrchem snadno přitahuje prachové částice, nebo může způsobit výboj, jež vznítí rozvířený prach nebo hořlavé páry v okolí [8].

Veličinu povrchového odporu zavádíme v případě, že můžeme předpokládat vedení elektrického proudu pouze v tenké vrstvě na povrchu [6; 8]. Povrchový odpor má pak význam odporu mezi protilehlými stranami čtverce a vyjadřuje se v jednotkách ohm,  $\Omega$ , a nezávisí na velikosti čtverce. Zápis povrchového odporu v jednotkách ohm na čtverec,  $\Omega \cdot \Box^{-1}$ , má stejný význam jako zápis v ohmech, přičemž zahrnutí bezrozměrného čtverce je považováno za nadbytečné a bezdůvodné [6].

Pro zabránění akumulace statické elektřiny jsou často polymerní materiály aditivovány [6]. Aditivace může probíhat dávkováním aditiva při zpracování nebo přídavkem masterbatchí [8]. Při a po zpracování následně antistatické aditivum migruje k povrchu prvku, kde vzniká přitahováním vlhkosti slabě elektricky vodivá vrstva, čímž povrchový odpor klesne na požadovanou hodnotu v rozmezí  $10^9$  až  $10^{10} \Omega$  [8; 9]. V závislosti na typu aditiva, polymerním materiálu a podmínkách skladování a zpracování se optimálních vlastností dosahuje po migraci aditiva trvající dny až několik týdnů. Pro různé polymerní materiály je nutné použít odlišná aditiva, jelikož k migraci k povrchu dojde pouze v případě, že je polymerní materiál s antistatickým aditivem dostatečně nekompatibilní [8; 9]. Mimo jiné jsou antistatická aditiva náchylná na vymývání vodou [8].

V mnoha případech mají běžná aditiva více funkcí, např. některé lubrikanty se mohou chovat jako antistatická činidla, jelikož mimo jiné snižují tření. [8] Chemická struktura některých antistatických činidel je podobná lubrikantům. Antistatická aditiva jsou často založena na bázi alkoxyesterů vyšších mastných alkylaminů, amonných solí s dlouhým alkylovým řetězcem a alkylesterů kyseliny fosforité a sulfonové [9].

Netradičním přístupem k řešení příliš vysokého povrchového odporu je reaktivní modifikace [10] nebo kopolymerace [11]. Povrchový odpor polypropylenu roubovaného maleinanhydridem lze snížit až o pět řádů, pokud se využije reakce mezi anhydridovou skupinou a aminoskupinou vysokomolekulárních kopolymerů poly(ethylenglykolu) s poly(propylenglykolem) [10]. V obdobném trendu se u polyamidů vznikem blokových kopolymerů s poly(ethylenglykolem) terminovaným aminoskupinami může dosáhnout až o čtyři a půl řádu nižšího povrchového odporu oproti referenci z homopolymeru [11].

Mezi nejjednodušší metody stanovení povrchového odporu náleží měření za využití soustředných kruhových elektrod. Povrchový odpor  $\rho_s$  je závislý (26) na měřeném odporu *R* a poloměrech kruhů vnitřní  $r_1$  a vnější elektrody  $r_2$ .

$$\rho_s = 2 \cdot \pi \cdot \mathbf{R} \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \tag{26}$$

Další metodou stanovení povrchové rezistivity jsou dvou- a čtyřbodové metody. Při využití dvoubodové metody jsou na materiál v definované vzdálenosti d přiloženy měřící hroty o poloměru r a odečítá se odpor R na ohmmetru. Z odečtených hodnot lze poté vypočítat povrchový odpor  $\rho_s$  podle (27) [6].

$$\rho_s = \frac{R}{\pi} \cdot \frac{1}{\cosh^{-1}\left(\frac{d}{2 \cdot r}\right)}$$
(27)

Čtyřbodové či Kelvinovo měření povrchového odporu je založeno na přikládání série čtyř měřících hrotů ve stejné vzdálenosti *d* od sebe, např. podle schématu na obr. 3.



Obr. 3 Schematické zobrazení geometrického uspořádání pro Kelvinovo měření

Přes hroty na okraji je přiveden na vzorek definovaný proud *I* a mezi prostředními měřícími hroty je měřen pokles napětí  $\Delta V$ . Pro tenkou povrchovou vrstvu je odvozena rovnice ve tvaru (28) [6].

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \tag{28}$$

Mezi problémy s měřením povrchového odporu se soustřednými kruhovými elektrodami a dvoubodovou metodou se řadí zejména špatný kontakt s měřeným materiálem. Čtyřbodová metoda je méně náchylná na odpor kontaktů a nezahrnuje chybu způsobenou vnitřním odporem drátů vedoucích k voltmetru. Pro jiné, než velmi tenké vrstvy je rovnice (28) neplatná a zavádějí se různé korekce na základě geometrických faktorů [6; 12].

#### 1.2.2 Zvýšení objemové vodivosti elektricky vodivou přísadou

Pokud není přípustné, aby došlo ke změně vodivosti materiálu úbytkem aditiva těkáním, extrakcí, vykvétáním, nebo je od polymerního materiálu vyžadována zvýšená objemová vodivost, musí se přistoupit k přídavku elektricky vodivé výztuže nebo plniva. Měrná elektrická vodivost polymerního materiálu obsahujícího elektricky vodivou přísadu ve formě částic nebo vláken velmi významně závisí na objemovém zlomku přísady. Signifikantního nárůstu v měrné vodivosti se dosáhne po překročení perkolačního prahu, objemového zlomku, kdy z elektricky vodivé příměsi v materiálu vznikne spojitá trojrozměrná síť [13].

Měrná objemová vodivost se mezi materiály nejčastěji srovnává v jednotkách S · cm<sup>-1</sup>, nebo jako převrácená hodnota, rezistivita, v jednotkách  $\Omega$  · cm. Je zásadní si uvědomit, že první mocnina rozměrové části jednotky rezistivity nebo konduktivity může chybně evokovat význam o závislosti konduktivity nebo rezistivity na měřeném odporu a na délce vodiče mezi kontakty měřícího přístroje. Protože elektrický proud ve vzorku vede skrze plochu po délce, je nutné pracovat při výpočtu konduktivity nebo rezistivity s jednou z forem vztahu (7) uvedeného v kapitole 1.1.

Z hlediska měrné elektrické vodivosti tradičně dělíme polymerní materiály na nevodivé, antistatické a vodivé. Nevodivé polymery dosahují maximální měrné elektrické vodivostí okolo hodnoty  $10^{-9}$  S · cm<sup>-1</sup>. Vyšších hodnot vodivosti dosahují antistatické polymerní materiály, dokud nedosahují vodivosti nad  $10^{-3}$  S · cm<sup>-1</sup>, následně jsou považovány za elektricky vodivé [6].

Na rozdíl od přístupu využívajícího aditiva je použití elektricky vodivých přísad mnohem flexibilnější z hlediska možných aplikací. Mezi hlavní perspektivní využití se řadí trvalá ochrana před výboji statické elektřiny a možnost ochrany elektronických součástek stíněním elektromagnetického záření. Pokud jsou elektricky vodivou přísadou částice na bázi grafitu, lze značně ovlivnit bariérové vlastnosti, kdy lze snížit propustnost pro kyslík až desetkrát. Mimo jiné kompozity s elektricky vodivou výztuží často vykazují sníženou hořlavost [13].

Metody stanovení rezistivity nebo konduktivity mohou být v naprosté většině případů redukovány k přivedení dobrého kontaktu na opačné strany vzorku a následnému odečtení procházejícího proudu a napětí mezi kontakty se vzorkem. Ve významné části možných metod stanovení je použitelnost metody závislá na přesnosti a měřícím rozsahu dostupných měřících přístrojů. Pro metody měření za vysokého napětí je často nutné použít uspořádání s ochrannou elektrodou na jednom z povrchů, aby se zabránilo úniku proudu [6].

## 1.3 Elektricky vodivé příměsi do termoplastických polymerních materiálů

Nejdéle se měrná elektrická vodivost termoplastů a pryží zvyšuje přídavkem speciálních typů sazí. Zejména v posledních dvou dekádách se do popředí dostaly další formy uhlíku [2; 13; 14; 15; 16] a jiné speciálně připravené elektricky vodivé částice na bázi kovů [8].

#### 1.3.1 Příměsi na bázi kovových částic

V minulosti bylo ke zvýšení konduktivity využito mnoho různých typů částic, kde elektricky vodivou funkci plní kov nebo kovová vrstva na jiném substrátu. Mezi vodivé kovové částice používané do termoplastů se řadí povrchově upravené hliníkové částice, ocelová mikrovlákna, stříbrem potažená skleněná vlákna a mikrokuličky [8].

Panda et. al. připravili kompozity z poly(vinylidenfluoridu) lisováním za studena a za 200 °C s různými přídavky mikro- a nanočástic niklu, částečně oxidovaných nanočástic niklu, nebo kvazikrystalických nanočástic připravených mechanickým legováním hliníku mědí a železem. Perkolační práh byl překročen až za velmi vysokých plnění nad 20 % obj. vyjma mletých nanočástic niklu, s nimiž měl překročit perkolační práh kompozit s obsahem nanočástic nad 7 % objemu [17].

Perkolační práh pro nanokompozity z izotaktického polypropylenu s 10 % hm. vosku připravené ve vsádkovém hnětači nastává okolo 4 % hm nanočástic stříbra. Maximální měrné elektrické vodivosti 10<sup>-8</sup> S · cm<sup>-1</sup> bylo dosaženo při inkorporaci 8 % hm. nanočástic. Přídavek vosku oproti samotné polypropylenové matrici významně ovlivnil distribuci a elektrické vlastnosti, jelikož se stříbrné nanočástice preferovaně koncentrovaly do vosku [18].

Z hlediska nižší míry opotřebení tradičních zpracovatelských zařízení abrazí a nižší hustoty jsou stále mnohem atraktivnější příměsi na bázi uhlíku, zvlášť, pokud vezmeme v potaz nanokompozity s grafenem [13; 14; 15] a nepříliš pozitivní výsledky některých publikací [17; 18].

#### 1.3.2 Příměsi na bázi uhlíku

Přídavkem různých forem uhlíku do polymerních materiálů lze ovlivnit nejen elektrické vlastnosti, ale také tuhost, pevnost, propustnost pro plyny a tepelnou vodivost [19]. Tradičně se používají grafit, uhlíková vlákna a saze. Z nanoplniv se nejčastěji používají partikulární saze [13], uhlíkové jednostěnné (SWCNT) nebo mnohostěnné uhlíkové nanotrubice (MWCNT) [13; 20], grafenové nanodestičky a grafen [13; 14; 15].

Uhlíková vlákna jsou připravována pyrolýzou dehtu, či vláken z poly(akrylonitrilu) [21], nebo depozicí z plynné fáze [22]. Uhlíková vlákna připravována depozicí z plynné fáze se vyznačují vyšším aspektním poměrem, což vede k překročení perkolačního prahu při mnohem nižší koncentraci než v případě kratších uhlíkových vláken připravených pyrolýzou akrylonitrilu [22].

Amorfní uhlík je relativně novým typem elektricky vodivého plniva, jež vzniká karbonizací celulózy, furanových nebo fenolických pryskyřic. Jedná se o částicové plnivo náhodného tvaru tvořené dvourozměrnými destičkami v turbostratickém uspořádání. Mechanickými vlastnostmi připomíná siliku, ale amorfní charakter dodává tvrdost a křehkost, přičemž hustota amorfního uhlíku je relativně nízká, 1,4 g  $\cdot$  cm<sup>-1</sup> [23; 24]. V nízkohustotním polyethylenu (LDPE) od zastoupení amorfního uhlíku nad 0,5 % hmotnosti naroste měrná elektrická vodivost nad hodnotu 10<sup>-8</sup> S  $\cdot$  cm<sup>-1</sup> [23]. V oblasti nižších koncentrací vodivost kompozitu klesá, ale perkolační práh nastává okolo 0,1 % hm., kdy vodivost vzroste o 6 řádů oproti čisté matrici z LDPE [24].

K úpravě elektrických vlastností se většinou používají speciální šarže sazí, jež mohou efektivně splnit elektricky vodivou funkci [2]. Saze se skládají z kulových částic o průměru několika desítek nanometrů. Mezi typické vysoce aglomerované elektricky vodivé saze patří saze vyráběné ORLEN Unipetrol RPA pod obchodní názvem CHEZACARB. Představu o morfologii vysoce aglomerovaných sazí si lze vytvořit na základě pozorování rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM), kdy lze na části a) obr. 4 pozorovat aglomerát složený z kuličkovitých částic, viditelných při větším zvětšení v části b).



**Obr. 4** SEM snímky elektrovodivých sazí CHEZACARB A+ z detekce sekundárních elektronů zvětšené a) 5 000× a b) 100 000×

Velikost kulových částic významně ovlivňuje perkolační práh, jelikož s rostoucím poloměrem kulové částice za stejného zaplnění objemu významně roste vzdálenost mezi rovnoměrně rozptýlenými částicemi. Jedním řešením pro snížení potřebného objemového zlomku sazí v polymeru je použití vysoce aglomerovaných sazí, jež do aglomerátů uzavírají značné množství objemu a redukují kontakt na rozhraní saze-polymer. Tímto mechanismem je možné dosáhnout polovičních hodnot perkolačního prahu [22] v porovnání s ideálně distribuovanými sazemi [24].

Mezi nejlevnější formy uhlíkové příměsi do polymerních kompozitů řadíme mletý grafit složený z destiček tvořených hexagonální krystalovou mříží z atomů uhlíku v *sp*<sup>2</sup> hybridizaci. Jednotlivé destičky jsou vzájemně vázány slabými van der Waalsovými interakcemi ve vzdálenosti 0,335 nm [13; 19].

Kompozity LDPE s mletým grafitem připravené depozicí grafitu na povrch mletého LDPE a následným dlouhým lisováním v blízkosti teploty tání překračují perkolační práh při 4 % obj. a dosahují maximální vodivosti až  $10^{-1}$  S · cm<sup>-1</sup> při čtyřnásobné koncentraci grafitu. Závislost elektrické vodivosti je řízena podle modelu náhodných rezistorů Miller-Abrahamse, nejspíše kvůli neobvyklé metodice přípravy. V blízkosti perkolačního prahu a s rostoucí koncentrací grafitu v LDPE matrici mimo měrné elektrické vodivosti roste rovněž ztrátový faktor a ztrátová tangenta, při průchodu AC kompozity vykazují vlivem mezifázové polarizace významnější ztráty [5]. Kompozity z poly(fenylensulfidu) a grafitu připravené depozicí grafitu z roztoku ethanolu a následným sušením a lisováním překračují perkolační práh při 5 % hm. grafitu [25]. Obdobně jako v kompozitech s LDPE matricí [5] nad perkolačním prahem významně roste s koncentrací grafitu vlivem mezifázové polarizace ztrátový faktor a ztrátová tangenta včetně relativní permitivity. Všechny dielektrické vlastnosti vykazují závislost na frekvenci AC [25].

Mimo jiné může být grafit prekurzorem pro další, více atraktivní příměsi, jako jsou expandovatelný grafit nazývaný také interkalát grafitu (GIC), expandovaný grafit (EG) a redukovaný oxid grafitu (rGO) [13].

Interkaláty grafitu vznikají oxidací atomů uhlíku v grafitu nebo vmezeřením vhodných molekul do prostoru mezi hexagonálními vrstvami atomů uhlíku. Interkalujícími molekulami jsou nejčastěji silné kyseliny, jako kyselina sírová, dusičná a fosforečná. Proces interkalace lze pozitivně ovlivnit přítomností silných oxidačních činidel [13; 19; 26]. Samotné interkaláty grafitu se v největší míře v polymerních kompozitech sledují v souvislosti s retardací hoření [9; 27; 28; 29], i když je možné GIC využít pro přípravu antistatických polymerních kompozitů, pokud není důraz kladen na houževnatost, tažnost a pevnost v tahu [30].

Proces přípravy expandovaného grafitu (EG) tepelnou redukcí GIC je znám od počátku 20. století [31] jako možné plnivo do fenolických pryskyřic [4]. Podle procesu přípravy lze rovněž ovlivnit vlastnosti EG. Možným srovnávacím parametrem připravených EG je specifický povrch. Vyšší hodnoty specifického povrchu nesou informaci o přítomnosti většího množství pórů vzniklých oddělením hexagonálních vrstev grafitu od sebe. Pouhou tepelnou expanzí GIC je možné získat EG se specifickým povrchem pohybujícím se okolo  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Pokud se expanze provede mikrovlnným ohřevem lze dosáhnout měrného povrchu až  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [4].

Obsah funkčních skupin ve struktuře EG by měl částečně usnadnit adhezi k polymerní matrici [13]. Pokud EG srovnáme s "alternativní cestou" připraveným rGO o srovnatelné morfologii, pak obsahuje rGO ve struktuře více defektů a funkčních skupin, což snižuje konduktivitu rGO oproti EG [32].

Kompozity EG v poly(fenylensulfidu) připravené depozicí ultrazvukem dispergovaného EG z roztoku ethanolu následované sušením a lisováním překračují perkolační práh při 1 % hmotnosti tj. 0,6 % obj, Při srovnání s kompozity obsahujícími grafit připravených stejnou metodikou [25] umožní EG docílit srovnatelných výsledků při nižší koncentraci elektricky vodivé příměsi. Mezi příčiny rozdílného chování grafitu a EG je autory přiřazován významný rozdíl v aspektním poměru primárních částic [33].

Mimo jiné může EG posloužit v základním výzkumu jako vhodný prekurzor pro vícevsrtvý nebo jednovrstvý grafen [34; 35; 36], kde usnadní proces přípravy grafenu. I přes všechna usnadnění, které pro produkci grafenu z EG oproti mletému grafitu plynou, většina známých postupů je dosud ekonomicky nevýhodná, nebezpečná a neuplatnitelná v technické praxi. Mezi hlavní příčiny neuplatnitelnosti produkce grafenu z EG v praxi se řadí použití hořlavých nebo toxických rozpouštědel [33; 35; 36], časová náročnost procesu [35; 36] a velmi malé výtěžky grafenu ve formě suspenze [35].

Využití grafenu do polymerních kompozitů je nehledě na oblast použití a cíleně upravované vlastnosti velmi žádané [14; 15]. Hlavním problém činí příprava a izolace grafenu. Ačkoliv přístupy k produkci grafenu založené na depozici z plynné fáze, epitaxním růstu a chemických konverzích vedou k vysoce kvalitnímu grafenu, nejsou vhodné k výrobě dostatečného množství pro polymerní kompozity. Mimo jiné vysoce čistý grafen postrádá funkční skupiny, zprostředkovatele adheze k polymerní matrici [15].

Ekonomicky výhodnějším a škálovatelným přístupem k produkci grafenu je exfoliace grafitu nebo EG. Příprava grafenu se skutečně jednou nebo dvěma vrstvami o tloušťkách vrstev 0,335 nm [13] je časově a ekonomicky náročná [35]. Příkladem může být metodika založená na exfoliaci EG ultrazvukem v *N,N*-dimethylformamidu, opětovné interkalaci, expanzi a další exfoliací ultrazvukem, jež vede k přípravě jedno- nebo dvouvrstvého grafenu. V průběhu přípravy grafenu z EG dochází po první exfoliaci ultrazvukem ke vzniku vícevrstvých deformovaných grafenových nanodestiček o tloušťkách nad 6 nm, jejichž SEM snímky jsou zobrazeny v levé části obr. 5. Po reinterkalaci, expanzi a opětovné exfoliaci ultrazvukem je připraven jedno- nebo dvouvrstvý grafen v maximálním výtěžku 5 % původní navážky EG. Snímky připraveného grafenu z pozorování transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) včetně difrakčního obrazce z difrakce zpětně odražených elektronů se nachází v pravé části obr. 5. Šestičetná symetrie difrakčního obrazce {2110} větším jedné jsou důkazem vzniku jednovrstvého grafenu [35; 36].



**Obr. 5** Vlevo SEM snímky a) a b) vícevrstvého grafenu po exfoliaci ultrazvukem a vpravo TEM snímky grafenu po reinterkalaci a dvou exfoliacích ultrazvukem c), d); c) obsahuje v dolním rohu rovněž difrakční obrazec po difrakci zpětně odražených elektronů [35]

Další možností přípravy několikavrstvého grafenu je exfoliace v *N*-methylpyrolidonu [34], nebo směsi *N,N*-dimethylformamidu s vodou, jež jsou účinnější při exfoliaci ultrazvukem, jelikož je povrchové napětí kapaliny srovnatelné s vazebnou energii mezi jednotlivými vrstvami, z nichž se skládá EG [36]. Exfoliaci grafitu v kapalném prostředí pomocí ultrazvuku lze mimo tradičně používaná rozpouštědla o vhodném povrchovém napětí provádět i v méně toxickém kapalném prostředí [37]. Na rozdíl od předchozích experimentů v *N,N*-dimethylformamidu [35; 36] bylo dosaženo vyššího výtěžku grafenu, tj. nad 15 % navážky grafitu, v prostředí ethanolu nebo isopropanolu s přídavkem povrchově aktivní látky, dodecylsulfátu sodného (SDS) [37].

Velmi perspektivní metodou přípravy grafenových nanodestiček je exfoliace ultrazvukem ve vodě za přítomnosti povrchově aktivních látek, jako je ethanol nebo SDS [38; 39]. Vysoce kvalitní grafenové nanodestičky s tloušťkou pod deset vrstev je možné ve formě suspenze o koncentraci 0,1 % hm. získat během jedné hodiny ve výtěžku až 90 %. Jako hlavní důkazy vzniku velmi kvalitního grafenu exfoliací ultrazvukem v kapalné fázi autoři řadí změny v absorpčních spektrech v ultrafialové oblasti a přímé pozorování grafenu pomocí TEM z obr. 6 [38]. V případě vysoce koncentrovaných vzorků by mělo být možné výtěžek dispergace pozitivně ovlivnit změnou povrchového napětí kapalného média upravením koncentrace SDS a přidáním ethanolu [39].



**Obr. 6** TEM snímky a) jednovrstvého grafenu s okraji vyznačenými černou a modrou šipkou; b) vícevrstvého grafenu s okraji vrstev vyznačenými červenou šipkou [38]

V naprosté většině případů se do polymerních kompozitů přidávají vícevrstvé grafenové nanodestičky [15; 22] připravené mletím EG [4], jež při tloušťkách nad 10 nm nedosahují vlastností čistého jednovrstvého grafenu. Specifické vlastnosti grafenu se začínají projevovat u grafenových nanodestiček o maximální tloušťce deseti vrstev, tj. <4 nm [40]. V neposlední řadě jsou částice grafenu náchylné na mechanické ohnutí i v roztoku nízkomolekulární látky [34; 41], z čehož lze usoudit, že se v případě mísení s polymerní taveninou bude náročně připravený grafen snadno deformovat z destičkovitých částic do rolí, jež budou následně mít ve finálním kompozitu vyšší perkolační práh než destičky [19].

Redukovaný oxid grafitu (rGO) je typem uhlíkového plniva připraveného chemickou nebo tepelnou redukcí oxidů grafitu. Při velmi často používané [14; 15; 40] tepelné redukci oxidu grafitu jsou morfologie rGO podobné EG, viz obr. 7. Značných rozdílů je však

v závislosti na postupu redukce rGO a případné následné tepelné úpravě možné dosáhnout v hodnotách měrného povrchu, jež se pro rGO mohou pohybovat od několika jednotek až po stovky m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> [40; 42]. Hodnoty měrné elektrické vodivosti EG a rGO jsou rozdílné až o tři řády [40]. Příčinou významných rozdílů v hodnotách konduktivity EG a rGO je přítomnost vyššího množství zbytkových funkčních skupin po redukci [32].



**Obr. 7** Morfologická pozorování a) vnitřní části EG [19], b) vermikulární částice EG [34], c) rGO po tepelné redukci [40] a d) tepelně redukovaného rGO [42] pomocí SEM

Ačkoliv v několika ohledech mohou MWCNT nebo SWCNT vlastnostmi výsledných kompozitů předčit materiály s grafenem a jeho analogy [13; 15], nelze předpokládat, že bude vždy možné výsledek reprodukovat. Kompozity ethylen-vinylacetátu (EVA) s 2,2 % MWCNT jsou nevodivé, i když při této koncentraci mělo dojít k překročení perkolačního prahu. Překročení perkolačního prahu v případě kompozitu EVA s 2,2 % hm. MWCNT bylo možné dosáhnout pouze dlouhodobým ohřevem za působení elektrického pole [43]. Signifikantní nevýhodou uhlíkových nanontrubiček je stále relativně velmi vysoká cena v porovnání s alternativami jako je EG, rGO a grafenové nanodestičky [19]. Dále není možné, aby se k interakci s polymerní matricí využil povrch připadající na vnitřní povrch nanotrubičky [14].

#### 1.4 Teorie perkolačního prahu

Perkolační práh je v souvislosti s elektricky vodivými kompozity chápán jako nejnižší objemový zlomek elektricky vodivých částic dispergovaných v matrici, nad jehož hodnotou začínají částice tvořit kontinuální síť schopnou vedení elektrického proudu. V naprosté většině případů je z experimentálního hlediska perkolační práh závislý na velikosti a distribuci velikostí vodivých částic, aspektním poměru vodivé příměsi, krystalinitě polymerní matrice, distribuci velikostí krystalické fáze v semikrystalickém polymeru, metodě smísení a následném zpracování [19].

Z reologického hlediska se vznik sítě odrazí v přítomnosti plató paměťového smykového modulu odečteného z oscilačního měření v lineární viskoelastické oblasti. Mnohem citlivějším, ale náročnějším postupem měřeném v nelineární viskoelastické oblasti, je sledování změn v při přechodu z oblasti oscilačního smyku s malou amplitudou do oblasti se střední amplitudou. Pokud částice plniva tvoří síť, pak dojde ke změně škálování třetí harmonické složky obdržené z Fourierovy transformace měřeného signálu [44; 45].

Popis vzniku spojité sítě podle perkolační teorie se zakládá na předpokladu, že elektricky vodivé částice jsou propojeny se sousedy fyzickým kontaktem, alespoň v jednom bodě [21]. Závislost vodivosti kompozitu za uvedeného předpokladu respektuje rovnici ve tvaru (29), kde  $\sigma_c$  je konduktivita kompozitu,  $\sigma_f$  je konduktivita plniva,  $\varphi$  je objemový zlomek při perkolaci a *t* je index konduktivity [5; 13].

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \left(\varphi - \varphi_p\right)^t \tag{29}$$

Kritériem pro přenos proudu je podle perkolační teorie vzájemný dotyk částic vodivého plniva, což je možný, ale ne jediný reálný mechanismus přenosu elektrického proudu v kompozitu. Přenos elektronů realizuje také tunelový efekt nebo přeskok přes energetickou bariéru mezi nedotýkajícími se sousedními částicemi. Uvedené nedostatky modelu nepředurčují model jako vhodný k predikci vodivosti a vždy je potřeba model korigovat konkrétními experimentálními výsledky [5]. Nelze však popřít, že v mnoha případech model perkolační teorie velmi vhodně popisuje závislost vodivosti na objemovém zlomku plniva nad perkolačním prahem.

Při pokusu o korekci nesouladů perkolační teorie s experimentálními výsledky McLachlan [46] odvodil obecnou teorii efektivního média, jež zahrnuje příspěvek geometrického uspořádání, vodivostí složek kompozitu, uspořádání částic v kompozitu a jejich odezvu v elektrickém poli. Obdobně jako v případě teorie perkolačního prahu rovnice pracuje s indexem konduktivity *t* a kritickým objemem plniva odpovídajícím rozdílu objemového zlomku a objemového zlomku při perkolaci. V rovnici (30) figuruje mimo index konduktivity *t*, objemový zlomek elektricky vodivého plniva  $\varphi$ , měrná elektrická vodivost matrice  $\sigma_m$ , kompozitu  $\sigma_c$  a plniva  $\sigma_i$  dále je  $\Phi$  objemovým zlomkem polymeru v kompozitu a  $\varphi_p$  je objemový zlomek při perkolačním prahu [13; 46].

$$\frac{\Phi \cdot (\sigma_m^t - \sigma_c^t)}{\sigma_m^t + \left(\frac{\varphi_p}{1 - \varphi_p}\right) \cdot \sigma_c^t} + \varphi \left(\frac{\sigma_f^t - \sigma_c^t}{\sigma_f^t + \frac{\varphi_p}{1 - \varphi_p} \cdot \sigma_c^t}\right) = 0$$
(30)

V případě elektricky vodivého plniva a nevodivé matrice lze následně vyloučit příspěvek matrice, jež je velmi blízký nule a dostáváme výsledný tvar (31) [13].

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \left(\frac{1-\varphi}{\varphi_p}\right)^t \tag{31}$$

V případě teorie perkolačního prahu a upravené obecné teorii efektivního média je možné ověřit platnost modelu linearizací závislosti vodivosti na objemovém zlomku. V obou případech je model platný, pokud je logaritmus konduktivity kompozitu lineární funkcí logaritmu kritéria definovaného  $\varphi$  a  $\varphi_p$ , kde strmost závislosti má význam indexu konduktivity a úsek je logaritmem vodivosti plniva (32).

$$\log \sigma_c = \log \sigma_f + t \cdot \log(\varphi - \varphi_p) \text{ nebo } \log \sigma_c = \log \sigma_f + t \cdot \log\left(\frac{1 - \varphi}{\varphi_p}\right) \quad (32)$$

Model náhodné sítě rezistorů podle Miller-Abrahamse předpokládá vznik nekonečného shluku. V uvažovaném shluku dochází k polarizaci mezifáze polymer-vodivé plnivo, projevuje se Maxwell-Wagnerův efekt. Pokud je umožněno vedení DC v systému částic, mezi nimiž dochází k přenosu náboje přeskokem, pak je vodivost mezi dvěma body sítě  $\sigma$  dána (33) konstantou konduktivity mezi dvěma body sítě  $\sigma_0$  vzdálených  $r_{ij}$ , kde konstanta  $\alpha$  je převrácenou hodnotou Bohrova poloměru [5].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot r_{ij}) \tag{33}$$

Za předpokladu náhodné distribuce vodivých míst je následně definována (34) kritická vzdálenost  $r_c$ , při níž může dojít ke vzniku trojrozměrné sítě, jež je závislá na hustotě vodivých spojů podílejících se na vedení elektrického proudu N[5].

$$r_c = N^{-\frac{1}{3}} \cdot (0,865 \pm 0,015) \tag{34}$$

Konduktivitu  $\sigma_c$  kompozitu, kde vedení DC realizuje přeskok elektronů, popisuje (35) [5].

$$\sigma_c = \sigma_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \alpha \cdot N^{-\frac{1}{3}} \cdot [0,865 \pm 0,015]\right)$$
(35)

Následně lze ověřit platnost modelu vztažením hustoty vodivých spojů N (36) k objemovému zlomku plniva  $\varphi$  a poloměru částic plniva r [5]. Přirozený logaritmus vodivosti kompozitu (37) je v případě platnosti modelu lineární funkcí objemového zlomku kompozitu umocněného na mínus jednu třetinu, kde jsou ve strmosti C zahrnuty příspěvky poloměru částic, reciproké hodnoty Bohrova poloměru a ostatních konstant.

$$\varphi = \frac{4}{3} \cdot \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot r^3 \tag{36}$$

$$\ln \sigma_c = \ln \sigma_0 - C \cdot \varphi^{-\frac{1}{3}}$$
(37)

Více specializované modely [21] pracující s různými proměnnými, jako je průměrný úhel orientace částic a vyloučený objem, tj. objem okolo částic, v němž se nemůže nacházet střed další částice [47]. Práce se složitějšími modely často vyžaduje velmi přesný popis použitého elektricky vodivého plniva ve vztahu k dané matrici. Mnohdy předpokládá pouze perkolační práh nebo orientaci, nikoliv vodivost kompozitu [21; 47].

### 1.5 Kompozitní materiály polyethylenu s expandovaným grafitem

Polyethylen (PE) je výborný izolant vyznačující se vysokým odporem, nízkou hodnotou relativní permitivity a zanedbatelnými dielektrickými ztrátami přes širokou škálu teplot a frekvencí. V mnoha případech nemá na elektrické vlastnosti PE vliv ani dlouhá expozice vlhkému prostředí. Problém při typických elektrických aplikacích PE činí degradace oxidací, což vede k negativním změnám v dielektrických vlastnostech [8].

Příprava kompozitů PE s EG jako funkčních materiálů pro ochranu před akumulací statické elektřiny a stínění elektromagnetického záření je perspektivní za předpokladu, že dojde k exfoliaci EG na nanodestičky při přípravě kompozitu zpracováním v tavenině.

**1.5.1 Možnosti kompatibilizace v kompozitech polyethylenu s expandovaným grafitem** V postupu k produkci "ideálního" kompozitu PE s EG či grafenovými nanodestičkami můžeme rozlišit dva přístupy, jež se pokouší docílit stejného výsledku. Prvním přístupem je cesta chemická zaměřující se na úpravu složení kompozitu takovým způsobem, aby se dosáhlo co nejvhodnější dispergace a distribuce EG v matrici úpravou interakcí mezi složkami kompozitu, nebo úpravou reologických vlastností taveniny. Velmi často lze zmíněných úprav dosáhnout přídavkem kompatibilizátoru, látky s významnou afinitou k matrici i plnivu. Chemický přístup využívající kompatibilizaci je prezentován na následujících demonstrativních příkladech.

George a Bhowmick připravili v roztoku nanokompozity z uhlíkových plniv a EVA, z nichž po vysrážení polymeru z roztoku připravili zkušební tělesa lisováním. Mezi hlavní cíle patřilo sledování závislosti kompatibility mezi EG, uhlíkovými nanovlákny, či MWCNT na podílu vinylacetátu v kopolymeru EVA. Rostoucí podíl vinylacetátu v EVA matrici má podle výsledků pozorování morfologie kompozitů pomocí TEM pozitivní vliv pro přípravu nanokompozitů s rovnoměrně dispergovaným uhlíkovým nanoplnivem, přičemž použití EVA s 40 % hm. vinylacetátu vede k občasnému výskytu aglomerátů nanoplniva. Z hlediska modulu pružnosti v tahu, tažnosti a pevnosti v tahu poměrově tuhost s pevností v kompozitech rostou s podílem vinylacetátu v kopolymeru, ale nejvyšších absolutních hodnot je dosahováno s EG a uhlíkovými nanovlákny v EVA s 40 % hm. vinylacetátu [48].

Pokud se využije úpravy morfologie a kompatibility mezi grafenovými nanodestičkami připravenými mechanochemickou exfoliací grafitu a matricí z polymerní směsi lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) a EVA, pak lze dosáhnout redukce v perkolačním prahu. Podíl EVA s LLDPE byl zvolen na 1:1, jelikož vedl ke vzniku kokontinuální morfologie polymerní směsi. Čisté LLDPE překročilo perkolační práh při 2,5 % obj. a EVA při 8 % obj. nanodestiček. Vícesložkové směsi byly připraveny z masterbatchí EVA nebo LLDPE. Oproti LLDPE matrici bylo možné dosáhnout redukci v perkolačním prahu pouze, pokud byly nanodestičky předem koncentrovány v LLDPE masterbatchi. V uvedeném případě perkolační práh klesl na hodnotu 1,7 % obj. nanodestiček v polymerní směsi. Jelikož použitá šarže EVA obsahovala 18 % hm. vinylacetátu [49; 50], nemuselo se dosáhnout nejlepších možných výsledků, protože je vhodné použít pro dispergaci EG kopolymer EVA obsahující 40 % hm. vinylacetátu [48].

Strukturně podobným kopolymerem k EVA jsou kopolymery ethylenu s estery kyseliny akrylové. Kompozity z polymerní směsi kopolymeru ethylenu s ethylakrylátem a LDPE s MWCNT dosahují vyšší maximální vodivosti než kompozity z MWCNT a samotných složek směsi. Perkolační práh je v polymerní směsi překročen při nižší koncentraci MWCNT [51]. Na rozdíl od polymerních směsí EVA/LLDPE [49; 50] nebylo dosaženo nejlepšího výsledku v matrici s kokontinuální morfologií, ale v matrici složené z 20 % LDPE, kdy bylo dosaženo nejmenšího podílu krystalické fáze v kompozitu podle analýzy diferenční kompenzační kalorimetrií [51]. Ač v rozporu s vlastnostmi kompozitů na bázi LLDPE/EVA [49; 49], tak zlepšení dispergace MWCNT v méně krystalické matrici souhlasí s pozorováním v EVA s různým podílem vinylacetátu, kdy více amorfní EVA obsahující větší podíl vinylacetátu umožnila snadnější dispergaci různých nanoplniv na bázi uhlíku [48].

Kompozity vysokohustotního polyethylenu (HDPE) a LLDPE s obsahem komerčních grafenových nanodestiček připravené extruzí dosahují perkolačního prahu při 16 % hm. plniva v HDPE a 9 % hm. pro LLDPE. O 7 % hm. nižší perkolační práh v LLDPE matrici podle autorů způsobila nižší viskozita matrice. Jako možnou cestu ke snížení perkolační prahu v HDPE matrici autoři vybrali přídavek dvou typů kompatibilizátoru v ekvivalentní hmotnosti vůči nanodestičkám. Jednalo se o terpolymer ethylenu s methylakrylátem a glycidylmethakrylátem, v druhém případě o maleinanhydridem roubovaný kopolymer PE. Podle výsledků měření konduktivity měl pozitivní vliv kompatibilizátor s anhydridovými skupinami a terpolymer měřené hodnoty konduktivity s perkolačním prahem neovlivnil. Podobně jako v případě samotné matrice lze pozitivní vliv kompatibilizátoru přisoudit nižší viskozitě taveniny, jež umožnila lepší dispergaci a distribuci plniva [52].

Pozitivní účinek kompatibilizátoru na bázi maleinanhydridem modifikovaného polymeru nebyl pozorován při charakterizaci různě dispergovaného roztokově připraveného kompozitu polypropylenu roubovaného maleinanhydridem s tepelně redukovaným rGO. I když byl pozorováním lomových ploch pomocí SEM uvedeném na obr. 8 zjištěn pozitivní vliv distributivního míchání na morfologii částic rGO v matrici, kdy z vermikulárního rGO vznikaly rovnoměrněji rozptýlené destičky. Z lomových ploch je zřejmé, že adheze mezi matricí z kompatibilizátoru a EG je velmi malá, jelikož nelze pozorovat mezifázi na povrchu částic [42].



**Obr. 8** Lomové plochy odlitých fólií z polypropylenu roubovaného maleinanhydridem obsahujícího rGO připravené (a), (c) distributivním a disperzivním mícháním (b) [42]

Iqbal et. al. navrhli možný postup k produkci elektricky vodivých kompozitů z LLDPE a oxidovaného PE s rGO Perkolační práh kompozitů byl stanoven dvěma metodami, ze zlomu závislosti paměťového smykového modulu při 0,01 Hz na objemovém zlomku rGO a ze závislosti měrné elektrické vodivosti na obsahu rGO v kompozitech. Výsledky reologického stanovení poskytly až trojnásobně vyšší hodnoty perkolačního prahu než metoda stanovení vodivosti, podle níž dosáhla díky nejlepší dispergaci rGO v matrici nejnižšího perkolačního prahu směs LLDPE s oxidovaným PE a 0,3 % hm rGO. V polymerní směsi z 60 % LLDPE a 40 % oxidovaného PE bylo možné dosáhnout s 1 % hm. rGO konduktivity až 10<sup>-5</sup> S · cm<sup>-1</sup> za zachování relativně snadné zpracovatelnosti, kdy komplexní viskozita taveniny vzrostla o půl řádu oproti samotné polymerní směsi [53].

Další možností kompatibilizace používané v literatuře jsou techniky využívají depozici kompatibilizátoru na EG nebo grafenové nanodestičky následované izolací modifikovaného plniva a přípravě kompozitů konvenční technologií [54; 55; 56]. Povrchovou úpravou EG pomocí čtyřnásobku polvesterové nenasycené pryskyřice bylo možné dosáhnout perkolačního prahu při 6 % hmotnosti EG v HDPE matrici, tedy 30 % modifikovaného plniva. Bohužel, jako reference sloužily kompozity HDPE s mletým grafitem a z publikovaných výsledků nelze porovnat pouze vliv povrchové modifikace na elektrické vlastnosti připravených kompozitů [54]. Povrchová modifikace EG voskem je perspektivní, protože vosky bývají kompatibilní s PE, redukují viskozitu taveniny, umožňují snadnější dispergaci a lepší distribuci grafenových nanodestiček. Zvýšení podílu vosku nad 10 % v kompozitech s grafenovými nanodestičkami vede ke snížení pevnosti a tažnosti připravených kompozitů [55]. Nárůstu konduktivity až o pět řádů je možné dosáhnout v injekčně vstřikovaných vzorcích HDPE s 5 % obj. nanodestiček a 10 % hm. vosku v matrici [56].

# 1.5.2 Vliv zpracovatelské technologie na vlastnosti kompozitů polyethylenu s expandovaným grafitem

Druhým přístupem k produkci "ideálního" kompozitu PE s EG je cesta technologická, jež se věnuje možnostem nastavení zpracovatelské technologie nebo technologického postupu, aby se dosáhlo nejvhodnější distribuce a dispergace, přičemž je brán v potaz vliv orientace vyplývající z dané technologie.

Zajímavým přístupem k produkci nanokompozitů je interkalační polymerace. Při interkalační polymeraci makromolekuly vznikají *in-situ* z monomerů i mezi vrstvami grafitu či EG, čehož nelze dosáhnout "tradičním" mícháním v tavenině nebo v roztoku. Kompozity PE a předem dispergovaného EG připravené interkalační polymerací v roztoku toluenu dosahují perkolačního prahu při obsahu dispergovaného EG 8,4 % hm. Rovnoměrná distribuce částic daná metodikou přípravy měla údajně zabránit vzniku vodivých cest v kompozitu při nižší koncentraci EG [57]. Rozdílných výsledků bylo dosaženo pomocí stejné polymerační techniky a rGO, kdy byl perkolační práh překročen při 2,2 % hm. [58]. Ačkoliv byly připraveny vodivé kompozity PE s relativně nízkou koncentrací plniva, tak nejsou výsledky obou studií [57; 58] přenositelné do technické praxe. Dalším negativním faktorem *in-situ* připravených kompozitů je změna původní morfologie kompozitu v průběhu zpracování reaktorového prášku do technického dílu, což může negovat veškeré výhody vyplývající z *in-situ* interkalační polymerace.

Pro pilotní testování v malém měřítku se často přistupuje přípravou malých množství materiálu ve vsádkových hnětačích nebo mikroextruderech. Kompozity HDPE s EG nebo grafitem připravené ve vsádkovém hnětači při 200 °C a 20 rpm po 20 min přesáhnou perkolační práh při 3 % hm. EG nebo 5 % hm. mletého grafitu. Přídavek EG podle ustáleného točivého momentu vedl k signifikantnějšímu zvýšení viskozity kvůli vyššímu měrnému povrchu a vyšší míře interakcí s HDPE matricí než reference s mletým grafitem. Podle tahové zkoušky EG oproti mletému grafitu zvýšil tuhost kompozitu za zachování vyšší tažnosti a srovnatelné pevnosti v tahu [59]. Kompozity z HDPE a dvou různých typů EG připravené za 180 °C a 35 rpm ve vsádkovém hnětači dosahují perkolačního prahu při 10 % hm. EG a 5 % hm. EG pro typ EG s vyšším aspektním poměrem, jež byl podle všeho lépe dispergován v HDPE [60]. V podobném trendu se vyvíjela vodivost kompozitů LDPE s různými EG připravených mícháním ve vsádkovém hnětači při 150 °C a 35 rpm po 10 min. Nižšího perkolačního prahu (nad 5 % obj.) dosáhly kompozity s EG s vyšším aspektním poměrem [61]. Kompozity z LDPE a dvou typů grafenových nanodestiček s různým aspektním poměrem byly připraveny mícháním v tavenině ve vsádkovém hnětači při 70 rpm po dobu 20 min při 120 °C. Ani při koncentraci nanodestiček 7 % hm. nebyly kompozity významně vodivější než samotná LDPE matrice a autoři se naopak zabývali možnostmi snížení vodivosti kompozitu [62]. Nevodivost kompozitů může být vysvětlena nevhodnými podmínkami přípravy, zvláště příliš nízkou teplotou, kdy LDPE matrice musela dosahovat velmi vysokých viskozit.

Zvolení optimálních zpracovatelských podmínek je i v případě pilotních pokusů ve vsádkových hnětačích a mikroextruderech klíčové. Podle studie technologické optimalizace přípravy nanokompozitů z EG v matrici z termoplastického polyurethanu lze zvolením vhodných zpracovatelských podmínek snížit perkolační práh ze 4 % hm. úplně rozmíseného EG na poloviční koncentraci pro nedokonale rozmísený EG. Z hlediska optimální teploty je vhodné se pohybovat okolo středních hodnot teploty taveniny, kdy lze matrici zpracovávat na konvenčním plastikářském zařízení. Nastavením různých otáček šneků mikrokompaundéru nastává signifikantní pokles vodivosti kompozitů se stejnou koncentrací EG při překročení 75 rpm. Vysvětlení tkví v neúplném rozmísení EG v matrici a přítomnosti malého množství zbytkových aglomerátů umožňujících snazší tvorbu spojité sítě v kompozitu [63].

Prezentované výsledky [60; 61; 63] jsou v souladu s obecným tvrzením, že je při přípravě polymerních kompozitů s elektricky vodivou výztuží žádané zvýšit aspektní poměr částic EG nebo použít EG s bimodální distribucí částic s nižším zastoupením velkých částic. Obě možnosti použití různého plniva umožní dosáhnout nízké hodnoty perkolačního prahu, čímž zajistíme dobrý poměr elektrické vodivosti, mechanických reologických vlastností [19]. Alternativně lze překlenout k možnostem výroby ve větším množství, pokud se z EG připraví masterbatch. Následně je možné připravenou masterbatch na konvenčním extruderu smísit s čistým granulátem v poměru odpovídajícím kýžené finální koncentraci EG v kompozitu. Z hlediska elektrických vlastností by měla masterbatch dosahovat mnohem vyšší elektrické vodivosti než výsledný kompozit. Nároky na použitelný masterbatch mimo jiné zahrnují snadnou mísitelnost s polymerní matricí a nižší perkolační práh oproti přímému smísení dané koncentrace extruzí. První možností je připravit masterbatch mísením v tavenině. Podle výsledné konduktivity kompozitů připravených prostým mísením v tavenině a kompozitů z vysoce koncentrované masterbatche je možné použitím masterbatche dosáhnout pouze horších výsledků. Částečné zlepšení z hlediska perkolačního prahu nižšího o 5 % hm. EG oproti přímé extruzi lze dosáhnout v případě masterbatche obsahující 50 % EG za cenu nižší masterbatch obsahuje 50 % hm. EG a podle SEM pozorování na obr. 9 se skládá z HDPE matrice neúplně obalující aglomeráty rozdružených destiček EG [64].



**Obr. 9** Morfologie HDPE masterbatche s 50 % EG pozorovaná pomocí SEM při různých zvětšeních [64]

Alternativní cestou k přípravě masterbatchí je fyzické předmíchání vyšší koncentrace EG s granulátem a následné naředění na požadovanou koncentraci. Krok předmíchání lze uskutečnit např. ve fluidním mixeru. Pro kompozity na bázi směsi LDPE s LLDPE a EG připravené z předmíchané masterbatche nastává přechod z nevodivého na antistatický materiál při koncentraci EG 7 % hm. a vyšší, kdy si do obsahu 15 % EG kompozity uchovávají původní tažnost i pevnost v tahu. Mimo jiné případné zpracování extruzí a vyfukováním vnáší do výsledné fólie značnou míru orientace, což vede k významné anizotropii měřené konduktivity. [65]

Jiang a Drzal se zabývali možnostmi ovlivnění vodivosti kompozitu z HDPE a grafenových nanodestiček, jež byly předem připraveny z EG mletím. Mezi srovnávané metody přípravy vzorků patřilo míchání v tavenině ve dvoušnekovém mikroextrudéru při 100 rpm, 220 °C po dobu 5 min, dále společném mletí HDPE s grafenovými nanodestičkami v kulovém mlýně a extruze za studena, kde byl ve dvoušnekovém extrudéru s 27 mm šneky a L/D 48 smísen granulát s EG za 200 rpm a 20 °C. Různě smísený HDPE s grafenovými nanodestičkami byl následně zpracován injekčním vstřikováním při 220 °C, vstřikovacím

tlaku 6 bar a teplotě formy 90 °C do testovacích těles. Elektrická vodivost při AC byla stanovena impedanční spektroskopií na tělesech leptaných  $O_2$  plazmatem se styčnou plochou pokrytou stříbrnou pastou. Nekonvenční úpravy granulátu před vstřikováním podle výsledků vedla ke zvýšení hodnoty vodivosti o tři až čtyři řády na  $10^{-3}$  S · cm<sup>-1</sup> při plnění 15 % hm., přičemž docházelo k tvorbě spojitých struktur orientovaných ve směru toku zobrazených na v části b) a c) obr. 10. Změna v chování kompozitu je autory vysvětlována pomocí zachování přednostní distribuce plniva na povrchu HDPE, čehož se dosáhlo úpravou granulátu v pevném stavu [66].



**Obr. 10** SEM snímky lomových ploch vstřikovaných těles z HDPE s grafenovými nanodestičkami připravených z materiálu předmíchaného a) prostým mísením v tavenině, b) mletím a c) extruzí za studena; bílá šipka naznačuje směr toku taveniny při injekčním vstřikování zkušebních těles [66]

Washington a Focke připravovali kompozity LLDPE s EG. Po mechanickém promísení nebo extruzi na dvoušnekovém extrudéru byly promíchané směsi následně zpracovány vstřikováním a rotačním odléváním. Povrchový odpor všech zkušebních těles připravených vstřikováním nabýval hodnot nad  $10^{14} \Omega$ . Nižších hodnot povrchového odporu v tělesech připravených rotačním odléváním dosáhly kompozity předem pouze mechanicky promísené. Rozdíl v povrchovém odporu pouze promíseného kompozitu od předem extrudovaného kompozitu činil půl řádu mezi hodnotami  $10^6$  a  $10^7 \Omega$ . U vzorků s obsahem EG nad 10 % docházelo k významnému poklesu modulu pružnosti a pevnosti v tahu [30].

Kompozity z vyfukovacího typu HDPE s komerčními grafenovými nanodestičkami připravené na provozním dvoušnekovém extruderu s L/D 40 za 200 rpm a teplotním profilu 180-210 °C podél délky barelu vedou ke kompozitům překračujícím perkolační práh nad 11,7 % obj. nanodestiček v HDPE matrici. Nepříznivé výsledky nebyly způsobeny změnami v krystalickém podílu HDPE, ačkoliv je možné, že přítomnost nanočástic ovlivnila finální nadmolekulární strukturu HDPE [67]. Pokud vezmeme v potaz poznatky z optimalizace laboratorní přípravy nanokompozitů z komerčních grafenových nanodestiček na dvoušnekovém mikroextruderu, můžeme jako jeden z možných důvodů nepříznivých výsledků a vysoké hodnoty perkolačního prahu označit příliš vysoké otáčky a velmi rovnoměrnou distribuci nanodestiček. Související absence minoritního množství aglomerátů následně neumožnila snížit perkolační práh a zvýšit vodivost [63].

# 1.6 Shrnutí perspektivních směrů v produkci kompozitů polyethylenu s expandovaným grafitem

Podle shrnutí v kapitole 1.3 nejsou grafenové nanodestičky napříč dostupnou literaturou konzistentně fungující, uváděné hodnoty perkolačního prahu jsou až řádově odlišné. Expandovaný grafit je mimo jiné dosud ekonomicky mnohem dostupnější formou prekurzoru pro grafen, pokud se neobjeví velmi snadná cesta k vysoce kvalitnímu grafenu produkovatelnému ve velkém až výrobním množství. Proto je vhodné se zaměřit na možnosti produkce nanokompozitů přímo z EG.

Z kapitol 1.5.1 a 1.5.2 je zřejmé, že nejlepších výsledků se dosáhne propojením obou přístupů, přičemž krok technologický by měl navazovat na cestu chemickou a optimalizaci složení. Z prezentované literatury lze vyzdvihnout kompatibilizaci použitím EVA a jiných kopolymerů ethylenu, nebo využití alternativních kompatibilizátorů na bázi vosků. Z hlediska přípravy je nejuniverzálnější příprava kompozitů ve vsádkovém hnětači za doporučené zpracovatelské teploty a nepříliš vysokých otáček s následnou přípravou zkušebních těles lisováním. Posléze je možné přistoupit k dalším zpracovatelským technologiím a výsledky mezi sebou kriticky srovnat.

Mimo charakterizaci kompozitů z hlediska makroskopicky stanovitelných vlastností je často možné podpořit experimentálními výsledky konfrontací s uznávanými teoretickými modely z kapitoly1.4, jež mohou sloužit jako zdroj informací o možnostech přenosu náboje v kompozitu.

## 2 CÍL PRÁCE

Ověřit možnosti přípravy kompozitů z polyethylenu a expandovaného grafitu s upravenou měrnou elektrickou vodivostí zpracováním v tavenině. Z hlediska vhodného přístupu k přípravě a charakterizaci kompozitů bude pozornost věnována:

- Výběru vhodné formy expandovaného grafitu
- Přípravě kompozitů ze strukturně odlišných typů polyethylenu ve vybrané zpracovatelské technologii
- Ověření možnosti ovlivnění vlastností kompozitů polyethylen-expandovaný grafit přídavkem kompatibilizátoru
- Stanovení měrné elektrické vodivosti kompozitů polyethylenu s expandovaným grafitem
- Konfrontaci výsledků stanovení měrné elektrické vodivosti morfologickou charakterizací a modely perkolačního prahu

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité materiály a chemikálie

#### Sorbetin ®

- Expandovaný grafit
- Různé šarže
  - Výrobce: Vecom a. s.

#### BRALEN® FA 03-01

- Polyethylen s nízkou hustotou bez obsahu aditiv doporučený pro zpracování vyfukováním, vytlačování i vstřikování. Doporučená teplota zpracování 170–220 °C.
- Výrobce: Slovnaft a.s.
- Index toku (190 °C/2,16 kg): 0,3 g · 10<sup>-1</sup> min
- Hustota  $(23 \pm 1 \text{ °C}): 0,920 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

#### LITEN® BB 61-060

- Polyethylen s vysokou hustotou bez obsahu aditiv doporučený pro zpracování vyfukováním a vytlačování. Homopolymer. Doporučená teplota zpracování 180–225 °C.
- Výrobce: ORLEN Unipetrol RPA
- Index toku (190 °C/2,16 kg): 0,6 g · 10<sup>-1</sup> min
- Index toku (190 °C/5 kg): 2,6 g · 10<sup>-1</sup> min
- Index toku (190 °C/21,6 kg): 48 g · 10<sup>-1</sup> min
- Hustota (23  $\pm$  1 °C): 0,961 g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>

#### ATTANE™ SL 4102G

- Polyethylen s ultra nízkou hustotou bez obsahu aditiv doporučený pro zpracování vyfukováním a vytlačování. Kopolymer ethylenu s 1-oktenem. Doporučená teplota zpracování 190–240 °C.
- Výrobce: Dow, Inc.
- Index toku (190 °C/2,16 kg): 1 g · 10<sup>-1</sup> min
- Hustota (23  $\pm$  1 °C): 0,905 g · cm<sup>-3</sup>

#### ENGAGE™ 8100

- Termoplastický elastomer na bázi kopolymeru ethylenu s 1-oktenem bez obsahu aditiv pro obecné použití.
- Výrobce: Dow, Inc.
- Index toku (190 °C/2,16 kg): 1 g · 10<sup>-1</sup> min
- Hustota (23  $\pm$  1 °C): 0,870 g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>

Kompatibilizátor A			
	<ul> <li>Smáčecí a dispergační činidlo pro produkci masterbatchí pigmentů a plniv do termoplastů. Jedná se o kopolymer s afinními skupinami k pigmentům a plnivům.</li> <li>Výrobce: BYK-Chemie GmbH</li> </ul>		
Kompatibilizátor B			
	<ul> <li>Náhodný terpolymer ethylenu s methylakrylátem a glycidylmethakrylátem. Obsahuje 24 % hmotnosti methylakrylátu a 8 % hmotnosti glycidylmethakrylátu. Doporučené použití jako modifikátor houževnatosti, pro kompaundaci a adhesiva.</li> <li>Výrobce: SK Functional Polymer S. A. S.</li> <li>Index toku (190 °C/2,16 kg): 6 g · 10<sup>-1</sup> min</li> <li>Hustota (23 ± 1 °C): 0,94 g · cm<sup>-3</sup></li> </ul>		
Kompatibilizátor C			
	<ul> <li>Kopolymer ethylenu s vinylacetátem s úzkou distribucí molekulových hmotností. Obsahuje 40 % hmotnosti vinylacetátu. Obsahuje termooxidační stabilizátor 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylfenol a kluzná činidla. Doporučené použití pro kompaundaci, vytlačování a adhesiva. Teplota při zpracování by neměla překročit 235 °C.</li> <li>Výrobce: Dow, Inc.</li> <li>Index toku (190 °C/2,16 kg): 3 g · 10<sup>-1</sup> min</li> <li>Hustota (23 ± 1 °C): 0,967 g · cm<sup>-3</sup></li> </ul>		
Kompatibilizátor D			
	Smáčecí a dispergační činidlo pro adhesiva, pryskyřice, laky a produkci masterbatchí pigmentů a plniv do termoplastů. Doporučené použití pro saze. Jedná se o <i>N</i> -substituovanou amonnou sůl kopolymeru s vysokou molekulovou hmotností. Neobsahuje rozpouštědla. Výrobce: BYK-Chemie GmbH		
Kompatibilizátor E			
	<ul> <li>Smáčecí a dispergační činidlo pro adhesiva, pryskyřice, laky a produkci masterbatchí pigmentů a plniv do termoplastů. Doporučené použití pro saze. Jedná se o kopolymer s vysokou molekulovou hmotností s afinními skupinami k pigmentům a plnivům. Neobsahuje rozpouštědla.</li> <li>Výrobce: BYK-Chemie GmbH</li> </ul>		

Název	CAS	M <sub>r</sub> [-]	Čistota	Výrobce
Aceton	67-64-1	58,08	≥99 %	PENTA
<i>n</i> -butanol	71-36-3	74,12	≥99,5 %	Lachema
Dodecylsulfát sodný	151-21-3	288,38	≥92,5 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	64-17-5	46,07	≥96 %	Tereos TTD
Methylethylketon	78-93-3	72,11	≥99 %	Lach-Ner
Tekutý dusík	7727-37-9	28,01	5.0	Linde Gas

Tab. 1 Další použité chemikálie

## 3.2 Použité přístroje

## Tab. 2 Použité přístroje

Přístroj	Model	Výrobce
Analytické váhy	AB 204	Mettler-Toledo
Centrifuga	EBA 21	Hettich
Digitální mikrometr	3109-25A	INSIZE
Elektrometr	6517-B	Keithley
FT-IR spektrometr	Tensor 27	Bruker
Hydraulický etážový lis	LP-S-80	Labtech
Hydraulický lis	LPB 300	Fontijne
Laboratorní hnětač	Plastograph EC Plus W 50 EHT	Brabender
Multimetr	M3890D	METEX
Nanovoltmetr-mikroohmmetr	34420A	Agilent
Povrchový analyzátor	NOVA 2200e	Quantachrome
Plastometr	MMF 7024	CEAST
Rastrovací elektronový mikroskop	MIRA3-XMU	TESCAN
Ultrazvukový homogenizátor	Sonopuls HD 3200, KE76	Bandelin
UV-VIS spektrofotometr	Cary 60	Agilent
#### 3.3 Metody příprav vzorků

#### 3.3.1 Zpracování kompozitu polyethylen-expandovaný grafit ve vsádkovém hnětači

Před započetím přípravy koncentračních řad EG v PE matrici bylo experimentálně na vzorku LDPE s obsahem 10 % EG a odpovídajícím množstvím zpracovatelské přísady H ověřeno vhodné množství dávky, jež zaplní komoru hnětače z uspokojivého množství a zároveň nebude ovlivněno dávkování a složení vzorku přeplněním. Množství zpracovatelské přísady H činilo 0,139násobek hmotnosti EG. Při stanovení vhodné navážky bylo nejprve zvoleno vyšší zaplnění 50 cm<sup>3</sup> komory hnětače a následně byla dávka snižována, jak naznačuje tab. 3.

Zaplnění [%]	Objem v pevném stavu [cm <sup>3</sup> ]	Zpracování
90	45,0	NOK
85	42,5	NOK
75	37,5	ОК

Tab. 3 Výsledky pokusů stanovení vhodného zaplnění komory hnětače

Podle výsledků stanovení vhodné dávky v tab. 3 byly pro každé složení kompozitu navážky složek vypočteny podle rovnice (38), kde  $\rho_{PE}$  je hustota typu PE,  $w_i$  je hmotnostní procento *i*-té složky,  $w_{EG}$  hmotnostní procento expandovaného grafitu,  $w_H$  je hmotnostní procento zpracovatelské přísady H,  $w_K$  je hmotnostní procento kompatibilizátoru pro případ, že vzorek obsahoval kompatibilizátor (viz 3.3.2) a  $\rho_i$  je hustota dané složky.

$$m_{PE} = \frac{37,5 \text{ cm}^3}{\frac{1}{\rho_{PE}} + \Sigma \left(\frac{w_i}{\frac{(100 - (w_{EG} + w_H + w_K))}{100 \cdot \rho_i}}\right)}$$
(38)

V typické proceduře byl podle objemu EG do uzavíratelné 1 nebo 2,3 dm<sup>3</sup> nádoby navážen EG a následně vybraný PE. Následovalo intenzivní promísení po 2 min a poté přídavek zpracovatelské přísady H, následovaný intenzivním promísením po 1 min. Předmíchaná směs byla dávkována do vsádkového hnětače Plastograph EC Plus W 50 EHT vyhřátého na 200 °C. Zpracování probíhalo za 60 rpm, dávkování trvalo 30–90 s a poté následovalo míchání, dokud celkový čas zpracování nečinil 10 min. Pro všechny vzorky byly připraveny koncentrační řady v rozmezí 10–25 % hm. EG v kompozitu. Koncentrační řada je dále vždy značena zkratkou pro daný typ polymeru viz tab. 4.

### 3.3.2 Zpracování kompozitu polyethylen-expandovaný grafit ve vsádkovém hnětači v přítomnosti kompatibilizátoru

Obdobně jako v případě kompatibilizace terpolymerem ethylenu [52] byl zvolen postup zvýšování kompatibilizátoru společně s navážkou EG. Bylo zvoleno poloviční množství vůči EG, což je nejvyšší doporučená koncentrace aditiv od výrobce BYK-Chemie. Zachování stejných hmotnostních poměrů PE/EG/kompatibilizátor následně umožní

vzájemně hodnotit chování jednotlivých kompatibilizátorů, aniž by jedno složení bylo zvýhodněno oproti ostatním např. vznikem polymerní směsi [50].

Různé typy polyethylenu					
BRALEN FA03-01	LITEN BB 61-060	ATTANE SL 4102G	ENGAGE 8100		
LD	HD	ULD	POE		
Různ	Různé typy polyethylenu s různými kompatibilizátory				
LD_A	HD_A	ULD_A	POE_A		
LD_B	HD_B	ULD_B	POE_B		
LD_C	HD_C	ULD_C	POE_C		
LD_D	HD_D	ULD_D	POE_D		
LD_E	HD_E	ULD_E	POE_E		

Tab. 4 Přehled systému značení vzorků

Hmotnosti složek vypočtené podle (38) byly podle objemu EG do 1 nebo 2,3 dm<sup>3</sup> nádoby naváženy v pořadí EG, poté PE, nebo PE s kompatibilizátorem B a C. Jako v případě nekompatibilizovaného kompozitu byla směs intenzivně promísena po 2 min, následoval přídavek zpracovatelské přísady H a další intenzivní promísení po 1 min. Vzorek byl následně dávkován do vsádkového hnětače Plastograph EC Plus W 50 EHT vyhřátého na 200 °C. Zpracování probíhalo za 60 rpm, dávkování trvalo 30–90 s.

Kompatibilizátory A, D a E byly dávkovány v průběhu dávkování po první frakci předmíchané směsi EG s PE. Navážené množství kompatibilizátoru A bylo vsypáno do násypky hnětače a následně byl dávkován zbytek vzorku PE s EG. Předem zvážený podíl kompatibilizátorů D a E byl po dávkování první frakce předmíchané směsi EG s PE vstříknut do komory hnětače pomocí injekční stříkačky a poté byl dávkován zbytek vzorku PE s EG. Z důvodu vysoké viskozity byl kompatibilizátor E před odběrem injekční stříkačkou a dávkováním předehřát na 70 °C. Po dokončení dávkování následovalo míchání, dokud celkový čas zpracování nečinil 10 min. Pro všechny vzorky byly připraveny koncentrační řady v rozmezí 10–25 % hm. EG v kompozitu. Koncentrační řada je dále vždy značena zkratkou pro daný typ polymeru a typem kompatibilizátoru, jak je zřejmé z tab. 4.

Popsaný způsob dávkování kompatibilizátorů A, D a E je nejvýhodnější, jelikož se neprojevují negativní lubrikační efekty související s mícháním kapalin o rozdílných viskozitách, není ovlivněna sypkost předmícháné směsi a související relativně snadné dávkování, přičemž je zajištěno podrobení každého vzorku metodicky stejnému předmíchání i zpracování ve vsádkovém hnětači.

#### 3.3.3 Lisování zkušebních těles

Příprava zkušebních těles probíhala lisováním a následným vyseknutím z lisované desky na požadovaný tvar. Pro lisování byly kusy kompozitu polyethylen-expandovaný grafit o vhodné velikosti a celkové hmotnosti 3–4 g vloženy na teflonovou fólii mezi ocelové bloky s distančními tělesy o výšce 0,8 mm. Vzorek v ocelových blocích byl vložen do hydraulického lisu LP-S-80 vyhřátého na 190 °C a ponechán předehřát po 4 min. Následovalo lisování za horka tlakem 2,5 MPa po dobu 30 s. Vzorek byl následně podroben chladícímu cyklu trvajícímu 2 min za lisovacího tlaku 2,5 MPa. Zkušební tělesa pro měření odporu a volt-ampérové charakteristiky o rozměrech 12,50 × 7,50 × 0,7 mm byla z lisované desky vyseknuta pomocí kovové raznice a skutečné rozměry zaznamenány pomocí digitálního mikrometru.

#### 3.3.4 Dispergace expandovaného grafitu na nanodestičky

Dispergace EG ultrazvukem sloužila k ověření možnosti přípravy vysoce kvalitních grafenových nanodestiček ve velkém množství, což by umožnilo přípravu kompozitů z předem dispergovaných nanočástic.

K dispergaci EG na grafenové nanodestičky byl použit ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD3200 s dispergačním hrotem KE 76 o průměru 6 mm. Pokud není u vzorku dále specifikován objem kapalného média a obsah EG, vždy bylo k dispergaci použito 0,1 g EG ve 100 cm<sup>3</sup> kapalného média.

Významný problém nastal při inkorporaci EG do kapalného média, proto se zařadila počáteční fluktuace ve výkonu ultrazvuku při dispergaci. Pro inkorporaci EG z hladiny, jež není snadná, byl po prvních 30 s zvýšen výkon na 80 W a poté snížen na 30 W, dokud dispergace neprobíhala 60 min, kdy byla zastavena. Odečtená hodnota přenesené energie do média po konci programu významně nevzrostla. Výkon a obavy o snížení účinnosti dispergace kvůli nutné fluktuaci plynou z poznatků z literární rešerše. V systému voda-SDS při exfoliaci ultrazvukem v kapalném médiu výtěžek grafenu závisí na výkonu ultrazvuku a přenesené energii při dispergaci [38].

K porovnání účinnosti různých kapalných médií byly zvoleny bezpečnější alternativy oproti tradičním rozpouštědlům, jako je *N*,*N*-dimethylformamid a *N*-methylpyrolidon [35; 36]. Jednalo se o ethanol (EtOH) a aceton, jež mají poskytnout uspokojivé výtěžky grafenu [37]. Dispergace byla provedena i v methylethylketonu (MEK) jakožto méně těkavé alternativě k acetonu. Velmi vysokých výtěžků má být možné dosáhnout v roztoku 0,3 % SDS ve vodě [38] nebo 15% roztoku ethanolu s 0,075 % SDS [39].

Protože vodný roztok SDS poskytl makroskopicky nejuspokojivější výsledek, byla dispergace zopakována s dvounásobnou navážkou EG a ve dvouapůlnásobku původního množství, tj. 0,25 g EG ve 250 cm<sup>3</sup> vodného roztoku s 0,3 % SDS. Rovněž byl proveden kontrolní pokus pro 0,1 % EG ve vodě s 0,3 % SDS s programem o prodlouženém vystavení výkonu ultrazvuku při 80 W po 10 min a následně 50 min při 30 W.

#### 3.4 Metody analýzy vzorků

#### 3.4.1 Základní charakterizace expandovaného grafitu

Velmi snadno stanovitelná veličina sypné hmotnosti může napovědět o charakteru plniv do kompozitů. Plniva z nanočástic mívají velmi nízké sypné hmotnosti v řádech desítek gramů na litr. Z dalšího hlediska nese sypná hmotnost informaci o možných problémech při zacházení s plnivem [68], jako je např. polétavost. Sypná hmotnost EG byla stanovena prostým vážením do objemu definovaného odměrným válcem. Při postupném plnění odměrného válce bylo dbáno na úplné zaplnění prostoru válce dávkovaným EG, aby byla odečtena skutečná sypná hmotnost. Pro každou šarži bylo stanovení provedeno třikrát.

Pro stanovení měrné elektrické vodivosti byly z práškové formy EG připraveny desky lisováním v hydraulickém lisu LPB 300. Deska byla připravena po dávkování cca 250 cm<sup>3</sup> EG mezi ocelové plechy a následném stlačení silou 160 kN. Z lisované desky byla vyseknuta zkušební tělesa pomocí ocelové raznice s obdélníkovými otvory 80 × 25 mm. Skutečné rozměry zkušebních těles byly stanoveny ze tří měření pomocí posuvného měřidla. Z každé šarže EG byly připraveny tři tělesa, jejichž odpor v podélném směru byl multimetrem stanoven třikrát po přiložení měřících hrotů na konec tělesa. Z průměrného odporu a rozměrů tělesa byla následovně vypočtena vodivost podle (39), kde  $\sigma$  je měrná elektrická vodivost, *R* měřený odpor, *a* a *b* jsou rozměry podstavy zkušebního tělesa a *L* je délka zkušebního tělesa, podél níž prochází proud mezi kontakty.

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot a \cdot b} \tag{39}$$

#### 3.4.2 Analýza měrného povrchu expandovaného grafitu adsorpcí dle Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermy

Před analýzou byl EG podroben 24 h sušícímu cyklu v sušárně při 105 °C. Následovalo navážení 25–100 mg EG do skleněné baňky. Vzorek v baňce byl vložen do povrchového analyzátoru NOVA 2200 a odvzdušněn po 20 h při 100 °C. Analýza probíhala v tekutém dusíku při 77,3 K. Z lineární části adsorpční křivky byla stanovena hodnota měrného povrchu v m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>.

#### 3.4.3 Pyknometrické stanovení hustoty

V závislosti na charakteru a vlastnostech vzorku bylo použito různých postupů stanovení hustoty, jelikož se různé postupy z hlediska reprodukovatelnosti a přesnosti stanovení více osvědčily pro určitý typ materiálu.

Stanovení hustoty používaných typů polyethylenu a kompatibilizátorů na bázi kopolymerů ethylenu bylo provedeno titrační metodou. Při stanovení bylo cca 0,1 g granulátu vsypáno do 25 cm<sup>3</sup> demineralizované vody a následovalo postupné přidávání ethanolu byretou, dokud vzorek neploval. Když vzorek začne plovat, je hustota okolní kapaliny rovna hustotě vzorku. Hustota kapaliny se následně stanoví pyknometricky(40), kde  $m_0$  je hmotnost prázdného suchého pyknometru,  $m_1$  je hmotnost pyknometru s vodou a  $m_2$  je hmotnost pyknometru naplněného kapalinou o stejné hustotě jako testovaný vzorek. Stanovení bylo pro každý vzorek provedeno třikrát.

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \tag{40}$$

Hustota kompatibilizátoru BYK MAX D4221 byla stanovena pyknometrií ve vodě. Ke stanovení byl na analytických vahách zvážen vysušený prázdný pyknometr  $m_0$ , pyknometr naplněný vodou  $m_1$ . Následně byly do suchého pyknometru naváženy 1–2 g vzorku a přesná hmotnost pyknometru se vzorkem  $m_2$  byla zaznamenána. Následně byl pyknometru doplněn demineralizovanou vodou a byla zaznamenána hmotnost pyknometru se vzorkem a vodou  $m_3$ . Stanovení bylo provedeno čtyřikrát. Hustota vzorku je poté dána podle vztahu(41).

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_0 - (m_3 - m_1)} \tag{41}$$

Stanovení hustoty vzorků kompatibilizátorů BYK 9076 a BYK 9077, jež jsou kapalinami, bylo provedeno pyknometricky prostým naplněním pyknometru. Výsledná hustota kompatibilizátorů je poté dána podle (41) kde  $m_0$  je hmotnost prázdného suchého pyknometru,  $m_1$  je hmotnost pyknometru s vodou a  $m_2$  je hmotnost pyknometru naplněného kapalným vzorkem. Stanovení bylo pro každý vzorek provedeno třikrát.

Hustota zpracovatelské přísady H byla stanovena v *n*-butanolu za odvzdušnění ve vakuu. Ke stanovení byl na analytických vahách zvážen vysušený prázdný pyknometr *m*<sub>0</sub>, pyknometr naplněný vodou *m*<sub>1</sub> a pyknometr naplněný *n*-butanolem *m*<sub>2</sub>. Do pyknometru byly naváženy 1–2 g aditiva a přesná hmotnost pyknometru se vzorkem *m*<sub>3</sub> byla zaznamenána. Následovalo doplnění pyknometru *n*-butanolem zhruba do poloviny. Poté byl pyknometr vložen do uzavřené nádoby a obsah nádoby byl vakuován na tlak cca 0,05 atmosféry, dokud nedošlo k ukončení vývinu bublin ze sedimentu vzorku na dně pyknometru. Následně byla nádoba zavzdušněna, pyknometr doplněn *n*-butanolem a byla zaznamenána hmotnost pyknometru se vzorkem a *n*-butanolem *m*<sub>4</sub>. Hustota zpracovatelské přísady H se vypočítá podle vzorce (42). Stanovení bylo opakováno třikrát.

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \frac{m_3 - m_0}{m_3 - m_0 - (m_4 - m_2)}$$
(42)

K umožnění stanovení hustoty EG použitého jako plnivo byl EG v nativní formě vermikulárních částic převeden do práškové formy. Dispergace EG probíhala ultrazvukem ve vodném roztoku SDS o koncentraci 0,3 %. Při typické proceduře bylo 0,1 g EG dispergováno ve vodném roztoku SDS pomocí ultrazvukového homogenizátoru Sonopuls HD 3200 s hrotem KE76 při výkonu 30 W po 1 h. Následovala filtrace suspenze EG na Büchnerově nálevce a vysušení filtračního koláče při 105 °C v horkovzdušné sušárně po 8 h. Filtrační koláč byl po vysušení převeden do ethanolu, důkladně rozmíchán a následně opět filtrován na Büchnerově nálevce, aby došlo k odstranění zbytků dodecylsulfátu sodného z EG dispergovaného ve vodě. Po vysušení v horkovzdušné sušárně při 80 °C trvajícím 8 h byl obdržen EG v dispergované prážkové formě vhodný ke stanovení hustoty. Na analytických vahách byl zvážen vysušený prázdný pyknometr  $m_{0}$ , pyknometr naplněný vodou  $m_1$  a pyknometr naplněný n-butanolem  $m_2$ . Do pyknometru bylo naváženo 0,05–0,1 g dispergovaného EG a přesná hmotnost pyknometru se vzorkem

*m*<sup>3</sup> byla zaznamenána. Následovalo doplnění pyknometru *n*-butanolem zhruba do poloviny. Poté byl pyknometr vložen do uzavřené nádoby a obsah nádoby byl vakuován na tlak cca 0,05 atmosféry, dokud nedošlo k ukončení víření EG a vývinu bublin ze sedimentu vzorku na dně pyknometru. Následně byla nádoba zavzdušněna, pyknometr doplněn *n*-butanolem a byla zaznamenána hmotnost pyknometru se vzorkem a *n*-butanolem *m*<sup>4</sup>. Hustota EG je dána vzorcem (42). Stanovení bylo opakováno třikrát.

### 3.4.4 Strukturní charakterizace kompatibilizátoru pomocí infračervené spektrometrie (FT-IR)

Pro posouzení vlivu struktury kompatibilizátoru na účinek v kompozitu polyethylen-expandovaný grafit bylo využito strukturní analýzy pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR). Měření FT-IR spekter bylo provedeno v atmosféře okolního vzduchu na spektrometru Tensor 27 v módu úplného zeslabeného odrazu (ATR) v rozmezí vlnočtů 4000–600 cm<sup>-1</sup> na diamantovém krystalu s absorpčními pásy v oblasti vlnočtů 2400–1900 cm<sup>-1</sup>. Pro spektrum bylo provedeno 32 skenů s rozlišením 4 cm<sup>-1</sup>.

## 3.4.5 Kvantifikace množství grafenu v disperzi spektrofotometrií v ultrafialové a viditelné části spektra (UV-VIS)

Disperze grafenových nanodestiček připravených z EG podle 3.3.4 byly před UV-VIS spektrofotometrickým stanovením zhomogenizovány po 10 min v ultrazvukové lázni. Následně byla homogenizovaná suspenze podrobena centrifugaci při 3000 rpm po 30 min, aby došlo k oddělení rychle sedimentujících mikročástic od nanočástic grafenu. Supernatant byl odebrán do křemenné kyvety o optické délce 5 mm. Pro MEK a aceton byla použita křemenná kyveta s optickou délkou 1 mm, jelikož obě rozpouštědla obsahují absorpční pás  $\pi \rightarrow \pi^*$  karbonylové skupiny. Při použití kyvety s větší optickou délkou byla absorbance mimo měřící rozsah přístroje. Absorpční spektra byla měřena v oblasti 230-700 nm na spektrofotometru Cary 60.

Z hlediska přípravy vzorku pro UV-VIS spektrofotometrii se osvědčil program centrifugace při 3000 rpm po 30 min. Pokud byly zvoleny nižší otáčky nebo kratší časový interval, nedošlo k sedimentaci v některých vzorcích dispergovaných ve vodě. Uvedený program centrifugace byl pro přípravu vhodného supernatantu potřebný, protože byly grafenové nanodestičky připravovány z vysoce porézního EG, nikoliv z mletého grafitu [35; 37; 39], jehož nedispergované frakce snadněji sedimentují, na rozdíl od porézních mikročástic EG.

### 3.4.6 Reologická charakterizace měřením objemového indexu toku (MVR)

Objemový index toku (MVR) použitých granulátů byl stanoven na plastometru MMF 7024. K měření byla použita standardní tryska s průměrem kapiláry 2,095 mm a délkou kapiláry 8 mm. Při měření bylo do plastometru vyhřátého na 190 °C po částech nasypáno a napěchováno  $5 \pm 0,2$  g granulátu vzorku. Následoval předehřev vzorku po 240 s při zatížení pístem. Po dokončení předehřevu bylo na píst vloženo závaží 2,16 kg a bylo započato měření, které bylo ukončeno po 10 min.

#### 3.4.7 Charakterizace morfologie rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM)

Morfologie kompozitů PE s EG byla sledována na kryogenních lomových plochách pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Lomové plochy byly připraveny z lisovaných těles. Tělesa vyseknutá raznicí do tvaru dog-bone 5A byla opatřena vrubem v oblasti krčku a podchlazena v kapalném dusíku po 10 min. Následně byla tělesa uchopena ve dvou bodech za lopatky. Lomová plocha byla připravena úderem kladiva na větší plochu krčku tělesa na protilehlé straně od vrubu.

Ke sledování morfologie EG a lomových ploch připravených kompozitů byl použit rastrovací elektronový mikroskop MIRA3-XMU. Před měřením byl povrch všech vzorků pokoven vrstvou zlata o tloušťce 15 nm. Snímkování probíhalo v módu detekce sekundárních a zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 10 kV a pracovní vzdálenosti 10–11 mm.

#### 3.4.8 Stanovení konduktivity měřením volt-ampérové charakteristiky

Ke stanovení konduktivity polyethylenu a kompozitů polyethylen-expandovaný grafit o vysokém odporu (nad  $2 \cdot 10^6 \Omega$ ) bylo využito měření volt-ampérové charakteristiky za pomoci elektrometru 6517-B. Odpor se rovná směrnici volt-ampérové charakteristiky a konduktivita se vypočítá dle rovnice (39).





Měření probíhalo v geometrickém uspořádání experimentu vyobrazeném na obr. 11 v rozmezí napětí -1 V až 1 V na zkušebních tělesech z lisovaných vzorků o přibližných rozměrech  $12,5 \times 7,5 \times 0,7$  mm, přičemž přesné rozměry zkušebních těles byly zaznamenány pomocí mikrometru. Měření bylo provedeno na třech zkušebních tělesech pro každý vzorek.

#### 3.4.9 Stanovení konduktivity pomocí mikroohmmetru

Pro vysoce vodivé vzorky bylo ke stanovení konduktivity EG a kompozitů polyethylen-expandovaný grafit využito měření odporu zkušebního tělesa na mikoohmmetru 34420A. Měření probíhalo v geometrickém uspořádání experimentu vyobrazeném na Obr. 11 a bylo provedeno na třech zkušebních tělesech pro každý vzorek. Konduktivita byla následně vypočtena dle (39).

### 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Hodnocení expandovaného grafitu jako plniva do polymerních kompozitů

Pro přípravu nanokompozitů je stěžejní vybrat formu EG, která bude nejvhodnějším prekurzorem pro vznik nanočástic, nebo přímo z EG nanočástice připravit. Dobře dispergovaný systém nanočástic s vhodným podílem aglomerátů v polymerní matrici dosahuje nejnižších perkolačních prahů a nejvyšších vodivostí ve srovnání s ideálně distribuovanými nanočásticemi nebo mikročásticemi [63]. Pokud je šarže EG nedostatečně expandovaná, lze daný EG považovat za mikroplnivo. Pokud při zpracování nevznikne nanokompozit, bude k překročení perkolačního prahu potřeba použít příliš vysoké koncentrace EG na rozdíl od případu, kdy by byla zvolena vhodná vysoce expandovaná šarže EG.

Hodnocení EG můžeme provádět pomocí jednoduchých provozních zkoušek hodnotících čistotu a míru expanze EG podle laboratorně snadno stanovitelných vlastností. Další náročnější možností je EG charakterizovat instrumentálními metodami jako je stanovení měrného povrchu adsorpcí podle BET izotermy nebo přímé pozorování morfologie pomocí SEM.

#### 4.1.1 Srovnání expandovaného grafitu z hlediska základních vlastností

Základními kritérii výběru vhodné šarže EG, k další pokročilejší charakterizaci, budou vysoká měrná elektrická vodivost, nízká sypná hmotnost. Výsledky průměrných hodnot stanovovaných veličin sloužících k charakterizaci EG jsou uvedeny v tab. 5.

Šarže EG	Sypná hmotnost [g · dm <sup>-3</sup> ]	σ [S·cm <sup>-1</sup> ]
EG1	15,33 ± 0,12	9,8 ± 0,2
EG2	18,4 ± 1,1	16 <u>+</u> 7
EG3	42,6 ± 1,6	4,3 ± 0,5
EG4	24,3 ± 0,6	21 <u>+</u> 4
EG5	8,9 ± 0,3	6,4 ± 1,1
EG6	$8,77 \pm 0,15$	27 ± 3
EG7	4,96 ± 0,10	42,0 ± 1,2
EG8	5,92 ± 0,17	45 <u>±</u> 3

Tab. 5 Výsledky stanovení sypné hmotnosti a konduktivity dostupných šarží EG

Z hlediska měrné elektrické vodivosti je až na ojedinělé výjimky (EG5 z tab. 5) zřetelně vidět trend v závislosti hodnot na sypné hmotnosti a související míry expanze EG. S rostoucí mírou expanze a klesající sypnou hmotností roste konduktivita EG, což lze přisoudit vyšší čistotě více expandovaného EG.

Na základě výsledků základních testů vlastností EG lze k další charakterizaci vybrat tři šarže. Jedná se o nejvíce elektricky vodivou šarži EG7, nejvíce expandovanou šarži EG 8 a EG6, protože obsahuje nejnižší podíl kyselých nečistot.

## 4.1.2 Výběr formy expandovaného grafitu pro dávkování při přípravě kompozitu polyethylen-expandovaný grafit

K úspěšné produkci nanokompozitů z předem dispergovaných nanodestiček je potřebné se zaměřit na možnosti dispergace v různých prostředích s ohledem na nízkou toxicitu a hořlavost. V případě nalezení vhodného média a postupu procesu musí následovat ověření možnosti škálování produkce nanodestiček, jelikož zdrojová literatura pracuje s relativně malým množstvím materiálu, pod 20 cm<sup>3</sup> suspenze o koncentracích v řádech desetin procent [37; 38; 39].

Kapalné médium	EG [g]	Objem [cm <sup>3</sup> ]	Energie [kJ]	Zbytek na hladině	Kvalita suspenze	Aglomeráty
EtOH	0,1	100	109	Ne	NOK	Vše
Aceton	0,1	100	110	Ne	NOK	Vše
МЕК	0,1	100	108	Ne	NOK	Vše
Voda-EtOH-SDS	0,1	100	110	Ano	РОК	Povrch
Voda-SDS	0,1	100	109	Ne	ОК	Ne
Voda-SDS 80 W	0,1	100	130	Ne	ОК	Ne
Voda-SDS ×2,5	0,25	250	110	Ano	РОК	Hladina, dno
Voda-SDS 0,2 g EG	0,2	100	110	Ano	РОК	Hladina, dno

<b>Γab. 6</b> Shrnutí složení a	výsledků dispergace EG	G ultrazvukem na grafenové nanoc	lestičky
---------------------------------	------------------------	----------------------------------	----------

Výsledky makroskopického pozorování suspenzí dispergovaného EG v tab. 6 jasně poukazují na významné rozdíly mezi jednotlivými kapalnými médii. Hořlavé organické kapaliny umožní dispergaci veškerého EG, ale suspenze není v řádu hodin stabilní. Směs vody, EtOH s obsahem 0,075 % SDS umožní dispergaci stabilní suspenze, ale nedojde k inkorporaci veškerého dávkovaného EG z hladiny. Nejlepších výsledků je podle makroskopického hodnocení při přípravě dosaženo v roztoku 0,3 % SDS ve vodě, ale na dostupném ultrazvukovém homogenizátoru nelze produkci škálovat.

Güller et. al. [37] navrhnuli postup srovnání různých suspenzí nanodestiček dlouhodobým sedimentačním testem. Kvalitnější suspenze s vyšším množstvím vysoce exfoliovaného grafenu by téměř neměla sedimentovat. Suspenze horší kvality sedimentují různě rychle v závislosti na kvalitě grafenu v suspenzi.

Čas sedimentace [dny]	EtOH	Aceton	MEK	Voda- EtOH- SDS	Voda- SDS ×2,5	Voda SDS 80 W	Voda SDS 0,2 g EG	Voda SDS
2	Většina	Vše	Vše	Minorita	Minorita	Ne	Ne	Ne
4	Většina	Vše	Vše	Část	Část	Ne	Minorita	Ne
48	Vše	Vše	Vše	Část	Část	Část	Část	Ne

**Tab. 7** Výsledky makroskopického hodnocení dlouhodobých sedimentačních testů jako kritéria kvality suspenze grafenu

Pokud srovnáme výsledky sedimentačních testů z tab. 7 s dostupnou literaturou, nejsou příliš shodné. V čistém EtOH začal pevný podíl suspenze sedimentovat ihned po přípravě, nikoliv mezi pátým až šestnáctým dnem. Obdobně veškerý pevný podíl suspenze v prostředí acetonu rapidně sedimentuje, na rozdíl od uváděné sedimentace po pátém dni. Mezi hlavní rozdíly se srovnávaným postupem se řadí využití EG, nikoliv jemně mletého grafitu. Dalším kritickým rozdílem bránícím v přímém srovnání výsledků je až dvanáctinásobný výkon ultrazvuku a nižší koncentrace suspenze 0,7mg · cm<sup>-3</sup> [37] oproti použitým 30 W při koncentraci 1 mg · cm<sup>-3</sup>. Při srovnání výsledků sedimentačních testů z tab. 7 s makroskopickým hodnocením suspenzí podle tab. 6 můžeme sledovat shodný trend, čerstvě připravené makroskopicky vyhovující suspenze vykazují velmi malou míru sedimentace i v delších časových intervalech.

Instrumentálně lze míru dispergace EG nebo grafitu srovnat kvantifikací UV-VIS spektrofotometrií, kdy lze mezi vzorky srovnávat absorpční pás s maximem při 270 nm odpovídající přechodu  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronů mezi dvojnými vazbami v hexagonální mřížce grafenu [38]. Naměřená UV-VIS spektra supernatantu po centrifugaci na obr. 12 opět potvrzují závěry makroskopického pozorování při přípravě a sedimentačních testů. Nejvhodnějším médiem je voda s 0,3 % SDS a 0,1 % EG. V jakémkoliv jiném případě je míra dispergace EG na grafen nižší. Prodloužené vystavení suspenze vyššímu výkonu ultrazvuku negativně ovlivní výsledek dispergace. Z nejlépe dispergovaného vzorku klesne předáním dalších 20 kJ absorbance supernatantu při 270 nm na polovinu. Původní hypotéza o negativech předání přílišného množství energie vyslovená Hassanem et. al. [38] byla potvrzena a do budoucna lze doporučit pouze krátkodobou fluktuaci ve výkonu na začátku programu k rozmíchání veškerého EG z hladiny.

Co se týče možností dispergace v málo propustných prostředích acetonu a MEK, nelze tvrdit, že by se podle UV-VIS dosáhlo pozitivního výsledku. Absorpční pás  $\pi \to \pi^*$  grafenu lze pozorovat i v obdobně málo propustném prostředí *N,N*-dimethylformamidu [35] a ve spektrech pro suspenze MEK s acetonem z obr. 12 není přítomen.



**Obr. 12** UV-VIS spektra slepých pokusů a supernatanu suspenzí dispergovaného EG v různých kapalných médiích po 30 min centrifugaci při 3000 rpm



**Obr. 13** SE SEM snímky a) nanodestičky grafenu a b) aglomerátu nanodestiček vzniklých dispergací EG ultrazvukem o výkonu 30 W; zvětšeno 100 000  $\times$ 

Příprava grafenových nanodestiček v roztoku 0,3 % SDS ve vodě byla nejúspěšnější metodou dispergace EG na grafen, jak naznačuje nejvyšší zaznamenaná hodnota absorbance supernatanu při 270 nm a pozorování odparku suspenze pomocí SEM na obr. 13, kde je možné sledovat aglomerát nanodestiček a samotnou nanodestičku s tloušťkou cca 17 nm a průměru několik mikrometrů.

Ačkoliv byla dispergace EG na nanodestičky možná v pětinásobném množství oproti výsledkům dosažených Hassanem et. al. [38], nelze produkci na dostupném ultrazvukovém homogenizátoru více škálovat. Produkce nanokompozitů přímo z nanodestiček je v případě použití laboratorně připravených grafenových nanodestiček možná pouze ve velmi malých množstvích, např. za využití specializovaného v mikrokompaundéru, ne na dostupném laboratorním hnětači.

Jelikož není cesta přípravy nanokompozitů přímo z nanodestiček schůdná ve větším než velmi malém měřítku, je nejvhodnější vybrat nejvíce expandovanou šarži EG. Podle charakterizace v přechozí části 4.1.1 byly vybrány tři šarže EG, jejichž průměrné hodnoty měrného povrchu obsahuje tabulka tab. 8.

**Tab. 8** Výsledky stanovení měrného povrchu vybraných šarží EG adsorpcí  $N_2$  podle BET izotermy

	EG6	EG7	EG8
a $[m^2 \cdot g^{-1}]$	20 <u>±</u> 4	39 <u>±</u> 6	52 <u>+</u> 10

Na základě výsledků stanovení měrného povrchu podle BET z tab. 8 lze pozorovat trend související se stanovenou sypnou hmotností. S klesající sypnou hmotností roste stanovený měrný povrch. Nárůst v hodnotách měrného povrchu lze dále vysvětlit pomocí morfologické charakterizace částic EG pomocí SEM z obr. 14. Mezi vzorky EG6 až EG8 lze opět pozorovat s klesající hodnotou sypné hmotnosti a odpovídajícím nárůstem měrného povrchu významné změny v detekované struktuře. Vzorek EG6 je nejméně expandovaný, částice je tvořena porézní, ale relativně kompaktní hmotou. Při větším přiblížení lze vidět, že EG6 se skládá z destičkovitých částic držících pospolu. V případě EG7 z položky c) obr. 14 lze rozeznat vyšší míru narušení struktury, kdy se vyskytují mimo prasklin ve směru nejdelší osy částice také občasné horizontální poruchy. Při větším zvětšení lze rozeznat mnohem více separovaných destičkovitých částic oproti předchozí EG6. Vermikulární částice nejvíce expandované šarže EG8 je při nižším zvětšení v položce e) mnohem více porézní a povrch částice je pravidelně rozdělen poruchami ve všech směrech na strukturované porézní útvary. Detail z položky f) oproti šaržím EG6 a EG7 potvrzuje nejvyšší míru expanze, kdy lze pozorovat oddělené destičky ve volných skladech.

Na základě výsledků dispergace a charakterizace EG se jako nejvhodnější přístup k přípravě elektricky vodivých nanokompozitů jeví použít nejvíce expandovanou šarži EG8 bez předchozího kroku dispergace na nanodestičky.



**Obr. 14** SE SEM snímky a-b) EG6; c-d) EG7 a e-f) EG8 zvětšených 500 × nalevo a 10 000 × vpravo

## 4.2 Závislost elektrických vlastností kompozitu polyethylen-expandovaný grafit na struktuře polyethylenu

Rozdíly ve vlastnostech kompozitů PE se stejným obsahem elektricky vodivého plniva mohou být způsobeny různými příčinami. Molekulární struktura polymerní matrice a interakce mezi plnivem a polymerní matricí mohou hrát významnou roli, kdy vyšší míra interakcí umožní lepší dispergaci částic EG [48]. Mimo jiné vlastnosti výsledných může významně ovlivnit také nadmolekulární kompozitů struktura [19]. V semikrystalické polymerní matrici, kam se PE řadí, se v závislosti na velikosti a distribuci velikostí krystalických oblastí může významně měnit vodivost kompozitu [19; 69]. Příčina leží v možném vytěsnění elektricky vodivých částic do amorfní fáze mezi krystalickými útvary, jež má výraznější účinek s rostoucí velikostí krystalické fáze. Naopak, efektivita EG jako elektricky vodivého plniva závisí na případné nukleační aktivitě EG, pokud bude EG nukleovat krystalickou fázi, nebude možné, aby tvořil vodivé cesty v kompozitu [19].

Hustota PE je jednou z veličin ovlivněných krystalinitou. Pokud má PE matrice vyšší hustotu, pak obsahuje vyšší podíl krystalické fáze. Proto byly pro sledování efektu molekulární a nadmolekulární struktury na přípravu elektricky vodivých kompozitů PE s EG zvoleny čtyři extruzní typy PE relativně srovnatelné viskozity s různou hustotou. Hodnoty hustoty a MVR použitých typů PE obsahuje tab. 9.

Polyethylen	Zkratka	d [g · cm⁻³]	MVR [ $cm^3 \cdot 10 min^{-1}$ ]
LITEN BB61-060	HD	0,9439 <u>+</u> 0,0011	0,81 ± 0,04
BRALEN FA03-01	LD	0,9171 <u>+</u> 0,0005	0,351 <u>+</u> 0,011
ATTANE SL 4102G	ULD	0,9037 ± 0,0006	1,319 ± 0,004
ENGAGE 8100	POE	0,8731 ± 0,0004	1,247 ± 0,013

Tab. 9 Stanovené hustoty a MVR použitých typů PE

Pro korektní popis závislost vodivosti kompozitu na obsahu EG je nutné pracovat s objemovými zlomky EG a matrice. Zvláště kritické je následné použití objemových zlomků pro charakterizaci kompozitů pomocí modelů popisujících vodivost v kompozitech. Stanovená hodnota hustoty EG ( $2,20 \pm 0,019$ ) g·cm<sup>-3</sup> je ve shodě s relevantními daty podle dostupné literatury [33; 57; 63]. Hustota použité zpracovatelské přísady H je ( $2,06 \pm 0,08$ ) g·cm<sup>-3</sup>. Objemový zlomek EG  $\varphi$  v kompozitu byl vypočten podle směšovacího pravidla (43), kde *w*<sub>i</sub> je hmotnostní zlomek a  $\rho_i$  hustota složky kompozitu skládajícího se z PE matrice, EG a zpracovatelské přísady *H*.

$$\varphi = \frac{\frac{W_{EG}}{\rho_{EG}}}{\frac{W_{EG}}{\rho_{EG}} + \frac{W_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{W_{H}}{\rho_{H}}}$$
(43)



**Obr. 15** Závislost konduktivity kompozitů různých typů PE na objemovém zlomku EG a) a linearizace závislosti konduktivity podle modelů náhodné sítě rezistorů Miller-Abrahamse (RRNMA), teorie perkolačního prahu (PT) a obecné teorie efektivního média (GEM)

Podle výsledků stanovení měrné elektrické vodivosti v levém horním rohu obr. 15 nepřekročily perkolační práh kompozity v LDPE matrici. Nejvíce vodivé kompozity s nejmenším množstvím EG byly připraveny z HDPE. Nižší maximální vodivosti dosáhly kompozity v ULDPE matrici a nejméně vodivé byly za perkolačním prahem kompozity s POE matricí. S výjimkou kompozitů v LDPE matrici by na základě informací o vodivosti kompozitů mohlo být možné potvrdit úvodní předpoklad, že vyšší míra krystalinity vytěsněním plniva mimo krystalickou fázi usnadní vznik spojité sítě v kompozitu. Příčina bude ležet v interakcích souvisejících s molekulární strukturou. Lineární řetězce HDPE, ULDPE a POE v kombinaci s vyšším volným objemem kopolymerů s 1-oktenem umožnily snazší dispergaci EG na nanodestičky oproti významně rozvětveným makromolekulám LDPE.

Výsledky linearizace závislosti konduktivity podle modelů popisujících vodivost kompozitů z nevodivé matrice a vodivého plniva vykazují po nalezení nejvyšší míry shody napříč různými typy PE různou míru shody, jak je zřejmé z hodnot koeficientu determinace R<sup>2</sup> z obr. 15. Kompozity EG v ULDPE a HDPE matrici se nejvíce shodují s PT modelem, naopak kompozity v POE matrici jsou řízeny velmi vysokou mírou shody podle modelu RRNMA.

Tab. 10 Objemový zlomek při perkolačním prahu odečtený z linearizace podle PT a GEM	1
modelů	

	φ <sub>p</sub> [-] – PT	φ <sub>p</sub> [-] – GEM
HD	0,0579	0,0661
ULD	0,0679	0,0752
POE	0,0422	0,0523

Výsledky stanovení perkolačního prahu podle PT a GEM shrnuté v tab. 10 napovídají, že model PT není příliš vhodný pro stanovení perkolačního prahu, jelikož byla při fitování jako nejvyšší shoda s lineární funkcí nalezena hodnota perkolačního prahu při spodní hranici intervalu, kde by měl podle vodivosti nastávat perkolační práh. Spodní hodnota intervalu byla volena jako přesná experimentální koncentrace EG v polymerní matrici s konduktivitou v řádu  $10^{-12}$  S · cm<sup>-1</sup>. Na rozdíl od PT se pomocí GEM modelu našla hodnota perkolačního prahu z oblasti, kde byl perkolační práh předpokládán. Stále je nutné považovat nalezené hodnoty perkolačního prahu za "orientační", zvláště když jsou experimentální data nejméně shodná s modelem GEM.

Na základě pozorování kryogenních lomových ploch z obr. 16, je referenční lomová plocha čistého HDPE v položce a) typickým příkladem křehkého lomu s lomovými křivkami. Významně rozdílné jsou snímky lomové plochy kompozitu s 25 % EG, kde lze pozorovat dispergované nanodestičky a relativně malé aglomeráty. Nejspíše díky nízké adhezi k EG došlo ke zhouževnatění HDPE matrice a přetvoření lomové plochy plastickou deformací.

Pro LDPE matrici SEM snímky lomových ploch d-f) z obr. 16 jasně vysvětlují výsledky měření konduktivity. Křehký lom odhalil, že nedošlo k dispergaci EG na nanodestičky, ale většina EG je přítomna ve formě aglomerátů viditelných při menším zvětšení. Vyšší adheze LDPE k EG umožnila postup lomu skrze částice a způsobila vytáhnutí nanodestiček z lomové plochy.



**Obr. 16** Kryogenní lomové plochy čistých matric a) HD a d) LD z detekce SE; g) ULD; j) POE a kompozitů s obsahem 25 % EG b-c) HD; e-f) LD; h-i) ULD k-l) POE; z detekce zpětně odražených elektronů (BSE) zvětšené vlevo a uprostřed 10 000 × a vpravo 1 000 ×; žlutými šipkami vyznačeno plastické přetvoření lomové plochy; zelenými šipkami nanodestičky a červenými aglomeráty EG

Z položek g-i) na obr. 16 lze konstatovat, že ULDPE je více houževnaté, na lomové ploše reference došlo k částečnému plastickému přetvoření lomové plochy. Kompozit s 25 % hm. EG obsahuje poměrně dobře dispergované nanodestičky a několik menších aglomerátů. V lomové ploše kompozitu není plastické přetvoření lomové plochy patrné, přídavek dobře dispergovaného EG na rozdíl od HDPE nezpůsobil zvýšení houževnatosti. Vyznačené aglomeráty v položce i) jsou vlivem smykového namáhání při zpracování sbaleny do rolí.

Lomové plochy reference a kompozitu na bázi POE jsou uvedeny v položkách j-l) obr. 16. Referenční lomovou čisté matrice odhaluje lomovou plochu s trhlinou a puklinami. Pro kompozit lze podle částečného odhalení mnoha dobře dispergovaných náhodně orientovaných nanodestiček usoudit, že POE má nejvyšší adhezi k EG a nanodestičkám [14]. Nejvyšší mírou adheze a obsahem mnoha nanodestiček by bylo možné vysvětlit nejvyšší shodu s modelem RRNMA. Vlivem výborné dispergace na nanodestičky a vysoké míry obalení matricí je zabráněno přenosu náboje dotykem, proto dochází k přenosu elektrického proudu přeskokem. Mnoho náhodně orientovaných nanodestiček obalených matricí vytváří náhodný shluk, jak model předpokládá [5].

## 4.3 Vliv kompatibilizátoru na elektrické vlastnosti a morfologii kompozitu polyethylen-expandovaný grafit

Na základě relevantních informací z kapitoly 1.5.1, by mělo být možné výběrem vhodného kompatibilizátoru ovlivnit interakce PE s EG, což by umožnilo přípravu kompozitu s nižším perkolačním prahem a vyšší vodivostí při stejné koncentraci EG. Mimo jiné může vhodný kompatibilizátor velmi pozitivně ovlivnit reologické vlastnosti taveniny vysoce plněného kompozitu a z mechanických vlastností zachovat např. vyšší tažnost.

V návaznosti na dosud dosažené výsledky (viz kapitola 4.2) bude vhodné se zaměřit na charakterizaci kompatibilizátoru z hlediska stanovení hustoty, vysvětlit změny v interakcích s EG popisem molekulární struktury pomocí FT-IR. V návaznosti na charakterizaci kompatibilizátorů poté porovnat měrnou elektrickou vodivost, perkolační práh a míru shody s modely konduktivity kompozitu mezi různými kompatibilizátory v různých typech PE, včetně morfologické charakterizace kompozitu sledováním lomových ploch pomocí SEM.

#### 4.3.1 Charakterizace vybraných kompatibilizátorů

Jako v případě nekompatibilizovaných kompozitů je pro možnost vzájemného srovnání připravených kompozitů a následnou aplikaci matematických modelů na stanovenou konduktivitu nutné přepočítat obsah EG v kompozitu na objemový zlomek. Na základě stanovených hodnot hustoty použitých kompatibilizátorů z tab. 11 byl následně vypočten objemový zlomek EG  $\varphi$  v kompatibilizovaném kompozitu podle směšovacího pravidla (44), kde *w*<sub>i</sub> je hmotnostní zlomek a  $\rho_i$  hustota složky kompozitu skládajícího se z PE matrice, EG, kompatibilizátoru *K* a zpracovatelské přísady *H*.

$$\varphi = \frac{\frac{W_{EG}}{\rho_{EG}}}{\frac{W_{EG}}{\rho_{EG}} + \frac{W_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{W_{H}}{\rho_{H}} + \frac{W_{K}}{\rho_{K}}}$$
(44)

Pro použité kopolymery ethylenu, u nichž bylo možné stanovit MVR (viz tab. 11), došlo v průběhu měření ke změnám ve struktuře kompatibilizátoru, což způsobilo změnu v měřených hodnotách v čase a vyšší směrodatnou odchylku. Pro kompatibilizátor B se vysvětlení skrývá v možnosti epoxidových skupin postupně v průběhu měření vzájemně reagovat, což vedlo k nárůstu viskozity v čase. Naopak kompatibilizátor C, jež by měl být kopolymer EVA, je v čase náchylný na termooxidační degradační reakce, což vyústí ve snížení viskozity. Na základě měření MVR a vlastností kompatibilizátorů A, D a E lze předpokládat, že kompatibilizátor B zvýší při přípravě kompozitů viskozitu, naopak kompatibilizátory A, C, D a E budou různou mírou taveninu ztekucovat.

Kompatibilizátor	d [g · cm <sup>-3</sup> ]	MVR [ $cm^3 \cdot 10 min^{-1}$ ]	Poznámka
А	1,24 <u>+</u> 0,03	-	Kapalina při 100 °C
В	0,9657 <u>+</u> 0,0010	4,0 ± 0,5	-
С	0,9689 <u>+</u> 0,0005	3,5 ± 0,4	-
D	1,058 ± 0,008	-	Kapalina při T <sub>lab</sub>
Ε	1,064 <u>+</u> 0,011	-	Kapalina při T <sub>lab</sub>

**Tab. 11** Výsledky stanovení hustoty použitých kompatibilizátorů a MVR pro kompatibilizátory B a C



Obr. 17 ATR FT-IR spektra použitých kompatibilizátorů A-E

Naměřená FT-IR spektra pro používané kompatibilizátory obsahuje obr. 17. Ve spektru kompatibilizátoru A nelze z absorpčních pásů v oblasti okolo 2900 cm<sup>-1</sup> a 1500-1300 cm<sup>-1</sup> vyvodit jiný závěr než, že se jedná o látku obsahující methylové a methylenové skupiny [70]. Přítomnost dlouhých segmentů methylenových skupin za sebou odpovídajících polyethylenu dokazuje kolébavá vibrace methylenové skupiny při 734 cm<sup>-1</sup> [70]. Kompatibilizátor A obsahuje karbonylovou skupinu esteru, což dokazuje intenzivní absorpční pás pro valenční vibraci karbonylové skupiny při 1724 cm<sup>-1</sup> s doplňkovým pásem při 1257 cm<sup>-1</sup> odpovídajícím valenční vibraci jednoduché vazby kyslík-uhlík v esteru. Přítomnost druhého intenzivního absorpčního pásu pro karbonylovou skupinu při 1694 cm<sup>-1</sup> není zvlášť v látce z více strukturních motivů s vyšší molekulovou hmotností snadno přiřaditelná. Za předpokladu, že je možné přiřadit rameno při 3024 cm<sup>-1</sup> přítomnosti methylenové skupiny vázané na atom síry [70] a absorpční pás při 691 cm<sup>-1</sup> valenční vibraci vazby síra-uhlík [70; 71], lze absorpci karbonylové skupiny při 1694 cm-1 přiřadit thiolesteru [70; 71]. Přítomnost thiolesteru může být následně prokázána intenzivním doplňkovým pásem pro valenční vibraci vazby uhlíku na atom síry při 1163 cm<sup>-1</sup>, jež je typický pro sloučeniny obsahující karbonylovou skupinu vázanou na atom síry [71]. Makromolekuly kompatibilizátoru A s makroskopickým chováním připomínajícím vosk by následně mohly být tvořeny strukturními motivy segmentů z polyethylenu, esteru kyseliny akrylové a thiolesteru kyseliny akrylové nebo methakrylové.

Ve FT-IR spektru kompatibilizátoru B lze absorpční pásy při 2919 a 2850 cm<sup>-1</sup> přiradit valenční antisymetrické a symetrické vibraci methylenových skupin. Přítomnost dlouhých řetězců z opakujících se methylenových skupin potvrzuje kolébavá vibrace methylenové skupiny při 721 cm<sup>-1</sup> [70]. Velmi intenzivní absorpční pás při 1734 cm<sup>-1</sup> náleží absorpci valenční vibrace karbonylové skupiny v esteru. Doplňkové absorpční pásy náležící antisymetrické a symetrické valenční vibraci jednoduché vazby kyslík-uhlík v esteru jsou při 1194 cm<sup>-1</sup> a 1161 cm<sup>-1</sup>. O přítomnosti methylesteru napovídá kolébavá vibrace methylové skupiny při 1002 cm<sup>-1</sup>. Méně výrazná absorpce pro symetrickou valenční vibraci vazby kyslík-uhlík v monosubstituovaném epoxidu se nachází při 1256 cm<sup>-1</sup> [70; 71]. Jako potvrzení přítomnosti epoxidových skupin může sloužit dublet při 910 cm<sup>-1</sup> pro antisymetrickou deformaci kruhu epoxidu s pásem symetrické deformace při 820 cm<sup>-1</sup> [71]. Je možné konstatovat, že se jedná o kopolymer ethylenu s glycidylmethakrylátem a methylakrylátem.

Ve FT-IR spektru kompatibilizátoru C jsou jako v případě kompatibilizátoru B přítomny identické absorpční pásy, jež odpovídají delším segmentům z polyethylenu. Intenzivní absorpční pás při 1735 cm<sup>-1</sup> odpovídá absorpci valenční vibrace karbonylové skupiny v esteru, jež společně s absorpčním pásem 1236 cm<sup>-1</sup> valenční vibrace jednoduché vazby kyslík-uhlík v esteru a kolébavou vibrací methylové skupiny acetátu 1018 cm<sup>-1</sup> [70] velmi vhodně odpovídají esteru kyseliny octové. Výsledky charakterizace kompatibilizátoru C FT-IR potvrzují, že se skutečně jedná o kopolymer EVA.

Ve FT-IR spektru kompatibilizátoru D absorpční pásy z oblasti okolo 2900 cm<sup>-1</sup> a 1500-1300 cm<sup>-1</sup> naznačují přítomnost methylenových a methylových skupin ve

struktuře, ale z pozorovaných absorpčních pásů nelze vyčíst přesnější informace. Mnohem významněji o molekulární struktuře kompatibilizátoru D hovoří přítomnost absorpčního pásu valenční vibrace vazby dusík-vodík při 3480 cm<sup>-1</sup> a absorpce v oblasti okolo 1700 cm<sup>-1</sup> charakteristická pro karbonylovou skupinu. Posunutí absorpčního pásu vazby dusík-vodík k vyšším vlnočtům za významného rozšíření můžeme vysvětlit nižší koncentrací absorbujících vazeb v kompatibilizátoru [71]. Absorpce valenční vibrace karbonylové funkce při 1734 cm<sup>-1</sup> a doplňkový absorpční pás při vlnočtu 1241 cm<sup>-1</sup> pro valenční vibraci vazeb kyslík-uhlík potvrzují přítomnost esterových skupin. Esterové vazby jsou s největší pravděpodobností realizovány s polyethylenglykolem, jež dokazují intenzivní absorpční pásy při 1098 a 1014 cm<sup>-1</sup> pro antisymetrické a symetrické valenční vibrace vazeb uhlík-kyslík-uhlík v etheru [70; 71]. Další, méně výrazné, ale velmi důležité, absorpční pásy v oblasti pro karbonylovou skupinu můžeme přiřadit absorpci při vlnočtu 1666 cm<sup>-1</sup> valenční vibrace karbonylu v terciárním amidu a širší absorpční pás při 1644 cm<sup>-1</sup> antisymetrickému valenční vibraci karbonylové vazby v alkylamoniové soli karboxylové kyseliny [70]. Přítomnost terciárního amidu postrádajícího další doplňkové pásy v oblasti pod 1600 cm<sup>-1</sup> lze vysvětlit možností větvení polyethyleniminu při polymeraci na přidaném primárním aminu. Uvedenou hypotézu můžeme konfrontovat s tvrzením od výrobce, že se jedná o N-substituovanou amonnou sůl. Část větvených řetězců podle FT-IR spektra není navázána jako *N*-substituovaná amonná sůl, ale jako terciární amid. Kompatibilizátor D na základě interpretace FT-IR spekter s největší pravděpodobností tvoří páteřní řetězec z kyseliny poly(akrylové), jehož část je esterifikována polyethylenglykolem. Mimo jiné je na páteřní řetězec pomocí terciárních amidových vazeb nebo jako alkylamoniová sůl karboxylové kyseliny navázán přes alifatický amin rozvětvený řetězec polyethyleniminu.

Struktura kompatibilizátoru E je částečně podobná s kompatibilizátorem D, rovněž obsahuje absorpční pásy při 2900 cm<sup>-1</sup> a 1500-1300 cm<sup>-1</sup> pro methylové a methylenové skupiny. Absorpční pás pro karbonylovou skupinu při 1720 cm<sup>-1</sup> společně s doplňkovým pásem při 1241 cm<sup>-1</sup> odpovídajícím valenční vibraci vazeb kyslík-uhlík v esteru potvrzují přítomnost esterových skupin. Esterové vazby jsou realizovány s polyethylenglykolem s intenzivními absorpčními pásy při 1098 a 1014 cm<sup>-1</sup> odpovídajícími absorpcím antisymetrické a symetrické valenční vibraci vazeb uhlík-kyslík-uhlík v etheru [70; 71]. Valenční vibrace vazby dusík-vodík při 3336 cm<sup>-1</sup> velmi přesně odpovídá absorpci pro monosubstituovaný amid [71], což potvrzuje přítomnost absorpčního pásu karbonylové skupiny v monosubstituovaném amidu při 1692 cm<sup>-1</sup> a doplňkový pás pro deformaci vazby dusík-vodík v amidech u 1642 cm<sup>-1</sup> [70]. Podle intenzity absorpčních pásů lze předpokládat značné zastoupení amidových vazeb ve struktuře kompatibilizátoru E. Přítomnost dalšího absorpčního pásu při 1520 cm<sup>-1</sup> odpovídá deformační vibraci vazby dusík-vodík v sekundárních aminech [70], kterou lze při polymerním charakteru kompatibilizátoru přiřadit strukturnímu motivu poylethyleniminu. Obsah výrazného absorpčního pásu pro polyethylenimin a méně výrazných absorpčních pásů pro polyetherový řetězec společně s přesně definovanými absorpčními pásy pro amid poukazují na zásadní rozdíl mezi velmi podobnými kompatibilizátory D a E. Kompatibilizátor E je složen z hlavního řetězce kyseliny polyakrylové s částí esterifikovanou polyethylenglykolem. Ostatní karbonylové funkce kyseliny poly(akrylové) jsou navázány sekundárními amidovými vazbami na delší lineární řetězce polyethyleniminu, čímž se výrazně liší od kompatibilizátoru D, kde spojení páteřního řetězce s polyethyleniminem realizuje alkylamoniová sůl karboxylové kyseliny nebo terciární amid.

# 4.3.2 Elektrické vlastnosti kompatibilizovaných kompozitů polyethylenu s expandovaným grafitem

V levém horním rohu obr. 18 jsou referenční data závislosti vodivosti na objemovém zlomku EG v PE. Podle Výsledků stanovených měrných elektrických vodivostí kompozitů s obsahem různých kompatibilizátorů dochází z pouhého grafického srovnání ke změnám v hodnotách perkolačního prahu, překonání perkolačního prahu a v hodnotách maximální dosažené vodivosti.

Kompatibilizátor A na bázi vosku z terpolymeru ethylenu s esterem a thiolesterem akrylové kyseliny způsobil v ULDPE a POE matricích posun perkolačního prahu směrem k nižším hodnotám. Naopak v HDPE matrici perkolační práh zvýšil za snížení maximální dosažené vodivosti. Na LDPE matrici vliv neměl, jelikož nedošlo ve sledovaném intervalu koncentrací EG k překročení perkolačního prahu.

Kompatibilizátor B, terpolymer ethylen-methylakrylát-glycidylmethakrylát, působí z hlediska elektrické vodivosti na kompozity PE s EG negativně. Perkolační práh bylo možné překonat pouze v HDPE a ULDPE matrici, ale maximální vodivost při 25 % hm. EG je až od čtyři řády nižší než pro čistou polymerní matrici. Pro případ POE matrice nebylo s přídavkem kompatibilizátoru B možné perkolační práh překonat.

Přídavek kompatibilizátoru C na bázi kopolymeru EVA neumožnil překonat perkolační práh v POE matrici a neovlivnil vodivost kompozitu s LDPE matricí jež i s přídavkem 25 % hm. EG zůstala nevodivá. Pro HDPE a ULDPE matrice se hodnoty perkolačního prahu od čistých matric příliš neliší. Závislost konduktivity na objemovém zlomku pro kompozity ULD\_C a HD\_C na rozdíl od veškerých ostatních vzorků spíše připomíná sigmoidní křivku, kde s rostoucí koncentrací EG za určitou hodnotou vodivost směřuje k limitní hodnotě.

Za velmi pozitivní lze označit výsledky stanovení měrné elektrické vodivosti kompozitů s obsahem kompatibilizátoru D, kde došlo k překročení perkolačního prahu za nejnižších koncentrací. Perkolační práh byl překročen i v LDPE. Ačkoliv strukturně a konzistencí podobný kompatibilizátor E umožnil překročení perkolačního prahu v HDPE a ULDPE za nižší koncentrace, nedosahuje srovnatelně dobrých výsledků jako kompatibilizátor D. Na rozdíl od všech ostatních vzorků (referenční čisté matrice a ostatní kompatibilizátory) je možné za použití kompatibilizátorů D a E dosáhnout vyšších hodnot elektrické vodivosti kompozitů při stejné koncentraci EG.

V návaznosti na sledované změny v závislostech konduktivity na objemovém zlomku EG v kompozitech bude vhodné potvrdit změny v hodnotách perkolačního prahu pomocí matematických modelů. Zajímavé bude rovněž sledovat změnu ve shodě s různými modely. Morfologická charakterizace lomových ploch následně může poskytnout vysvětlení sledovaných změn.



Obr. 18 Závislost konduktivity na objemovém zlomku EG v PE s kompatibilizátory A-E



**Obr. 19** Linearizace konduktivity kompozitů  $\sigma_c$  modely RRNMA, PT a GEM



**Obr. 19** Linearizace konduktivity kompozitů  $\sigma_c$  modely RRNMA, PT a GEM – pokračování

	φ <sub>p</sub> [-] – PT	φ <sub>p</sub> [-] – GEM
HD_A	0,0721	0,0793
ULD_A	0,0443	0,0485
POE_A	0,0593	0,0429
HD_B	-	0,0818
HD_C	0,0705	0,0652
ULD_C	0,0667	0,0686
HD_D	0,0457	0,0575
LD_D	0,0945	0,0918
ULD_D	0,0392	0,0361
POE_D	0,0544	0,0596
HD_E	-	0,0623
ULD_E	0,0442	0,0508
POE_E	-	0,0904

**Tab. 12** Objemový zlomek při perkolačním prahu odečtený z linearizace podle PT a GEM modelů pro kompozity PE s EG v přítomnosti kompatibilizátorů A-E

Výsledky proložení experimentálních dat modely konduktivity kompozitů obsahuje obr. 19 a stanovené hodnoty perkolačního prahu podle PT a GEM modelů jsou uvedeny v tab. 12. Pro kompatibilizátor A došlo k dosažení vyšší míry shody s modelem RRNMA pro ULDPE a POE matrici. Závislost konduktivity kompozitu HD\_B je řízena modelem RRNMA, na rozdíl od absolutní většiny ostatních vzorků s kompatibilizátory C, D a E, jež se řídí podle PT modelu. Mimo jiné kompozity s kompatibilizátorem D nezávisle na PE matrici velmi přesně odpovídají modelu PT.

Velmi zajímavým výstupem matematického zpracování dat pomocí modelů vodivosti kompozitu je možnost předpovědi perkolačního prahu pro koncentrační řady HD\_C, ULD\_C, ULD\_D, LD\_D, ULD\_E pomocí PT modelu. Na rozdíl od datových řad s nižší mírou shody bylo možné při vysoké míře shody s PT modelem získat pro nejvyšší míru shody s linearizovanou formou modelu jinou hodnotu perkolačního prahu než dolní mez, kde by se měl perkolační práh vyskytovat. Z vysoké míry shody oproti GEM modelu lze poznamenat, že pro předpověď perkolačního prahu je model PT vhodný pouze, pokud se experimentální data vysokou mírou shodují s modelem PT.

Jak napovídají data z tab. 12, skutečně bylo dosáhnuto různých perkolačních prahů v závislosti na použitém kompatibilizátoru a matrici, přičemž shodný trend napříč všemi typy PE vykazují pouze koncentrační řady s kompatibilizátorem D, kdy byl perkolační práh překročen při nejnižších koncentracích.

#### 4.3.3 Morfologie kompatibilizovaných kompozitů polyethylen-expandovaný grafit

Podle přímého pozorování morfologie kryogenních lomových kompozitu pomocí SEM lze obdobně jako v přídě nekompatibilizovaných kompozitů posoudit změny v míře dispergace a distribuci EG. Konfrontací experimentálních dat stanovených měrných elektrických vodivostí se změnami morfologie by následně mohlo být možné vysvětlit změny v chování podle modelů, jež částečně souvisí s interakcemi polymer-EG a distribucí částic EG v kompozitu.<sup>‡</sup>

Z lomových ploch kompozitů s obsahem kompatibilizátoru A na obr. 20 můžeme v HDPE matrici sledovat přítomnost několika aglomerátů EG vyznačených červenými šipkami. V celé lomové ploše lze pozorovat mnoho rovnoměrně dispergovaných nanodestiček, na jejichž názorné příklady poukazují zelené šipky. Při 10 000 × zvětšení lomové plochy v položce b) lze sledovat odmísený kompatibilizátor A vyznačený modře na bázi vosku ve formě kulovitých částic. Podobné chování bylo zaznamenáno v případě LLDPE kompozitů s parafínovým voskem, jež nad hranicí rozpustnosti aditiva v matrici rovněž tvořil izolované oválné částice [55].

Ačkoliv v LDPE matrici došlo k dispergaci EG na nanodestičky, viz zelené šipky v položce d), hlavní část EG je přítomna v aglomerátech nebo rolích z aglomerátů vyznačených červeně. Přídavek kompatibilizátoru A neměl na dispergaci v LDPE příliš pozitivní účinek a je nemísitelný. Odmíšená fáze A dosahuje až několika desítek mikrometrů, viz modré šipky. Je však možno konstatovat, že kompatibilizátor A má vliv na chování kompozitu, protože došlo k plastickému přetvoření lomové plochy, cože lze pozorovat na žlutě vyznačených oblastech v položce d).

V ULDPE matrici kompatibilizátor A relativně dobře adheruje na EG, proto lze pozorovat málo odhalených částic zeleně vyznačených nanodestiček a červeně označených aglomerátů. Voskovitý kompatibilizátor A je relativně dobře mísitelný s ULDPE, nelze pozorovat významné množství heterogenit. Mimo jiné kompatibilizátor A zvýraznil houževnaté chování matrice kompozitu ULD\_A při lomu, což způsobilo plastické přetvoření částí lomové plochy, viz žlutě vyznačené oblasti.

V lomové ploše POE\_A z položek g) a h) lze pozorovat při větším zvětšení modře vyznačené stopy po vytrhnutí velmi malých kulovitých částic kompatibilizátoru A. Oproti čistému POE podporoval kompatibilizátor A vznik smykem deformovaných aglomerátů ve tvaru rolí, jež by mohly vysvětlit částečný přesun chování vodivosti kompozitu podle modelu RRNMA čistého POE k chování podle PT pro POE\_A, na což poukazuje vyšší míra shody linearizovaného tvaru modelu z obr. 19 podle koeficientu determinace. Aglomeráty se s nanodestičkami velmi často dotýkají a nejsou odděleny obalem z POE jak bylo dříve pozorováno na obr. 16. Vznik více aglomerátů na úkor nanodestiček rovněž zvýšil perkolační práh.

<sup>\*</sup> V následující kapitole jsou uvedeny snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s obsahem kompatibilizátorů z detekce BSE pomocí SEM. Levý sloupec obr. 20 až obr. 24 obsahuje snímky přiblížené 1 000 ×, pravý sloupec je přiblížen 10 000 ×. Položky a) a b) náleží vzorku založeném na HDPE, c) a d) náleží LDPE, e) a f) ULDPE a g) a h) náleží POE.

V obr. 20 až obr. 24 jsou Červeně vyznačeny aglomeráty; Zeleně nanodestičky; Žlutě plastické přetvoření lomové plochy a Modře odmísená fáze kompatibilizátoru.



Obr. 20 BSE SEM snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s kompatibilizátorem A

Podle SEM snímků lomových ploch z detekce zpětně odražených elektronů na obr. 21 v položkách a) a b) není HDPE matrice s kompatibilizátorem B mísitelná. Mimo odmísenou fázi z kompatibilizátoru SEM snímky lomové plochy odhalují značné množství aglomerátů vyznačených červeně. Ojediněle se vyskytují odhalené nanodestičky vyznačené zeleně. V lomové ploše HD\_B s 25 % EG přiblížené 1 000 × v položce a) lze mimo jiné pozorovat významné prohlubně zanechané po vytržení částí kompozitu při lomu. V lomové ploše nelze spatřit rozsáhlé oblasti bez EG, což odpovídá datům ze stanovení měrné elektrické vodivosti, kdy byl v HD\_B skutečně překonán perkolační práh.

Obdobně jako v případě čisté LDPE matrice lze z lomových ploch LD\_B s 25 % EG ihned poznat, proč se nejedná o elektricky vodivý materiál. Ačkoliv je LDPE s kompatibilizátorem B velmi dobře mísitelné, protože není vidět další fáze v matrici, nedošlo k výrazné změně interakcí s EG a většina EG je v kompozitu ve formě izolovaných aglomerátů označených červeně. Dispergované nanodestičky vyznačené zeleně lze v LD\_B pozorovat velmi ojediněle.

V lomové ploše ULD\_B s obsahem 25 % EG na položkách e) a f) lze pozorovat, že modře vyznačený kompatibilizátor B je odmísený a je přítomen ve formě rovnoměrně rozptýlených kulovitých částic. Odhalené částice EG jsou přítomny ve formě zelenými šipkami označených nanodestiček nebo červeně označených menších aglomerátů. Při menším zvětšení v položce e) nelze pozorovat přítomnost větších aglomerátů. Při srovnání s výsledky měření konduktivity pak můžeme konstatovat, že při 25 % hm. EG skutečně došlo k překonání perkolačního prahu a nízká dosažená vodivost je způsobena negativním efektem kompatibilizátoru B.

V případě kompozitu POE s 25 % hm. EG a komptibilizátorem B lze na lomové ploše sledovat málo odhalených částic EG. To naznačuje velmi vysokou míru adheze matrice k EG. Nicméně, kompozit je nevodivý, zejména protože obsahuje velmi rozsáhlé oblasti bez EG, jejíž příklad je na položce h) z obr. 21. O výborné adhezi svědčí rovněž přetvoření lomové plochy vytrhnutím několika kusů, po nichž zůstaly v lomové ploše díry, nebo žlutou šipkou označený aglomerát EG obalený matricí. Kompatibilizátor B je odmísen ve formě malých kulovitých částic.



**Obr. 21** BSE SEM snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s kompatibilizátorem B

Lomové plochy kompozitu HDPE s 25 % hm. EG a kompatibilizátorem C z obr. 22 jsou plasticky deformovány. Přídavek kompatibilizátoru C na bázi EVA s elastomerním charakterem společně s interakcemi s EG zvýšil houževnatost kompozitu HD\_C. I přes plastické přetvoření lomové plochy lze pozorovat značné množství částečně odhalených nanodestiček a malých aglomerátů EG. Zeleně vyznačené nanodestičky jsou rovnoměrně rozptýlené mimo i v oblastech plastické deformace lomové plochy. Výskyt červeně vyznačených aglomerátů je omezený na několik částečně dispergovaných útvarů.

Z lomových ploch v položkách c) a d) lze sledovat velmi dobré promísení LDPE s kompatibilizátorem C na bázi EVA, jež spolu tvoří směs. Vznik velmi dobře dispergované směsi s relativně dobrou adhezí k EG ale neumožnil dispergaci EG v kompozitu. Pozorované částice EG označené červenými šipkami jsou přítomny výhradně ve formě aglomerátů a jsou od sebe nejméně několik mikrometrů vzdálené. Na základě lomové plochy lze opět potvrdit, že LD\_C je nevodivý i při obsahu 25 % hm. EG.

V kompozitu ULD\_C tvoří ULDPE s kompatibilizátorem C na bázi EVA směs. Pod modře vyznačenými šipkami lze vidět stopy po vytržené fázi odmíšeného EVA. Až na několik aglomerátů označených červeně jsou v celém vzorku relativně homogenně rozmístěny grafenové nanodestičky vyznačené zeleně. Zajímavým pozorováním je přítomnost několika velmi dobře dispergovaných nanodestiček v kontaktu, což odpovídá nejvyšší shodě datové řady konduktivity s modelem PT, jež přenos DC přes dotek částic předpokládá.

Kompatibilizátor C je plně mísitelný s POE matricí, jelikož na snímcích lomových ploch nelze pozorovat odmísenou fázi. Interakce s EG jsou poměrně silné, jak lze pozorovat z dobré adheze na rozhraní polymer-nanodestičky v zeleně označených případech. Perkolační práh nebyl překročen, protože je v kompozitu přítomno přílišné množství aglomerátů, jež jsou významně zastoupeny v lomové ploše, zvláště při zvětšení 1 000 × v položce g). Pokud se většina EG nedispergovala na nanodestičky a EG zůstal jako rovnoměrně distribuované aglomeráty, pak nemohly velké mikročástice efektivně tvořit spojitou síť skrze vzorek.



Obr. 22 BSE SEM snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s kompatibilizátorem C

Položky a) a b) z obr. 23 s lomovými plochami HDPE s 20 % hm. EG a kompatibilizátorem D odhalují kompozit s velmi vysokou mírou dispergace EG na nanodestičky. Zelenými šipkami vyznačené nanodestičky jsou rozmístěny v lomové ploše velmi rovnoměrně. Nelze pozorovat jakékoliv známky odmíšení kompatibilizátoru. Z lomové plochy není možno vyčíst další informace, jelikož je lomová plocha významně přetvořena plastickou deformací. Pozorovaná morfologie lomové plochy nevylučuje, že kompozit je elektricky vodivý.

Kompatibilizátor D v LDPE matrici podle lomových ploch z položek c) a d) umožnil vznik vodivé sítě jako v jediném ze sledovaných vzorků na bázi LDPE. Příčina leží ve výborné dispergaci EG na nanodestičky a ojedinělém výskytu červeně vyznačených aglomerátů pozorovatelných při menším zvětšení. Adhezi mezi polymerní složkou kompozitu a zelenými šipkami označenými nanodestičkami z EG můžeme označit za dobrou, jelikož není možné rozeznat fázové rozhraní při přechodu matrice v nanodestičku. Stejně jako v případě signifikantního zvýšení vodivosti s přídavkem kompatibilizátoru D došlo jako v jediném vzorku v LDPE matrici k částečnému plastickému přetvoření lomové plochy, na což poukazují žluté šipky v položce d) z obr. 23.

Lomové plochy kompozitu s 22,5 % hm. EG v ULDPE matrici s obsahem kompatibilizátoru D odhalují výbornou dispergaci EG na propojený systém nanodestiček vyznačených zeleně. Z lomových ploch nelze přímo pozorovat aglomeráty EG. Na základě pozorování nanodestiček v kontaktu se sousedními částicemi pak lze potvrdit platnost PT modelu, který vhodně odpovídá vodivosti ULD\_D, přenos DC ve vzorku je realizován fyzickým kontaktem mezi sítí nanodestiček. Kompatibilizátor je mísitelný s ULDPE matricí, není možné pozorovat stopy po odmíšení další fáze.

Z lomových ploch vzorku POE s 25 % hm. EG a kompatibilizátorem D je možné konstatovat, že bylo kombinací vysoce funkčního kompatibilizátoru a POE matrice s dobrou adhezí dosaženo úplné adheze ke grafenovým nanodestičkám, jež na lomové ploše nelze pozorovat. V lomové ploše nejsou přítomny ani aglomeráty. Ze snímku v položce g) z obr. 23 lze pozorovat přetvoření lomové plochy vytáhnutím některých částí kompozitu mimo lomovou plochu, což rovněž brání v možném pozorování morfologie kompozitu.



**Obr. 23** BSE SEM snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s kompatibilizátorem D

Lomové plochy HDPE s 20 % hm. EG kompatibilizované E na položkách a) a b) z obr. 24, odhalují strukturu kompozitu tvořenou větším podílem zeleně označených nanodestiček propojených částečně dispergovanými aglomeráty o vysokém aspektním poměru označenými červeně. Lomová plocha je částečně plasticky přetvořena, o čemž svědčí oblasti s tažně deformovanou matricí vyznačené žlutými šipkami.

Pro LDPE matrici není kompatibilizátor E vhodný. Kompatibilizátor E není s LDPE mísitelný, což dokazují stopy po odmísené fázi pozorovatelné při 10 000 × zvětšení v položce d). Přítomnost zeleně vyznačených nanodestiček je velmi ojedinělá a převážně lze v lomové ploše pozorovat pouze aglomeráty označené červeně.

Lomové plochy kompozitu s 22,5 % hm. EG v ULDPE matrici s obsahem kompatibilizátoru E obsahují částečně dispergovaný EG. Mimo zeleně označené nanodestičky je možné při zvětšení 1 000 × v položce e) přímo pozorovat aglomeráty EG vyznačené červenými šipkami. Na základě pozorování nanodestiček z položky f) lze potvrdit, že nanodestičky se fyzicky dotýkají, což odpovídá PT modelu. Kompatibilizátor je mísitelný s ULDPE matricí, není možné pozorovat stopy po odmíšení další fáze.

Kompatibilizátor E je s POE matricí mísitelný. Na rozdíl od strukturně podobného kompatibilizátoru D nedosahuje E stejné míry adheze a účinnosti dispergace EG na nanodestičky. V lomové ploše lze sledovat mimo dobře rozmísené nanodestičky také několik červeně vyznačených aglomerátů, jehož detail obsahuje položka h) z obr. 24. Vyjma označených aglomerátů kompozit obsahuje významné množství grafenových nanodestiček označených zelenými šipkami.


**Obr. 24** BSE SEM snímky kryogenních lomových ploch kompozitů s kompatibilizátorem E

## 4.3.4 Evaluace sledovaných možností kompatibilizace

Kompatibilizátor A nedokáže při sledované koncentraci zvýšit elektrickou vodivost a snížit perkolační práh v HDPE a ULDPE. Příčina leží v malé míře kompatibility a odmíšení kompatibilizátoru A z HDPE a ULDPE. Nejvyšší míru kompatibility s A má POE, což umožnilo částečné snížení perkolačního prahu. Kompozity ULDPE a POE s kompatibilizátorem A se řídí modelem RRNMA.

Kompatibilizátor B lze z hlediska produkce elektricky vodivých kompozitů označit za nevhodný, jelikož snižuje efektivitu dispergace EG na nanodestičky a snižuje maximální vodivost. Podle vysoké adheze B na EG se změní chování kompozitu a zabrání se dotyku částic EG, což způsobí řízení vodivosti kompozitu v HDPE matrici podle modelu RRNMA.

Méně výrazný efekt má kompatibilizátor C na bázi EVA. Sledovaný přídavek kompatibilizátoru C zvyšuje perkolační práh pro všechny sledované matrice. V HDPE a ULDPE sníží maximální dosažitelnou vodivost. Dispergované nanodestičky se v kompozitu s C fyzicky dotýkají, což má za následek řízení vodivosti podle modelu PT.

Nejvhodnějším kompatibilizátorem je kompatibilizátor D na bázi hřebenovitého kopolymeru z kyseliny poly(akrylové) s částí esterifikovanou polyethylenglykolem a rozvětvenými postranními řetězci poly(ethyleniminu) navázanými na páteřní řetězec jako alkylamoniová sůl a terciární amid. Vysoká účinnost kompatibilizátoru D umožnila připravit elektricky vodivý kompozit s grafenovými nanodestičkami i v LDPE matrici. Nejvýraznějšího snížení perkolačního prahu dosáhl kompatibilizátor D v ULDPE matrici, kdy perkolační práh nastal při obsahu 3,92 % obj. EG, nejnižší hodnoty ze všech koncentračních řad. Všechny kompozity s obsahem D se řídí podle modelu PT, což odpovídá charakterizaci morfologie podle SEM, kde se velmi dobře dispergované částice EG vzájemně dotýkají.

Kompatibilizátor E je účinný v HDPE a ULDPE. V POE matrici nedokáže usnadnit dispergaci aglomerátů a perkolační práh je vyšší než v čisté POE matrici. Ačkoliv má velmi podobnou strukturu jako kompatibilizátor D, nedosahuje srovnatelně pozitivních výsledků. V ULDPE matrici s kompatibilizátorem E byla nalezena nejvyšší shoda s modelem PT. Pro POE a HDPE nebylo naměřeno dostatečné množství dat pro konfrontaci s modelem PT a nezbývá než konstatovat, že se s modely GEM a RRNMA experimentální data vodivostí HD\_E a POE\_E neshodují.

Nejvyšší míru shody s experimentálními daty lze napříč výsledky najít v modelu PT a méně častěji pro model RRNMA. V obou případech je shoda s modelem závislá na morfologii kompozitu a distribuci EG v matrici. Předpověď perkolačního prahu lze učinit ve všech případech GEM modelem. Smysluplné hodnoty perkolačního prahu lze obdržet z PT modelu za velmi vysoké shody experimentálních dat s linearizovaným tvarem PT modelu.

## 5 ZÁVĚR

Podle současného stavu poznání jsou aktuálně nejperspektivnějším směrem k produkci elektricky vodivých kompaundů nanokompozity s grafenem. Přístupnost produkce kompozitů s grafenem lze pozitivně ovlivnit výběrem vhodné formy grafenu, kompatibilizací a správným nastavením zpracovatelské technologie. V logické návaznosti na teoretické poznatky, se práce zaměřuje na výběr vhodné formy prekurzoru pro elektricky vodivý nanokompozit s grafenem a přípravu nanokompozitu z expandovaného grafitu v různých extruzních typech polyethylenu bez a s přídavkem strukturně odlišných kompatibilizátorů zpracováním v tavenině.

Nejvhodnějším prekurzorem pro elektricky vodivé kompozity z grafenu a polyethylenové matrice jsou grafenové nanodestičky nebo expandovaný grafit s nejnižší sypnou hmotností a nejvyšším měrným povrchem. Z expandovaného grafitu lze dispergací v ultrazvuku ve vodném prostředí během jedné hodiny ve vysokém výtěžku připravit grafenové nanodestičky, ale produkce se obtížně škáluje.

Perkolační práh a elektrická vodivost nanokompozitu v polyethylenu jsou závislé na krystalickém podílu a hustotě polyethylenu. S výjimkou nízkohustotního polyethylenu s rostoucím krystalickým podílem a hustotou v polyethylenu klesá perkolační práh a roste vodivost při stejné koncentraci elektricky vodivého plniva. V závislosti na interakci polyethylenu s nanodestičkami vzniká různá morfologie kompozitu, jež se řídí podle modelu teorie perkolačního prahu nebo modelu sítě náhodných rezistorů Miller-Abrahamse pro polyolefinový elastomer.

Nejvhodnějším typem kompatibilizátoru napříč různými polyethyleny je hřebenovitý kopolymer na bázi kyseliny poly(akrylové), polyethylenglykolu a polyethyleniminu. Nejvyšší vodivosti a nejnižšího perkolačního prahu umožní dosáhnout v ultra-nízkohustotním polyethylenu.

Nejvyšší míru shody s experimentálními daty lze najít v modelu perkolační teorie a méně častěji v modelu sítě náhodných rezistorů Miller-Abrahamse. Vyšší míru přesnosti předpovědi perkolačního prahu vykazuje model obecné teorie efektivního média, až na výjimku velmi vysoké shody prokládaných dat s lineárním tvarem modelu teorie perkolačního prahu. Shoda modelu s experimentálními výsledky je odrazem struktury kompozitu, zejména míry dispergace a distribuce expandovaného grafitu včetně mezifázové adheze matrice k expandovanému grafitu.

V návaznosti na dosažené výsledky by bylo vhodné doplnit výsledky morfologické charakterizace přímým pozorováním nadmolekulární struktury po chemickém degradativním leptu. Po optimalizaci produkce nanokompozitů z expandovaného grafitu v ultra-nízkohustotním nebo vysokohustotním polyethylenu s kompatibilizátorem D by bylo velmi přínosné sledovat vliv zpracovatelské technologie na elektrické vlastnosti kompozitů. Poznatky mohou být potenciálně využity ve výrobě antistatických povrchů v elektrotechnickém průmyslu nebo materiálů stínících rušivé elektromagnetické záření.

## 6 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] Encyclopedia of Polymer Science and Technology [online]. 4. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2002 [cit. 2022-02-28]. ISBN 0471440264. Dostupné z: doi.org/10.1002/0471440264
- [2] RAYMOND, Carole a Sara RONCA. Relation of Structure to Electrical and Optical Properties. *Brydson's Plastics Materials* [online]. Elsevier, 2017, s. 103-125 [cit. 2022-02-07]. ISBN 9780323358248. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00006-2
- [3] MICKA, Karel. *Introduction into the theory of impendance measurements*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-7080-412-2.
- [4] FUKUSHIMA, Hiroyuki. *Graphite nanoreinforcements in polymer nanocomposites*. 2003. Disertace. Michigan State University. Vedoucí práce Lawrence T. Drzal.
- [5] PANWAR, Varij, V.K. SACHDEV a R.M. MEHRA. Insulator conductor transition in lowdensity polyethylene–graphite composites. *European Polymer Journal* [online]. 2007, 43(2), 573-585 [cit. 2022-02-07]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.017
- [6] BLYTHE, A.R. Electrical resistivity measurements of polymer materials. *Polymer Testing* [online]. 1984, 4(2-4), 195-209 [cit. 2022-02-07]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/0142-9418(84)90012-6
- [7] FLORIÁN, Pavel. Studium elektrických a dielektrických vlastností alkalicky aktivovaných aluminosilikátů se zvýšenou elektrickou vodivostí. Brno, 2018. Disertace. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.
- [8] VASILE, Cornelia a Mihaela PASCU. *Practical guide to polyethylene*. 1. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. ISBN 18-595-7493-9.
- [9] AL-MALAIKA, Sahar, Frederick AXTELL, Roger ROTHON a Marianne GILBERT. Additives for Plastics. *Brydson's Plastics Materials* [online]. Elsevier, 2017, s. 127-168 [cit. 2022-04-21]. ISBN 9780323358248. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00007-4
- [10] LIN, Jiang-Jen, Mang-Yao YOUNG, Shi-Min SHAU a I-Jein CHENG. Preparation and electrostatic dissipating properties of poly(oxyalkylene)imide grafted polypropylene copolymers. *Polymer* [online]. 2000, **41**(7), 2405-2417 [cit. 2022-02-17]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(99)00410-3

- [11] YOUNG, Mang-Yao a Jiang-Jen LIN. Electrostatic Dissipating Properties of Poly(oxyethylene)amine-Modified Polyamides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 1998, **37**(11), 4284-4289 [cit. 2022-04-21]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie980197s
- [12] MIRONOV, V.S., J.K. KIM, M. PARK, S. LIM a W.K. CHO. Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polymer Testing* [online]. 2007, 26(4), 547-555 [cit. 2022-04-21]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2007.02.003
- [13] NAZ, Asima, Ayesha KAUSAR a Muhammad SIDDIQ. Influence of Graphite Filler on Physicochemical Characteristics of Polymer/Graphite Composites: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2015, 55(6), 604-625 [cit. 2022-02-07]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2015.1098697
- [14] DU, Jinhong a Hui-Ming CHENG. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online].
  2012, 213(10-11), 1060-1077 [cit. 2022-04-24]. ISSN 10221352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.201200029
- [15] KIM, Hyunwoo, Ahmed ABDALA a Christopher MACOSKO. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* [online]. 2010, 43(16), 6515-6530 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma100572e
- [16] LI, Bin a Wei-Hong ZHONG. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materials Science* [online]. 2011, 46(17), 5595-5614 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-011-5572-y
- [17] PANDA, Maheswar, V. SRINIVAS a A.K. THAKUR. Universal microstructure and conductivity relaxation of polymer-conductor composites across the percolation threshold. *Current Applied Physics* [online]. 2014, 14(11), 1596-1606 [cit. 2022-04-25]. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2014.08.019
- [18] MOLABA, M., D. DUDIC a A. LUYT. Influence of the presence of medium-soft paraffin wax on the morphology and properties of iPP/silver nanocomposites. *Express Polymer Letters* [online]. 2015, 9(10), 901-915 [cit. 2022-04-25]. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2015.82
- [19] DE SOUSA, Daniel, Carlos SCURACCHIO, Guilherme DE OLIVEIRA BARRA a Alessandra LUCAS. Expanded graphite as a multifunctional filler for polymer nanocomposites. *Multifunctionality of Polymer Composites* [online]. Elsevier, 2015, s. 245-261 [cit. 2022-02-07]. ISBN 9780323264341. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-26434-1.00007-6

- [20] YANG, Bing-Xing, Jia-Hua SHI, K.P. PRAMODA a Suat GOH. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* [online]. 2008, 68(12), 2490-2497 [cit. 2022-02-07]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2008.05.001
- [21] TAHERIAN, Reza. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites. *Composites Science and Technology* [online]. 2016, **123**, 17-31 [cit. 2022-04-25]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2015.11.029
- [22] KALAITZIDOU, Kyriaki, Hiroyuki FUKUSHIMA a Lawrence DRZAL. A Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Threshold. *Materials* [online]. 2010, 3(2), 1089-1103 [cit. 2022-02-07]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma3021089
- [23] SANTOS, Maikon, Larissa MONTAGNA, Mirabel REZENDE a Fabio PASSADOR. A new use for glassy carbon: Development of LDPE/glassy carbon composites for antistatic packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2019, **136**(11) [cit. 2022-04-25]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.47204
- [24] OYAMA, Isabela, Gabriel SOUZA, Mirabel REZENDE, Larissa MONTAGNA a Fabio PASSADOR. A new eco-friendly green composite for antistatic packaging: Green lowdensity polyethylene/glassy carbon. *Polymer Composites* [online]. 2020, **41**(7), 2744-2752 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0272-8397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.25572
- [25] KUMAR GOYAL; AMOL KADAM, Rajendra. Polyphenylene Sulphide/graphite Composites For EMI Shielding Applications. *Advanced Materials Letters* [online].
  2010, 1(2), 143-147 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0976-397X. Dostupné z: doi:10.5185/amlett.2010.7136
- [26] LI, Jing, Jihui LI a Mei LI. Ultrasound irradiation prepare sulfur-free and lower exfoliate-temperature expandable graphite. *Materials Letters* [online]. 2008, 62(14), 2047-2049 [cit. 2022-02-07]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2007.11.011
- [27] DUQUESNE, Sophie, Michel LE BRAS, Serge BOURBIGOT, René DELOBEL, Giovanni CAMINO, Berend ELING, Chris LINDSAY a Toon ROELS. Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2001, **74**(3), 493-499 [cit. 2022-02-07]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(01)00177-X

- [28] DUQUESNE, S, R DELOBEL, M LE BRAS a G CAMINO. A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2002, **77**(2), 333-344 [cit. 2022-02-07]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(02)00069-1
- [29] MENG, Xian-Yan, Ling YE, Xiao-Guang ZHANG, Pei-Mei TANG, Jian-Hua TANG, Xu JI a Zhong-Ming LI. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams. *Journal* of Applied Polymer Science [online]. 2009, **114**(2), 853-863 [cit. 2022-02-07]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.30485
- [30] MHIKE, Washington a Walter FOCKE. Surface resistivity and mechanical properties of rotationally molded polyethylene/graphite composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 2013, **19**(4), 258-270 [cit. 2022-02-07]. ISSN 10835601. Dostupné z: doi:10.1002/vnl.21316
- [31] AYLSWORTH, Jonas W. *Expanded Graphite and Composition Thereof*. United States. US1137373A.
- [32] YANG, Hongjun, Haiyan LI, Jiali ZHAI, Lei SUN a Hongwen YU. Simple Synthesis of Graphene Oxide Using Ultrasonic Cleaner from Expanded Graphite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2014, 53(46), 17878-17883 [cit. 2022-02-07]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie503586v
- [33] GOYAL, R, S SAMANT, A THAKAR a A KADAM. Electrical properties of polymer/expanded graphite nanocomposites with low percolation. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2010, **43**(36) [cit. 2022-02-07]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/43/36/365404
- [34] GU, Wentian, Wei ZHANG, Xinming LI et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009, **19**(21) [cit. 2022-02-07]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b904093p
- [35] DHAKATE, S.R., N. CHAUHAN, S. SHARMA, J. TAWALE, S. SINGH, P.D. SAHARE a R.B. MATHUR. An approach to produce single and double layer graphene from reexfoliation of expanded graphite. *Carbon* [online]. 2011, **49**(6), 1946-1954 [cit. 2022-02-07]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2010.12.068
- [36] ZHU, Longxiu, Xin ZHAO, Yingzhi LI, Xinyi YU, Chen LI a Qinghua ZHANG. Highquality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, **137**(3), 984-990 [cit. 2022-02-07]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2012.11.012

- [37] GÜLER, Ömer, Mükremin TEKELI, Mustafa TAşKıN, Seval GÜLER a I.S. YAHIA. The production of graphene by direct liquid phase exfoliation of graphite at moderate sonication power by using low boiling liquid media: The effect of liquid media on yield and optimization. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(1), 521-533 [cit. 2022-04-26]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.08.159
- [38] HASSAN, Mahbub, Kakarla REDDY, Enamul HAQUE, Andrew MINETT a Vincent GOMES. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2013, **410**, 43-51 [cit. 2022-04-26]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2013.08.006
- [39] YEON, Changbong, Sun YUN, Kyu-Sung LEE a Jung LIM. High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surfacetension-reducing agents in aqueous solution. *Carbon* [online]. 2015, 83, 136-143 [cit. 2022-04-26]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2014.11.035
- [40] STEURER, Peter, Rainer WISSERT, Ralf THOMANN a Rolf MÜLHAUPT. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2009, 30(4-5), 316-327 [cit. 2022-02-07]. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200800754
- [41] LIANG, Bin, Kangwei LIU, Peng LIU, Long QIAN, Guangyao ZHAO, Weisheng PAN a Chaojie CHEN. Organic salt-assisted liquid-phase shear exfoliation of expanded graphite into graphene nanosheets. *Journal of Materiomics* [online]. 2021, 7(6), 1181-1189 [cit. 2022-04-26]. ISSN 23528478. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmat.2021.03.007
- [42] CEREZO, Frances, Christopher PRESTON a Robert SHANKS. Morphology, Thermal Stability, and Mechanical Behavior of [Poly(propylene)-grafted Maleic Anhydride]-Layered Expanded Graphite Oxide Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2007, **292**(2), 155-168 [cit. 2022-02-07]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.200600303
- [43] COMBESSIS, A., N. CHARVIN, A. ALLAIS, J. FOURNIER a L. FLANDIN. Understanding dynamic percolation mechanisms in carbonaceous polymer nanocomposites through impedance spectroscopy: Experiments and modeling. *Journal of Applied Physics* [online]. 2014, **116**(3) [cit. 2022-04-26]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4890342
- [44] GASKA, Karolina, Roland KÁDÁR, Andrzej RYBAK, Artur SIWEK a Stanislaw GUBANSKI. Gas Barrier, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Highly Aligned Graphene-LDPE Nanocomposites. *Polymers* [online]. 2017, 9(12) [cit. 2022-04-26]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9070294

- [45] KÁDÁR, Roland, Karolina GASKA a Thomas GKOURMPIS. Nonlinear "oddities" at the percolation of 3D hierarchical graphene polymer nanocomposites. *Rheologica Acta* [online]. 2020, **59**(5), 333-347 [cit. 2022-04-26]. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-020-01204-w
- [46] MCLACHLAN, D S. Measurement and analysis of a model dual-conductivity medium using a generalised effective-medium theory. *Journal of Physics C: Solid State Physics* [online]. 1988, **21**(8), 1521-1532 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0022-3719. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3719/21/8/025
- [47] CELZARD, A., E. MCRAE, C. DELEUZE, M. DUFORT, G. FURDIN a J. MARêCHÉ. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical Review B* [online]. 1996, 53(10), 6209-6214 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.53.6209
- [48] GEORGE, Jinu a Anil BHOWMICK. Influence of Matrix Polarity on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Carbon Nanofiller Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2009, 4(7) [cit. 2022-02-07]. ISSN 1556-276X. Dostupné z: doi:10.1007/s11671-009-9296-8
- [49] HELAL, E., R.S. KURUSU, N. MOGHIMIAN, N.R. DEMARQUETTE a E. DAVID. Graphene/Thermoplastic Based Composites. In: 2020 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP) [online]. IEEE, 2020, s. 342-345 [cit. 2022-02-07]. ISBN 978-1-7281-9572-8. Dostupné z: doi:10.1109/CEIDP49254.2020.9437465
- [50] KURUSU, Rafael, Emna HELAL, Nima MOGHIMIAN, Eric DAVID a Nicole DEMARQUETTE. The Role of Selectively Located Commercial Graphene Nanoplatelets in the Electrical Properties, Morphology, and Stability of EVA/LLDPE Blends. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2018, **303**(9) [cit. 2022-04-26]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201800187
- [51] HAN, Sang, Yong YEOM, Jeong KO, Hee KANG a Ho YOON. Effect of the degree of crystallinity on the electrical properties of MWCNT filled poly (ethylene-co-ethyl acrylate)/LDPE blend composites prepared by melt mixing. *Composites Science and Technology* [online]. 2015, **117**, 351-356 [cit. 2022-04-26]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2015.07.002
- [52] MOGHIMIAN, Nima, Sajjad SAEIDLOU, Helen LENTZAKIS, Gian ROSI, Naiheng SONG a Eric DAVID. Electrical conductivity of commercial graphene polyethylene nanocomposites. In: 2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) [online]. IEEE, 2017, s. 757-761 [cit. 2022-02-07]. ISBN 978-1-5090-3028-6. Dostupné z: doi:10.1109/NANO.2017.8117344

- [53] IQBAL, Muhammad, Ahmed ABDALA, Vikas MITTAL, Sönke SEIFERT, Andrew HERRING a Matthew LIBERATORE. Processable conductive graphene/polyethylene nanocomposites: Effects of graphene dispersion and polyethylene blending with oxidized polyethylene on rheology and microstructure. *Polymer* [online]. 2016, **98**, 143-155 [cit. 2022-04-27]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.06.021
- [54] SHE, Yinhui, Guohua CHEN a Dajun WU. Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite. *Polymer International* [online]. 2007, 56(5), 679-685 [cit. 2022-04-27]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.2191
- [55] KIM, Sumin, Jungki SEO a Lawrence DRZAL. Improvement of electric conductivity of LLDPE based nanocomposite by paraffin coating on exfoliated graphite nanoplatelets. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2010, **41**(5), 581-587 [cit. 2022-04-27]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2009.05.002
- [56] JIANG, Xian a Lawrence DRZAL. Improving electrical conductivity and mechanical properties of high density polyethylene through incorporation of paraffin wax coated exfoliated graphene nanoplatelets and multi-wall carbon nano-tubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2011, **42**(11), 1840-1849 [cit. 2022-04-27]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2011.08.011
- [57] FIM, Fabiana, Nara BASSO, Ana GRAEBIN, Denise AZAMBUJA a Griselda GALLAND. Thermal, electrical, and mechanical properties of polyethylene-graphene nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **128**(5), 2630-2637 [cit. 2022-04-27]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.38317
- [58] PAVOSKI, Giovani, Thuany MARASCHIN, Marcéo MILANI, Denise AZAMBUJA, Raúl QUIJADA, Cássio MOURA, Nara DE SOUSA BASSO a Griselda GALLAND. Polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites with improved morphology and conductivity. *Polymer* [online]. 2015, **81**, 79-86 [cit. 2022-04-27]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.11.019
- [59] ZHENG, Wenge, Xuehong LU a Shing-Chung WONG. Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **91**(5), 2781-2788 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.13460

- [60] SEVER, Kutlay, İsmail TAVMAN, Yoldaş SEKI, Alparslan TURGUT, Maria OMASTOVA a Ismail OZDEMIR. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2013, 53, 226-233 [cit. 2022-04-27]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2013.04.069
- [61] KRATOCHVÍLA, Ján, Abderrahim BOUDENNE a Igor KRUPA. Effect of filler size on thermophysical and electrical behavior of nanocomposites based on expanded graphite nanoparticles filled in low-density polyethylene matrix. *Polymer Composites* [online]. 2013, **34**(2), 149-155 [cit. 2022-04-27]. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.22387
- [62] JING, Ziang, Changming LI, Hong ZHAO, Guiling ZHANG a Baozhong HAN. Doping Effect of Graphene Nanoplatelets on Electrical Insulation Properties of Polyethylene: From Macroscopic to Molecular Scale. *Materials* [online]. 2016, 9(8) [cit. 2022-04-27]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9080680
- [63] PIANA, Francesco a Jürgen PIONTECK. Effect of the melt processing conditions on the conductive paths formation in thermoplastic polyurethane/expanded graphite (TPU/EG) composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2013, 80, 39-46 [cit. 2022-04-27]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2013.03.002
- [64] LI, Yuchao, Dajun WU a Guohua CHEN. Preparation and characterization of highdensity polyethylene/expanded graphite conducting masterbatch. *Journal ot Applied Polymer Science* [online]. 2007, **106**(5), 3119-3124 [cit. 2022-04-27]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.25842
- [65] IMIOLEK, Pawel, Krzysztof KASPROWICZ a Jadwiga LASKA. Antistatic polyethylene free-standing films modified with expanded graphite - technological aspects. *Polimery* [online]. 2020, 65(04), 275-279 [cit. 2022-04-27]. ISSN 00322725. Dostupné z: doi:10.14314/polimery.2020.4.3
- [66] JIANG, Xian a Lawrence DRZAL. Reduction in percolation threshold of injection molded high-density polyethylene/exfoliated graphene nanoplatelets composites by solid state ball milling and solid state shear pulverization. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **124**(1), 525-535 [cit. 2022-02-07]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.34891
- [67] BATISTA, Natassia, Emna HELAL, Rafael KURUSU, Nima MOGHIMIAN, Eric DAVID, Nicole DEMARQUETTE a Pascal HUBERT. Mass-produced graphene—HDPE nanocomposites: Thermal, rheological, electrical, and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2018, **59**(4), 675-682 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.24981

- [68] SCHULZE ISFORT, C. a M. ROCHNIA. Production and physico-chemical characterisation of nanoparticles. *Toxicology Letters* [online]. 2009, 186(3), 148-151 [cit. 2022-04-28]. ISSN 03784274. Dostupné z: doi:10.1016/j.toxlet.2008.11.021
- [69] SULLIVAN, Erin, Yun OH, Rosario GERHARDT, Ben WANG a Kyriaki KALAITZIDOU. Understanding the effect of polymer crystallinity on the electrical conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet/polylactic acid composite films. *Journal of Polymer Research* [online]. 2014, **21**(10) [cit. 2022-05-03]. ISSN 1022-9760. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-014-0563-8
- [70] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* 3rd. ed. Chichester, England: Wiley, 2001. ISBN 0-470-09307-2.
- [71] LIN-VIEN, Daimay, Norman COLTHUP, William FATELEY a Jeanette GRASSELLI. *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1st. Boston: Academic Press, 1991. ISBN 0-12-451160-0.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC	Střídavý proud (z anglického Alternating Current)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Zpětně odražené elektrony
DC	Stejnosměrný proud (z anglického Direct Current)
EG	Expandovaný grafit
EtOH	Ethanol
EVA	Kopolymer ethylenu s vinylacetátem
GEM	Model obecné teorie efektivního média (z anglického Generalised Effective Medium theory)
GIC	Interkalát grafitu či expandovatelný grafit (z anglického Graphite Intercalation Compound)
GO	Oxid grafitu
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	Lineární polyethylen s nízkou hustotou
MEK	Methylethylketon
MVR	Objemový index toku
MWCNT	Mnohostěnné uhlíkové nanotrubice
PE	Polyethylen
POE	Termoplastický elastomer na bázi polyolefinu (z anglického polyolefin elastomer)
РТ	Model teorie perkolačního prahu (z anglického Percolation theory)
rGO	Redukovaný oxid grafitu
rpm	Počet otáček za minutu (z anglického Revolutions Per Minute)
RRNMA	Model sítě náhodných rezistorů dle Miller-Abrahamse (z anglického Random-Resistor Network of Miller and Abrahams)
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SE	Sekundární elektrony
SDS	Dodecylsulfát sodný
SWCNT	Jednostěnné uhlíkové nanotrubice
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
ULDPE	Polyethylen s ultra nízkou hustotou