



## **POKROČILÉ TEORETICKÉ A EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ**

Speciální číslo projektu  
CZ.1.07/2.3.00/20.104

## **Editori**

Ivo Kuřitka  
Centrum polymerních systémů  
Univerzitní institut  
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Nad Ovčírnou 3685  
760 01 Zlín

Kateřina Vaculíková  
Univerzitní institut  
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Nad Ovčírnou 3685  
760 01 Zlín

## **E-mail**

kuritka@cps.utb.cz

Toto speciální číslo je spolufinancováno Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104).

Poznámka editorů: Všechny příspěvky publikované v tomto speciálním čísle byly zaslány a přijaty editory v roce 2013. V případě potřeby editor vydá potvrzení autorů jednotlivých článků.

Foto na titulní straně: Daniel Vojtěch

Vážení čtenáři,

toto speciální číslo bylo financováno projektem **Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů**, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0104, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Hlavním cílem projektu je zvyšování kvality výzkumného potenciálu univerzity, a zejména vybudování silného a stabilního týmu v oblasti věd o polymezech a souvisejících materiálech na Univerzitním institutu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

Děje se tak za pomoci nástrojů, klíčových aktivit, zahrnujících:

- pořádání pravidelných vzdělávacích aktivit pro cílovou skupinu studentů doktorských studijních programů, akademických a vědecko-výzkumných pracovníků;
- posílení vědeckého týmu o českého reintegrovaného vědce ze zahraničí a zahraničního vědce;
- zvyšování kvalifikace vědeckého týmu pomocí navazování nových profesních kontaktů na konferencích a workshopech;
- vysílání mladých pracovníků, zejména doktorandů, na špičkové partnerské instituce v ČR i v zahraničí s cílem navázat spolupráci a získat nové odborné znalosti.

V rámci projektu jsou podporováni a zapojeni mladí, naděšní studenti a absolventi postgraduálního studia. Dalšími klíčovými postavami realizačního týmu jsou reintegrovaní vědec, zahraniční vědec a zkušení výzkumníci, kteří do projektu vnášejí své dlouholeté zkušenosti, mají komplexní přehled o současném stavu, a trendech výzkumu i vývoje v dané problematice.

Je přirozenou ambicí všech vědeckých pracovníků předávat své znalosti pomocí publikačních výstupů. Pro komunikaci s domácí vědeckou obcí, kolegy a přáteli bylo vybráno toto vydání speciálního čísla, které by mělo poskytnout představu o širokém rozsahu a kompetencích výzkumného týmu projektu.

doc. Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D. et Ph.D.  
řešitel projektu

Zlín, březen 2014

## RADIO ABSORBERS BASED ON POLYMER MAGNETIC COMPOSITES

VLADIMÍR BABAYAN, NATALIA E. KAZANTSEVA,  
ROBERT MOUČKA, JARMILA VILČÁKOVÁ,  
and PETR SÁHA

Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas  
Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin  
babayan@ft.utb.cz

Keywords: multicomponent particles, polyaniline, radio  
absorber

### Abstract

Radio absorbing materials based on polyurethane filled with multicomponent particles of MnZn ferrite coated by polyaniline with different conductivity and morphology were prepared. Complex permittivity and permeability spectra of composites were studied in the frequency range from 1 MHz to 3 GHz. Absorption characteristics of single-layer metal-backed radio absorbers based on the obtained materials are numerically estimated. The possibility of attaining the matching condition and altering the operating frequency range of the absorbers from hundreds MHz up to 2 GHz via variation of polyaniline overlayer properties is demonstrated.

### Introduction

Nowadays, radio absorbing materials (RAM) are widely used both in civil and military fields due to their ability of absorbing unwanted electromagnetic signals and eliminating electromagnetic wave pollution. RAMs can be manufactured by imbedding various magnetic and conductive materials in powder form in a polymer matrix<sup>1–11</sup>. The absorption of electromagnetic waves in these materials

is governed by various loss mechanisms related to the magnetization and electric polarization processes. From the point of view of electrodynamics, a more efficient absorption of electromagnetic radiation can be achieved by using materials with high permeability, high magnetic loss, a favorable form of frequency dependence of permeability, and a proper ratio between the permeability and permittivity<sup>7,12,13</sup>. The radio absorber (RA), which reduces the reflection of incident electromagnetic wave, represents a layer (layers) of a RAM placed on a metal surface.

The efficiency of RA is normally estimated by reflection and transmission coefficients, the operating frequency range and the thickness. The trend is thus the development of RAs of minimum thickness, with the minimal reflection and transmission coefficients, and with the widest possible operating frequency range.

Any RA has a limited operating frequency range. In order to tune the operating frequency of RA one usually changes the concentration or the type of filler. In this paper, we propose single-layer RAs based on polymer composites comprising multicomponent particles imbedded in polyurethane (PU) matrix. The multicomponent particles have so called «core-shell» structure with MnZn ferrite being a «core» and polyaniline (PANI) with different conductivity and morphology being a «shell». In contrast to classical approach, here we demonstrate the possibility to tune the operating frequency range of RA by varying only the properties of «shell», maintaining the nature and the concentration of magnetic filler particles the same in all considered RAs.

### Experimental

#### Materials and sample preparation

Commercially available sintered MnZn ferrite with high initial permeability ( $m_i = 3000\text{--}5000$ ) was grinded using a ball mill Laarmann Lab Wizz LMLW-320/2 in

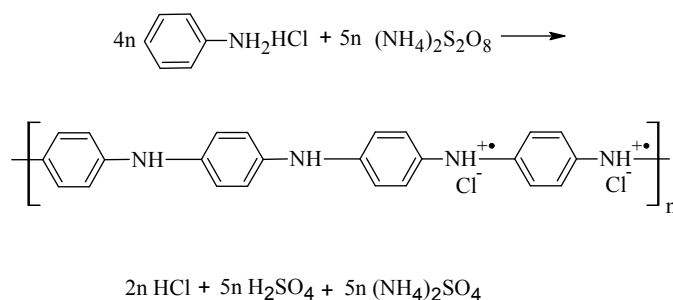


Fig. 1. Oxidation of aniline hydrochloride with ammonium peroxydisulfate

order to prepare ferrite particles, which were further disseminated using a set of sieves so that the particle size distribution was controlled to be between 40 and 80  $\mu\text{m}$ . The «core-shell» particles of MnZn ferrite with PANI in different oxidative state were prepared as follows.

MnZn–PANI*h* particles were prepared by oxidative *in situ* polymerization of aniline on the surface of ferrite particles<sup>14,15</sup>. The polymerization was performed by mixing an aqueous solution of aniline hydrochloride (0.2 M) with ammonium peroxydisulfate (0.25 M) at room temperature (Fig. 1). The mass concentration of ferrite was chosen to be ten times higher than that of aniline salt. The mixture was stirred during the polymerization of aniline, which was completed within 1 h. Next day, ferrite particles coated with PANI were collected on a paper filter, rinsed with dilute hydrochloric acid and acetone, and dried. The coated particles contained  $\approx 10$  wt.% ( $\approx 71$  vol.%) of PANI hydrochloride and had a conductivity of  $0.008 \text{ S cm}^{-1}$  after being compressed into a pellet at 200 MPa.

Some portion of MnZn–PANI*h* particles was further

processed by ammonium hydroxide which converted the protonated emeraldine form to a nonconducting state of PANI base (PANI*b*) (Fig. 2). As a result, MnZn–PANI*b* particles with a conductivity of  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  were obtained.

The third set of samples, namely, ferrite coated by PANI which in turn contained nano- and submicrometre-size silver particles (MnZn–PANI/Ag) was obtained by oxidation of aniline in the presence of MnZn ferrite powder. As an oxidant, the silver nitrate was used. The oxidative polymerization was carried out at a stoichiometric mole ratio of  $[\text{Ag}^+] / [\text{aniline}] = 2.5$ , which corresponds to the reaction scheme shown in Fig. 3.

10 wt.% of aniline with respect to MnZn ferrite was used, the concentration of aniline was 0.2 M. The reaction was carried out in a 1 M aqueous solution of nitric acid at room temperature. The volume fraction of ferrite in MnZn–PANI/Ag composite calculated based on the density of the materials ( $\rho_{\text{MnZn}} = 4.8 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{Ag}} = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$  and  $\rho_{\text{PANI}} = 1.3 \text{ g cm}^{-3}$ ) was 73 vol.%, which is virtually the same as compared to MnZn–PANI*h* and MnZn–PANI*b*

Table I

The main characteristics of MnZn ferrite particles and MnZn-PANI particles

	MnZn ferrite particles	MnZn–PANI <i>h</i>	MnZn–PANI <i>b</i>	MnZn–PANI/Ag
Particle size distribution after sieving, $\mu\text{m}$	40–80	–	–	–
Mean particle size, $\mu\text{m}$	60	–	–	–
Coercivity, Oe	2.2	6.5	8.6	6.6
Saturation magnetization, $\text{emu g}^{-1}$	77	67	60	67
Saturation field, $H_s$ , kOe	3.5–4	3.5–4	3.5–4	3.5–4
Remanence, $\text{emu g}^{-1}$	0.15	0.55	0.61	0.37
Resonance frequency, $f_R$ , MHz	1.3	580	900	520
Static permeability, $\mu'$	$1800/10^4 \text{ Hz}$	$11.7/10^6 \text{ Hz}$	12.1	$19.6/10^6 \text{ Hz}$
Maximum of magnetic losses, $\mu''_{\text{max}}$	850	4.5	4.5	7.5
Conductivity, $\sigma$ , $\text{S cm}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$

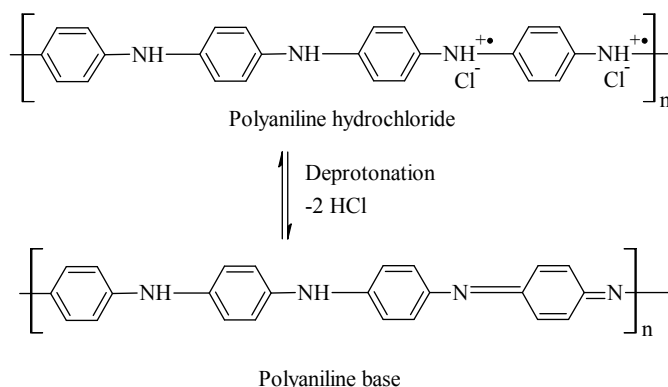


Fig. 2. Deprotonation of PANI salt in the alkaline medium

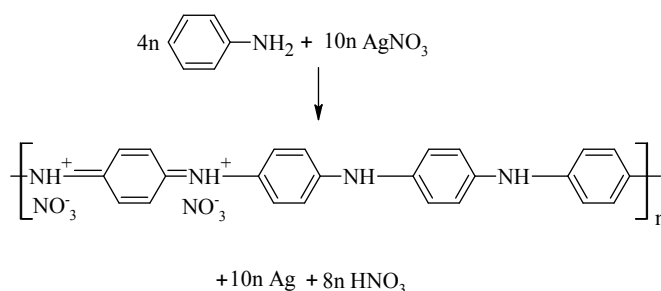


Fig. 3. Oxidation of aniline with silver nitrate in acidic medium

composites.

The main characteristics of net MnZn ferrite particles and MnZn-PANI particles are listed in Table I (ref.<sup>16–18</sup>).

To prepare RAMs based on obtained particles the latter were imbedded in PU matrix (AXSON UR 3420, Axson; France), thoroughly mixed and then pressed between two metallic plates separated by a spacer. Samples were kept at 80 °C in vacuum for 4 h. As a result, three composites with equal concentration (40 vol.%) of multicomponent particles were obtained. For the simplicity matter the composites containing MnZn-PANI $h$ , MnZn-PANI $b$  and MnZn-PANI/Ag particles we will call RAM-1, RAM-2 and RAM-3, respectively. Toroidal samples for complex magnetic permeability and pallets for complex dielectric permittivity measurements were cut out of composite plates by screw press. The samples were preconditioned in a climate chamber DISCOVERY 250.

#### Characterization

The magnetostatic properties of the multicomponent particles were investigated on a VSM 7407 Vibrating Sample Magnetometer (Lake Shore) at room temperature in air. The measurements were performed at a vibration frequency 82 Hz and the amplitude of vibration was 1.5 mm.

The complex magnetic properties of RAMs were measured in the frequency range from 1 MHz to 3 GHz by the impedance method using an Agilent E4991A Impedance/Material Analyzer.

The DC conductivity measurements were performed by four point van der Pauw method, using a Keithley 6517B as a current meter and a Multimeter Keithley 2410 as a source and voltmeter.

## Results and discussion

### Estimation of radio absorbing properties of RAs based on multicomponent particles

Since the morphological, magnetic, electrical and dielectric properties of multicomponent particles with MnZn ferrite and PANI were detailed investigated and

thoroughly discussed in our previous works<sup>16–18</sup>, here we mainly focus on the application of such particles as potential fillers for the design of RAs. In order to estimate the absorbing properties of single-layer, metal-backed RAs (Fig. 4) based on obtained RAMs-1,2,3, we calculated the frequency dependences of the reflection coefficient. The reflection coefficient  $R$  is a parameter that characterizes the absorbing ability of RAs in decibels (dB), and the level of  $R$  equal to  $-10$  dB corresponds to 90 % absorption of incident energy by RA (presuming the absence of transmitted energy).

Given that an electromagnetic wave is incident on the surface of RA along the normal, the reflection coefficient from the surface of such an absorber can be calculated by the well-known equation<sup>19</sup>

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right|, \text{dB} \quad (1)$$

Where

$$Z = j \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tan \left( \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu \varepsilon} d \right) \quad (2)$$

is the input impedance of the layer,  $Z_0=1$  is the wave impedance of free space,  $c$  is the velocity of light,  $f$  is

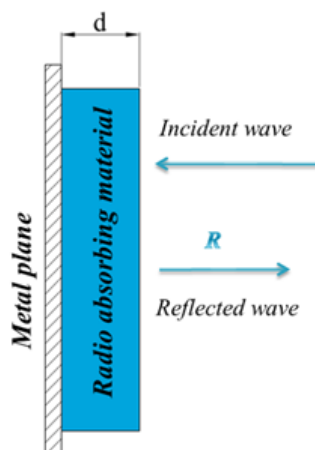


Fig. 4. Schematic representation of a single-layer metal-backed RA

frequency,  $\mu$  and  $\varepsilon$  are the complex permeability and permittivity of the material, respectively, and  $d$  is the thickness of the sample.

The reflection from the RA is absent in case if  $Z=1$ . However, in real materials this can be reached only approximately. The frequency  $f_0$  and thickness  $d_0$  for which the above condition is satisfied with the highest degree of accuracy are called the matching frequency and the matching thickness, respectively. In practical calculations, the minimum of  $R$  is obtained only for complex values of  $d$ . Eq. (2) and the condition  $Z=1$  imply

$$d = d' + jd'' = \frac{c}{2\pi f \sqrt{\mu\varepsilon}} \arctan \left( -j \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right) \quad (3)$$

By Eq. (3), we calculate the dependence of complex parameter  $d$  on frequency; after that, we take the minima satisfying the inequality  $|d''/d'| \leq 0.01$  and substitute the thicknesses  $d_0=d'$  into Eq. (1) and Eq. (2) (ref.<sup>9</sup>).

Finally, given the experimental frequency dependences of  $\mu$  and  $\varepsilon$  (Figs. 5 and 6) and the

numerically obtained value of  $d_0$ , we calculate the frequency characteristics of  $R$  that have deep minima  $R_0$  at the matching frequencies  $f_0$  (Fig. 7). The bandwidth properties of RAs are estimated from the values of the ratio  $f_{\max}/f_{\min}$  ( $f_{\max}$  and  $f_{\min}$  correspond to the edge frequencies of the operating frequency band taken for the reflection level of  $-10$  dB).

The main electrodynamic characteristics calculated for the RAs are listed in table II.

As can be seen from Fig. 7 and table II the absorber based on RAM-2 is characterized by the widest operating frequency range and has the smallest thickness compared to other two absorbers. Being composed of multicomponent particles with nonconducting PANI overlayer, RAM-2 demonstrates such character of frequency dependence of dielectric permittivity that the values of  $\mu$  and  $\varepsilon$  for this material become rather comparable (Figs. 5, 6) thus providing good matching condition in a wide frequency band.

On the other hand, it is seen that all three absorbers have different operating frequency ranges which makes obvious that the variation of the PANI overlayer properties

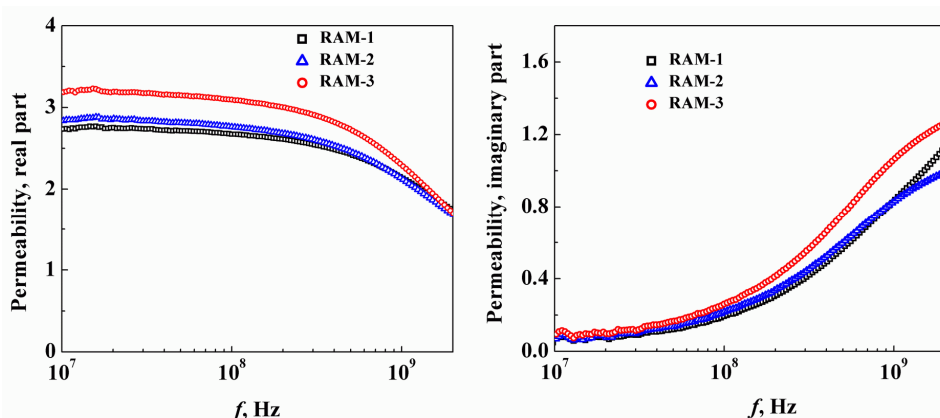


Fig. 5. Frequency dependences of the complex magnetic permeability of the RAMs-1,2,3

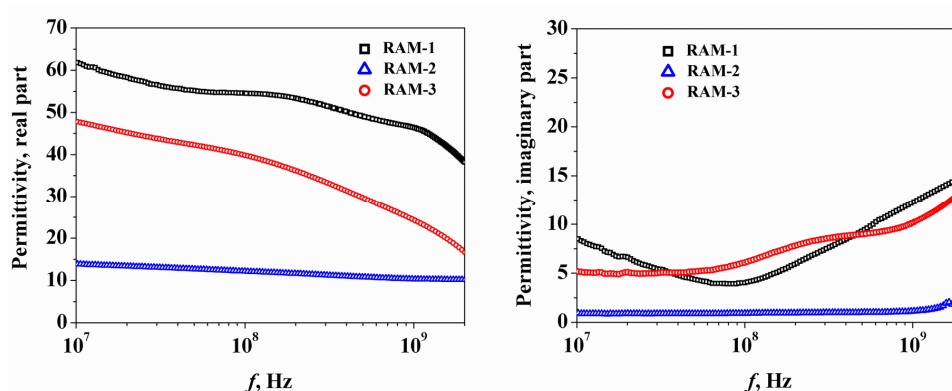


Fig. 6. Frequency dependences of the complex dielectric permittivity of the RAMs-1,2,3

Table II  
Electrodynamics characteristics of RAs based on the RAMs-1,2,3

Composite material	$f_{\min}$ [MHz]	$f_0$ [MHz]	$f_{\max}$ [MHz]	$R_0$ [dB]	$d_0$ [mm]	$f_{\max}/f_{\min}$
RAM-1	255	285	318	-46	23	1.24
RAM-2	1180	1520	2050	-41	10.54	1.74
RAM-3	530	627	756	-13	1.43	

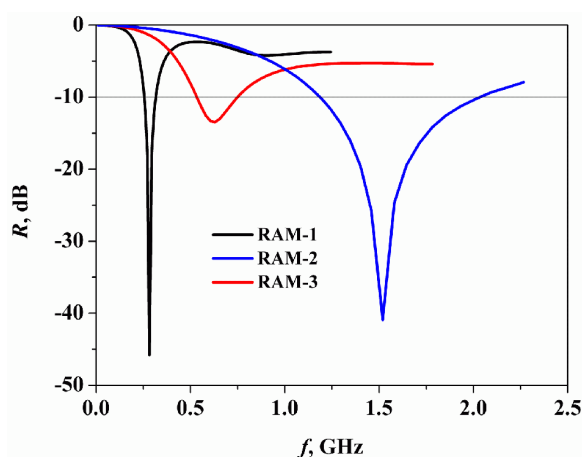


Fig. 7. Frequency dependences of the reflection coefficients of the absorbers based on the RAMs-1,2,3

of multicomponent particles not only allows attaining the best matching condition but also makes it possible to tune the operating frequency range of the absorber without the need of varying the concentration and the nature of magnetic phase. Namely, the operating frequency range from hundreds MHz up to 2 GHz can be readily covered by changing the properties of PANI coating in MnZn–PANI-based composites through the choice of reaction conditions and the post-polymerization treatment of PANI.

## Conclusions

Based on the results of this study, the following conclusions can be drawn:

Multicomponent particles with «core-shell» structure comprising MnZn ferrite (core) and PANI (shell) with different conductivity and morphology have been prepared by *in-situ* chemical methods.

The obtained particles have been used as fillers for the RAMs and the absorbing characteristics of single-layer metal-backed radio absorbers have been numerically estimated.

It has been shown that by varying the properties of PANI overlayer, namely morphology and conductivity, and thereby controlling frequency dispersion of  $\mu$  and  $\varepsilon$  in radio-frequency range allows one to attain the matching condition and thus alter the operating frequency range of a RAs based on such materials.

*This contribution was written with the support of the 'Operational Program Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the project 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the 'Research and Development for Innovations' Operational Programme co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, within the project entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## REFERENCES

- J. L. Wallace: IEEE Trans. Magn. 29, 4209 (1993).
- S. M. Abbas, R. P. R. C. Aiyar, O. Prakash: Bull. Mater. Sci. 21, 279 (1998).
- P. Chandrasekhar, K. Naishadham: Synth. Met. 105, 115 (1999).
- M. J. Park, J. H. Choi, S. S. Kim: IEEE Trans. Magn. 36, 3272 (2000).
- K. N. Rozanov: IEEE Trans. Antennas Propag. 48, 1230 (2000).
- M. Amano, Y. Kotsuka: IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 51, 238 (2003).
- N. E. Kazantseva, N. G. Ryvkina, I. A. Chmutin: J. Commun. Technol. Electron. 48, 173 (2003).
- A. V. Lopatin, Y. N. Kazantsev, N. E. Kazantseva, V. N. Apletalin, V. P. Mal'tsev, A. D. Shatrov, P. Saha: J. Commun. Technol. Electron. 53, 1114 (2008).
- A. V. Lopatin, N. E. Kazantseva, Y. N. Kazantsev, O. A. D'yakonova, J. Vilcakova, P. Saha: J. Commun. Technol. Electron. 53, 487 (2008).
- Y. N. Kazantsev, A. V. Lopatin, N. E. Kazantseva, A. D. Shatrov, V. P. Mal'tsev, J. Vilcakova, P. Saha: IEEE Trans. Antennas Propag. 58, 1227 (2010).
- V. A. Babayan, Y. N. Kazantsev, A. V. Lopatin, V. P. Mal'tsev, N. E. Kazantseva: J. Commun. Technol. Electron. 56, 1357 (2011).
- P. Annadurai, A. K. Mallick, D. K. Tripathy: J. Appl. Polym. Sci. 83, 145 (2002).
- A. N. Lagarkov, K. N. Rozanov: J. Magn. Mater. 321, 2082 (2009).
- J. Stejskal, R. G. Gilbert: Pure Appl. Chem. 74, 857 (2002).
- I. Sapurina, J. Stejskal: Polym. Int. 57, 1295 (2008).



16. V. Babayan, N. E. Kazantseva, R. Moucka, I. Sapurina, Y. M. Spivak, V. A. Moshnikov: *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 161 (2012).
17. V. Babayan, N. E. Kazantseva, I. Sapurina, R. Moucka, J. Vilcakova, J. Stejskal: *Appl. Surf. Sci.* 258, 7707 (2012).
18. V. Babayan, N. E. Kazantseva, I. Sapurina, R. Moučka, J. Stejskal, P. Sába: *J. Magn. Magn. Mater.* 333, 30 (2013).
19. L. N. Zakharyev, A. A. Lemanskii: *Wave scattering by black'bodies*. Sov. radio, Moscow 1972.

## METODA PRO TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY MATERIÁLŮ

PAVEL JANOTA<sup>a</sup>, MARIE DVOŘÁČKOVÁ<sup>a</sup>,  
IVO KUŘITKA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72, Zlín, <sup>b</sup> Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín  
dvorackova@ft.utb.cz

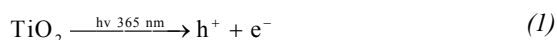
Klíčová slova: oxid titaničitý, fotokatalýza, oranž II, methylenová modř, UV

### Abstrakt

V této práci byla sestavena aparatura a odzkoušena metoda k testování fotokatalytické aktivity fotokatalyzátorů na bázi TiO<sub>2</sub> a ZnO. Jako standardní fotokatalyzátor byl použit oxid titaničitý anatasového typu, jako modelové látky byla použita barviva oranž II a methylenová modř. Fotoaktivita zvoleného oxidu titaničitého po ozáření fokusovanou UV lampou byla sledována změnou absorbance barviv a současně úbytkem organického uhlíku v suspenzi v daných časových intervalech.

### Úvod

Oxid titaničitý patří mezi nejčastěji používané fotokatalytické polovodiče, zejména díky perspektivám v oblasti ochrany životního prostředí, neboť je schopen odbourávat fotoindukovaným oxidačním způsobem i velmi stálé a vůči degradaci odolné organické sloučeniny a působí rovněž antibakteriálně<sup>1</sup>. K těmto účelům se používá buďto ve formě prášku, který je suspendován v roztoku s rozkládanou látkou, či ve formě imobilizované vrstvy<sup>2</sup>. V přírodě se vyskytuje ve třech krystalových modifikacích, a to jako rutil, anatas a brookit. Nejčastěji se k fotodegradaci používá anatasová forma oxidu titaničitého<sup>3</sup>. Při absorpci UV záření (jehož energie fotonů musí překonat energii zakázaného pásu oxidu titaničitého, která činí 3,2 eV, cit.<sup>1,4</sup>) dochází ve struktuře TiO<sub>2</sub> k přesunu elektronu (e<sup>-</sup>) z valenčního do vodivostního pásu, přičemž po sobě elektron zanechá kladné nabitou díru (h<sup>+</sup>), jak ukazuje reakce (1):



K samotné degradaci organických látek pak dochází jednak pomocí děr samotných, neboť mají silný oxidační charakter, a dále i pomocí vznikajících hydroxylových (2) či za přítomnosti kyslíku superoxidových (3) radikálů<sup>1,5</sup>. Tento způsob odbourávání organických látek patří mezi tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP – advanced oxidation processes) a nazývá se heterogenní fotokatalytická oxidace.



Samozřejmým a častým jevem je ovšem i rekombinace páru elektron-díra, díky čemuž vykazuje TiO<sub>2</sub> menší účinnost<sup>1,2</sup>. To, zda převládá odbourávání organických látek vlivem kladně nabitých děr, hydroxylových radikálů vznikajících z vody či radikálů ze samotné degradované látky, závisí jak na povaze částic prášku, teplotě okolí či pH, tak i na vlastnostech odbourávané organické látky. Každá látka má totiž svou typickou degradační dráhu a její meziprodukty mohou v menší či větší míře průběh fotokatalýzy ovlivnit. K degradaci některých látek také dochází i pomocí samotného UV záření, díky čemuž lze pak jen těžko zjistit, kolik organické látky bylo zoxidováno pomocí TiO<sub>2</sub> a kolik pomocí přímého UV záření<sup>6</sup>. Také ZnO je fotoaktivní polovodič, absorbuje UV záření o vlnové délce kratší než 368 nm a svými fotokatalytickými vlastnostmi je dosti podobný oxidu titaničitému. V současné době se připravuje celá řada materiálů na bázi oxidu titaničitého a zinečnatého (např. práškové směsi, gely či tenké vrstvy) a stále další materiály jsou nově vyvíjeny. Pro testování fotokatalytické aktivity těchto materiálů má mnoho odborných pracovišť své vlastní typické postupy testování a některé jsou již normovány. K porovnání fotoaktivity se využívá stanovení počáteční rychlosti fotokatalytické degradace některé modelové látky, které se provede v zařízení, zhotoveném za tímto účelem. Nejprve se změří počáteční rychlost reakce za přítomnosti standardního fotokatalyzátoru, nejčastěji TiO<sub>2</sub>, a následně za stejných podmínek počáteční rychlost pro nový testovaný materiál. Často používanými modelovými látkami pro heterogenní fotokatalytickou oxidaci ve vodném prostředí jsou barviva, jejichž koncentrace lze, po odstranění práškového fotokatalyzátoru, relativně snadno stanovit spektroskopickými metodami<sup>2,4,7-12</sup>. Často se využívá oranž II a methylenová modř. Z jednodušších organických látek se používají například 4-chlorfenol<sup>2</sup> či jednoduché karboxylové kyseliny, jako je kyselina octová<sup>13</sup>.

Cílem této práce bylo sestavit a otestovat vhodnou aparaturu a metodiku pro testování fotokatalytické účinnosti kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého

a zinečnatého připravených na Centru polymerních systémů Univerzity Tomáš Bati ve Zlíně.

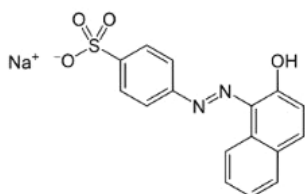
## Experimentální část

### Materiály a zařízení

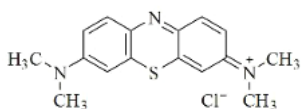
Jako fotokatalyzátor byl použit oxid titaničitý ve formě bílého prášku, krystalická fáze anatas, velikost krystalů 468 nm, PDI 0,336.

Jako modelové látky byly použity oranž II (Acid orange 7, dále AO7), sumární vzorec  $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$  (sodná sůl), molární hmotnost  $350,32 \text{ g mol}^{-1}$ , a methylenová modř (dále MM), sumární vzorec  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ , molární hmotnost  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ . Chemická struktura barviva AO7 a struktura methylenové modři jsou na obr. 1 a 2 (cit.<sup>4,14</sup>). Vzorky byly kondicionovány v klimatické komoře DISCOVERY 250.

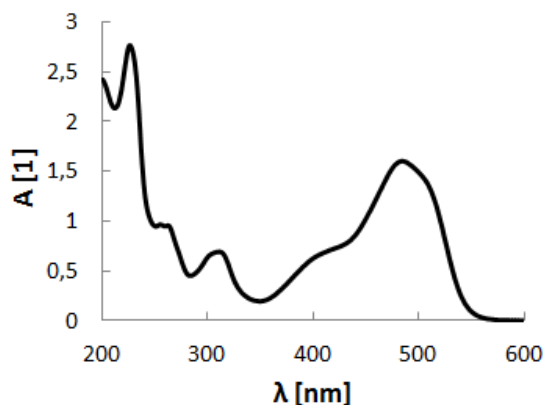
Absorpční spektra barviv byla změřena pomocí UV/VIS spektrofotometru UNICAM UV 500 (Hermo



Obr. 1. Strukturální vzorec oranže II



Obr. 2. Strukturální vzorec methylenové modři



Obr. 3. Absorpční spektrum AO7, měřeno při koncentraci roztoku  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

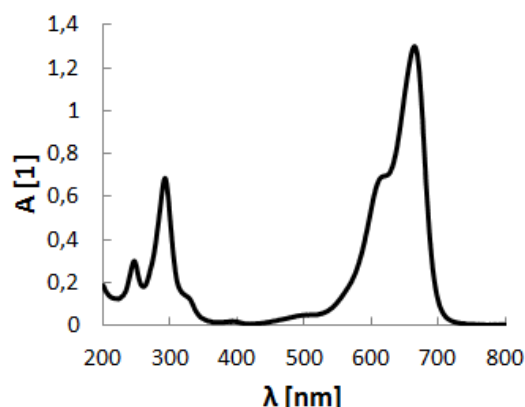
Spectonic, UK). Koncentrace AO7 při tomto experimentu byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , koncentrace MM činila  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Na obr. 3 je znázorněno absorpční spektrum AO7, na obr. 4 absorpční spektrum MM. Při vlnové délce 365 nm barviva nijak zvlášť neabsorbují, nedochází tedy k markantnímu zkreslení výsledků. Absorpční maximum se v případě AO7 nachází při 485 nm, u MM 665 nm. Obě barviva vykazují vedle svých maxim náhlý pokles strmosti, a to v 430 nm v případě AO7a v 613 nm u MM. Tato menší ramena jsou způsobena jinými formami každého barviva. V případě AO7 se jedná o azo (430 nm) a hydrazo (485 nm) tautomerii<sup>12,15</sup>, methylenová modř se krom své standardní struktury vyskytuje v roztoku ještě jako dimer (613 nm)<sup>16</sup>. Změna absorbance barviva během testů byla stanovena na spektrofotometru Spekol 11 při vlnových délkách absorpčních maxim.

Zařízení k testování fotoindukovaných samočisticích vlastností materiálů bylo sestaveno s použitím UV lampy, termostatu s temperovací komůrkou, magnetické míchačky a držáku, ve kterém byla skleněná nádobka, popř. temperovaná komůrka se suspenzí umístěna tak, aby světelný paprsek fokusované UV lampy dopadal přesně do středu suspence (obr. 5). Obě nádobky byly ze skla a během experimentů byly zakryty skleněným víčkem propustným pro danou vlnovou délku. Zdrojem UV-A záření byla fokusovaná UV lampa Helling Superlight C 10 A-SH o intenzitě  $9000 \mu\text{W cm}^{-2}$  při vzdálenosti 400 mm a vlnové délce záření  $365 \pm 1,6 \text{ nm}$ . Výkon lampy byl při podmínkách měření ve vzdálenosti 20 cm změřen digitálním luxmetrem Voltcraft MS-1300. Hodnota svítivosti dosahovala na začátku pokusů 10 890 luxů.

Celkový organický uhlík byl stanoven na přístroji TOC-5000 A, Shimadzu Corp., Rakousko.

### Testování fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého

V některých pracích<sup>7,8,12</sup> se před samotným ozařováním roztok s barvivem a suspenzí  $\text{TiO}_2$  ponechal za stálého míchání ve tmě, aby se ustavila adsorpční



Obr. 4. Absorpční spektrum MM, měřeno při koncentraci roztoku  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 5. Zařízení k testování fotoindukovaných samočisticích vlastností materiálů měřením fotokatalytického rozkladu Acid orange 7 s chlazením v temperované komůrce

rovnováha před zahájením pokusu, proto byl vliv doby míchání za nepřítupu světla na průběh degradace předběžně ověřen. Za jinak zcela stejných podmínek jako při degradaci světlem, avšak s vypnutou lampou, tedy za tmy a s oxidem titaničitým, k žádnému odbourání barviva nedošlo.

V samotném experimentu bylo nejprve 50 ml roztoků barviv vystaveno samotnému UV záření bez přítomnosti  $\text{TiO}_2$ , přičemž koncentrace AO7 činila  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  a koncentrace MM  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , a tak byly získány referenční závislosti vzhledem k účinkům samotného UV záření. Následně byly fotokatalytické účinky práškové anatasové formy oxidu titaničitého testovány nejprve pod UV lampou bez chlazení a poté při teplotě  $25^\circ\text{C}$  s využitím temperované komůrky. V případě pokusu bez chlazení docházelo k průběžnému ohřívání vzorku, teplota roztoku barviva ovšem nepřekročila  $40^\circ\text{C}$ . Posledním experimentem bylo paralelní měření změny absorbance barviva a současně úbytek celkového organického uhlíku při degradaci AO7 v roztoku o koncentraci  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

Všechna měření probíhala za tmy tak, aby nedocházelo k ovlivnění pozorování fotodegradace barviva či k excitaci elektronů fotokatalyzátoru pomocí UV složky slunečního záření. Experiment proto probíhal v digestoři, přičemž sklo výsuvného okna bylo zevnitř polepeno alobalem. Vzdálenost vzorku od UV lampy činila 20 cm a v průběhu experimentu se velmi mírně zvětšovala, neboť odebrané vzorky nebyly vráceny zpět do systému. Odpařování vodní páry z hladiny zabraňovalo použité víčko. Během degradace i odběrů vzorků v časových intervalech byla suspenze  $\text{TiO}_2$  v roztoku barviva neustále míchána magnetickým míchadlem. Vzorky byly vždy odebírány po 5 ml stříkačkou, přefiltrovány přes jednorázové polytetrafluorethylenové (PTFE) filtry s velikostí pórů  $0,2 \mu\text{m}$  a změna absorbance měřena na spektrofotometru. Uspořádání experimentu je zobrazeno na obr. 5.

## Výsledky a diskuse

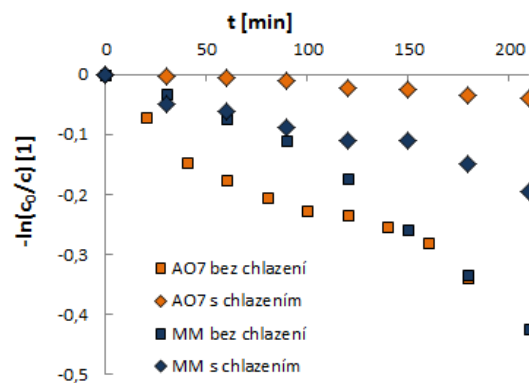
### Degradace oranže II a methylenové modři bez přítomnosti $\text{TiO}_2$ pomocí UV záření

Prvním pokusem bylo vystavení 50 ml roztoků barev UV záření bez prášku oxidu titaničitého. Počáteční koncentrace těchto roztoků byly zvoleny tak, aby se naměřené hodnoty absorbance pohybovaly v rozmezí 0–1, tomu odpovídaly koncentrace  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  pro AO7 a  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  pro MM. V pravidelných časových intervalech pak bylo odebíráno 5 ml vzorku. Průběh degradací obou barviv za kontrolovaného chlazení i bez něj je naznačen na obr. 6.

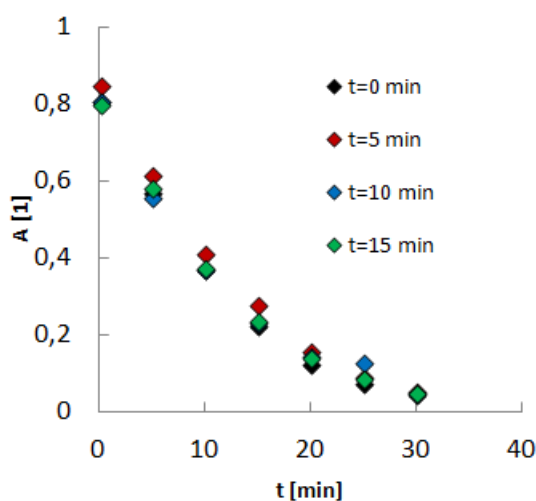
Z průběhu závislosti je patrné, že při zvolených koncentracích dochází obtížněji k degradaci oranže II, zejména pak při kontrolovaném chlazení při  $25^\circ\text{C}$ . AO7 s kontrolovanou teplotou se tedy jeví jako optimální modelová látka, neboť samotné UV záření na ni nemá takový vliv. Separace faktoru vlivu samotného UV na barvivo od vlivu katalyzátoru může být zatížena případnou synergií, která by se objevila až v průběhu degradace s katalyzátorem, avšak použitý přístup je za daných okolností nejlepší možný.

### Adsorpční rovnováha mezi $\text{TiO}_2$ a AO7

Vzhledem k faktu, že degradace organických látek probíhá zejména u povrchu  $\text{TiO}_2$  (cit.<sup>1</sup>), bylo zkoumáno, zda dosažení adsorpční rovnováhy mezi barvivem a  $\text{TiO}_2$  za tmy bude mít nějaký vliv na průběh degradace. V tomto pokusu bylo 15 mg oxidu titaničitého ( $0,300 \text{ g l}^{-1}$ ) smícháno s 50 ml roztoku AO7 o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Suspenze byla za tmy míchána po dobu 0, 5, 10 a 15 min a poté byl 30 min sledován průběh degradace AO7 pod UV zářením. V pětiminutových intervalech byly odebírány vzorky, oxid titaničitý odstraněn filtrací pomocí PTFE filtrů a úbytek absorbance AO7 stanoven při 485 nm.



Obr. 6. Kinetika fotokatalytické degradace roztoků barviv AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) a MM ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) s kontrolovanou ( $25^\circ\text{C}$ ) a nekontrolovanou teplotou



Obr. 7. Kinetika fotokatalytické degradace AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) v suspenzi  $\text{TiO}_2$  ( $300 \text{ mg l}^{-1}$ ) po 0, 5, 10 a 15 min dosažení adsorpční rovnováhy ve tmě

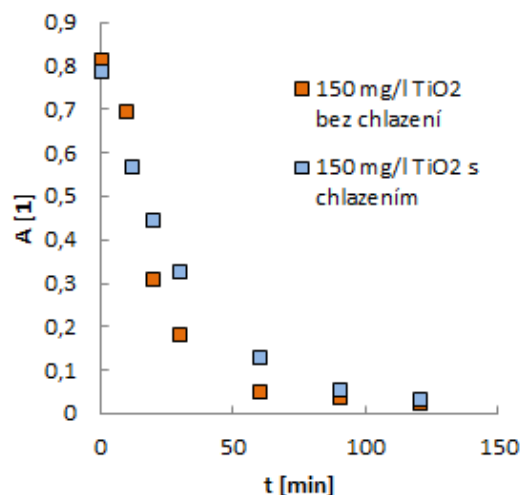
Jednotlivé průběhy degradace jsou znázorněny na obr. 7.

Z naměřených hodnot lze usoudit, že při koncentracích AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) a  $\text{TiO}_2$  ( $300 \text{ mg l}^{-1}$ ) nemá doba míchání směsi za tmy žádný vliv na průběh reakce, neboť získaná data se od sebe mnoho neliší. Větší rozdíly z počátku měření jsou způsobeny různými koncentracemi připravovaného roztoku AO7, v pozdní fázi měření, kdy probíhá degradace mnohem pomaleji, jsou body jednotlivých křivek téměř totožné. Vzhledem k povaze použitého prášku  $\text{TiO}_2$  (velikost krystalů 468 nm) jde v tomto případě o očekávaný výsledek, nicméně některé  $\text{TiO}_2$  nanostruktury vykazují značnou adsorpční afinitu, díky které je možné mícháním za tmy a následnou filtrací odstranit i desetinu koncentrace barviva<sup>17</sup>.

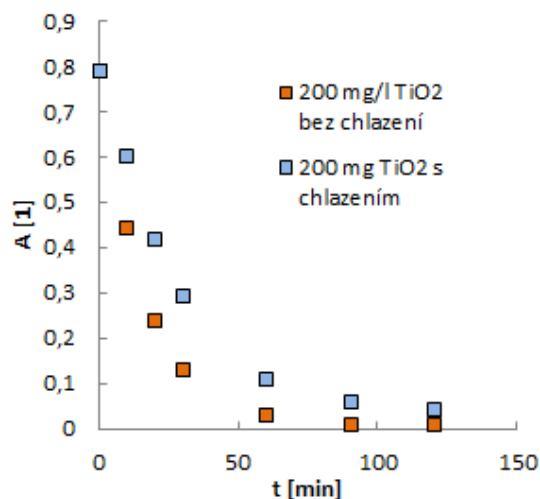
Vliv koncentrace oxidu titaničitého na kinetiku fotodegradace roztoku AO7

V tomto testu byl sledován průběh degradace AO7 (50 ml AO7  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) při různých koncentracích oxidu titaničitého (150, 200 a 250  $\text{mg l}^{-1}$ ). Nejprve byla sledována fotodegradace bez chlazení suspenze, poté při kontrolované teplotě 25 °C. Výsledky ukazují obr. 8, 9 a 10.

Ve všech případech se ukázalo, že fotodegradace AO7 při kontrolované teplotě (tzn. za chlazení) probíhá pomaleji. U všech měření rychlost odbourání s časem exponenciálně klesá, což lze vysvětlit přibývajícím produkty degradace, které soutěží s barvivem na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Je ovšem také možné, že nezanedbatelný podíl UV záření absorbují vznikající meziproducty, čímž by mohlo dojít ke snížení aktivity prášku oxidu titaničitého. Směs meziproductů a barviva byla stanovena v následujícím pokusu jako celkový organický uhlík (TOC).



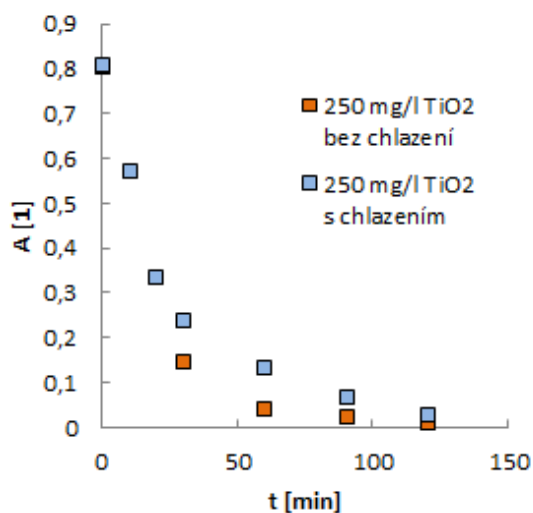
Obr. 8. Kinetika fotokatalytické degradace AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) v suspenzi  $\text{TiO}_2$  ( $150 \text{ mg l}^{-1}$ ) při nekontrolované a kontrolované teplotě



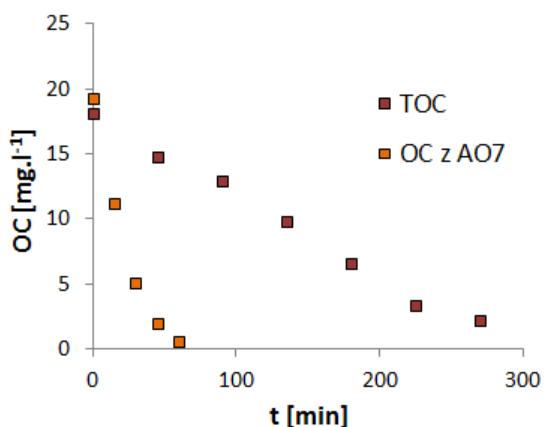
Obr. 9. Kinetika fotokatalytické degradace AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) v suspenzi  $\text{TiO}_2$  ( $200 \text{ mg l}^{-1}$ ) při nekontrolované a kontrolované teplotě

Měření úbytku celkového organického uhlíku při degradaci AO7

Podstatou tohoto experimentu bylo posouzení stupně úplné mineralizace zkoušeného barviva. Šlo tedy o zjištění celkového organického uhlíku obsaženého v meziproductech degradace. Pro tento experiment byly zvoleny hodnoty  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  pro AO7 a  $660 \text{ mg l}^{-1}$  pro  $\text{TiO}_2$ . Na obr. 11 je ukázán úbytek množství organického uhlíku v celém vzorku (OC v AO7 i vznikajících meziproductech fotooxidativní degradace barviva) a množství uhlíku



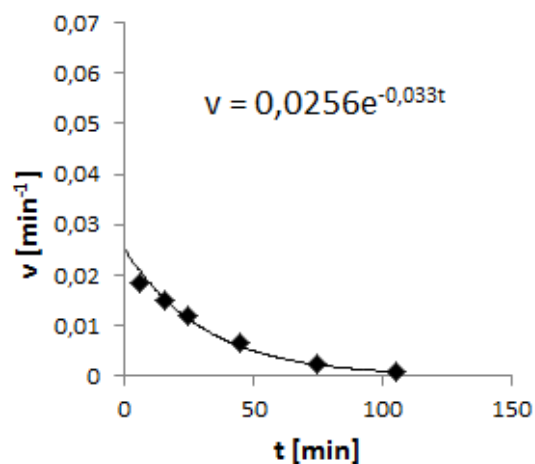
Obr. 10. Kinetika fotokatalytické degradace AO7 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) v suspenzi  $\text{TiO}_2$  ( $250 \text{ mg l}^{-1}$ ) při nekontrolované a kontrolované teplotě



Obr. 11. Kinetika úbytku organického uhlíku z AO7 ( $\text{AO7 } 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2 \text{ } 660 \text{ mg l}^{-1}$ ) a celkového organického uhlíku (z barviva i meziproductů jeho degradace)

v zůstatku barviva AO7 v průběhu experimentu. Rozdíl těchto hodnot odpovídá koncentraci organického uhlíku výhradně z meziproductů.

Jak vidno, i když za 60 min bylo již barvivo téměř všechno odbouráno, trvalo ještě dalších zhruba 270 min, než byly zmineralizovány všechny organické látky vzniklé fotooxidačními procesy v suspenzi AO7 a oxidu titaničitého. V odebraných vzorcích nebyl detegován anorganický uhlík, což lze vysvětlit neustálým mícháním vzorku, čímž docházelo k vytěšňování oxidu uhličitého, který průběžně vznikal. Během degradace AO7 docházelo k oxyselování roztoku, z počáteční hodnoty 5,81 kleslo pH na 4,57. V takto kyselém pH se na základě



Obr. 12. Graf závislosti okamžité rychlosti degradace AO7 o počáteční koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  na čase. Koncentrace  $\text{TiO}_2$  činila  $150 \text{ mg l}^{-1}$

hydrogenuhličitanové rovnováhy vyskytuje anorganický uhlík téměř výhradně ve formě oxidu uhličitého.

#### Stanovení počáteční rychlosti reakce

Jak bylo zmíněno výše, rychlost odbourávání barviva exponenciálně klesá kvůli neustálému nárůstu koncentrace produktů degradace. Nabízí se tedy možnost stanovit rychlost degradace v čase  $t = 0 \text{ min}$ , kdy roztok obsahoval výhradně barvivo. Pro vzorový výpočet bylo použito měření se  $150 \text{ mg l}^{-1} \text{ TiO}_2$  v 50ml nádobce s AO7 o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  s chlazením, jehož průběh je znázorněn na obr. 8. Z první derivace absorbance podle času byl sestaven graf, jenž je zobrazen na obr. 12. Tato závislost znázorňuje snižující se okamžitou rychlost degradace AO7. Body této závislosti byly proloženy exponenciální křivkou, jejíž rovnice je vepsána v grafu. Po dosažení času  $t = 0 \text{ min}$  do rovnice získáme hodnotu  $v = 0,0256 \text{ min}^{-1}$ , to znamená, že za minutu degradace klesne absorbance o 0,0256, což podle kalibrační křivky odpovídá  $1,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Na základě tohoto údaje ovšem nelze usuzovat, že v případě neustálého odebrání meziproductů by byla rychlost degradace konstantní, neboť snižující se koncentrace barviva má také vliv na průběh okamžité rychlosti.

#### Závěr

V této práci byla sestavena aparatura a odzkoušena metoda k testování fotokatalytické aktivity práškových materiálů typu fotokatalyzátorů. Jako standardizovaný katalyzátor byl použit práškový  $\text{TiO}_2$  anatasové struktury. Fotoaktivita zvoleného oxidu titaničitého byla sledována

změnou absorbance barviv oranže II a methylenové modře po ozáření fokusovanou UV lampou při 365 nm, teplotě 25 °C a úbytkem organického uhlíku v suspenzi v daných časových intervalech. Po sérii pokusů se jako nejvhodnější modelová látka pro posuzování účinnosti práškových materiálů s fotokatalytickou aktivitou jeví AO7 o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $\Gamma^{-1}$  za kontrolované teploty (25 °C), neboť bez přítomnosti  $\text{TiO}_2$  za stálého UV záření téměř nepodléhá degradaci. Navíc při testování v přítomnosti standardního  $\text{TiO}_2$  při stálé teplotě dosahují křivky závislosti úbytku barviva na čase hladších (resp. lépe proložitelných) průběhů.

Při testování úbytku organického uhlíku během oxidativní degradace AO7 vyšlo najevo, že i po úplném odbarvení barviva zůstává v roztoku velká koncentrace organických meziproduktů. Předmětem dalšího bádání by tedy mohlo být jejich stanovení, potažmo jejich rozložitelnost pomocí fotokatalytické oxidace a tím dosažení vyšší objektivitu posuzování daných fotokatalytických účinků.

Uvedený typ zařízení a vybraná metodika je vhodná pro posuzování různé úrovně fotokatalytické aktivity odlišných typů materiálů na bázi oxidu titaničitého a zinečnatého připravených na Centru polymerních systémů UTB ve Zlíně.

*Tento příspěvek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenci schopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## LITERATURA

1. Nakata K., Fujishima A.: J. Photochem. Photobiol., C 13, 169 (2012).
2. Krysa J., Pausova S., Zlamal M., Mills A.: J. Photochem. Photobiol., A 250, 66 (2012).
3. Štengl V.: Vesmir. 87, 402 (2008).
4. Sadik W. A.: Process Saf. Environ. Prot. 85, 515 (2007).
5. Dušek L.: Chem. Listy 104, 846 (2010).
6. Klusoň P., Hejda S., Koudelkova L., Hejdova M., Krysa J.: Chem. Listy 105, 738 (2011).
7. Bouras P., Lianos P.: Catal. Lett. 123, 220 (2008).
8. Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E. K.: J. Hazard. Mater. 150, 250 (2008).
9. He, H. Y., Huang J. F., Cao L. Y., Wu J. P.: Desalination 252, 66 (2010).
10. Lin Y. C., Lee H. S.: J. Hazard. Mater. 179, 462 (2010).
11. Pereira L., Pereira R., Oliveira C. S., Apostol L., Gavrilesco M., Pons M. N., Zahraa O., Alves M. M.: Photochem. Photobiol. 89, 33 (2013).
12. Bauer C., Jacques P., Kalt A.: J. Photochem. Photobiol., A 140, 87 (2001).
13. Heciak A., Morawski A. W., Grzmil B., Mozia S.: Appl. Catal., B 140, 108 (2013).
14. Chai W. X., Lin J., Song L., Qin L. S., Shi H. S., Guo J. Y., Shu K. Y.: Solid State Sci. 14, 1226 (2012).
15. Zhang S. J., Yu H. Q., Li Q. R.: Chemosphere 61, 1003 (2005).
16. Murugan K., Rao T. N., Gandhi A. S., Murty B. S.: Catal. Commun. 11, 518 (2010).
17. Hwang K. J., Lee J. W., Shim W. G., Jang H. D., Lee S. I., Yoo S. J.: Adv. Powder Technol. 23, 414 (2012).

**P. Janota<sup>a</sup>, M. Dvořáčková<sup>a</sup>, and I. Kuřitka<sup>b</sup>**  
<sup>(<sup>a</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, <sup>b</sup>Centre of Polymer Systems, University institute, Tomas Bata University in Zlín):</sup> **Testing Method for Photocatalytic Activity of Materials**

In this study, an apparatus and a testing method for photocatalytic activity of composite materials based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  were developed. Anatase phase of titanium dioxide in form of nanopowder dispersed in liquid medium was used as a standard photocatalyst; dyes Acid Orange 7 and Methylene blue served as a model compounds. A focused UV lamp was used as the source of light at the wavelength 365 nm. Photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2$  was determined by measuring changes of absorbance and total content of organic carbon in tested dyes solutions.

## ANNEALING OF UNIAXIALLY ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

MARTINA HRIBOVA<sup>a</sup>, FRANTISEK RYBNIKAR<sup>b</sup>, JAROSLAV KUCERA<sup>c</sup>, and JIRI SADILEK<sup>c</sup>

<sup>a</sup> University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin, <sup>b</sup> Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, nam. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin, <sup>c</sup> Polymer Institute Brno, Tkalcova 36/2, 655 49 Brno  
mhribova@ft.utb.cz

Keywords: oriented iPP, X-ray diffraction, electron microscopy, DSC

## Abstract

The crystal structure and morphology of solid state uniaxially oriented isotactic polypropylene (iPP) sheets was examined by X-ray diffraction, electron microscopy and DSC. The structure characteristics were influenced mostly by the sample orientation degree and the annealing process.

## Introduction

Isotactic polypropylene (iPP) is a widely applied technical material mainly due to its versatility and relatively low price. The low mechanical strength is often improved by sample preferred orientation<sup>1,2</sup>. According to the classical model proposed by Peterlin<sup>3</sup>, drawn films and fibers consist of aligned lamellar blocks mutually connected through non-crystalline molecules or crystalline bridges. Several reports do not support his model and transition scheme of crystal lamellae into microfibrils<sup>4-6</sup>. They describe the melting of crystalline lamellae under tension followed by the recrystallization into oriented fibrillar structure. Here we refer to the preparation and structure characterization of iPP sheets unidirectionally oriented and subsequently annealed at various temperatures below the melting temperature and show that samples annealing taut or free results in a substantially different structure.

## Experimental

Sheets of isotactic polypropylene (iPP) Mosten TB002 (Unipetrol, Czech Republic) were prepared in the

Polymer Institute Brno (Czech Republic). The characteristics of the basic polymer are 98.3% isotacticity, number average molecular weight  $M_n = 67 \text{ kg mol}^{-1}$ . The sample TB was practically non-oriented, 1D oriented to extension ratio  $\lambda = 4,6$  and sample 11 to  $\lambda = 11$ . Samples were annealed taut or free at annealing temperature ( $T_a$ ) till to 172 °C. Magnification in TEM micrographs shows the 1  $\mu\text{m}$  bars and the extension direction the arrow. The experimental equipment and measurements details were described in ref.<sup>7,9</sup>.

## Results and discussion

Figures 1 and 2 show typical X-ray diffraction spectra of our non-oriented TB (Fig. 1) and oriented samples 1D where the X-ray beam was oriented along (Fig. 2) to sample orientation direction. The scans measured in direction perpendicular to sample orientation direction were practically identical for the non-oriented sample TB (Fig. 1) but in the oriented samples measured in perpendicular direction the intensity was very low (Fig. 2). The X-ray scans of all oriented samples measured along

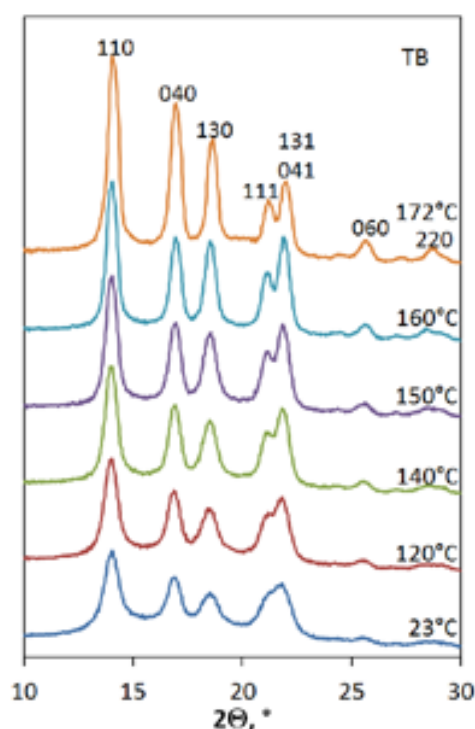


Fig. 1. Typical X-ray diffractograms of TB – iPP  $\alpha$  – modification original non-oriented and annealed at various  $T_a$  measured along



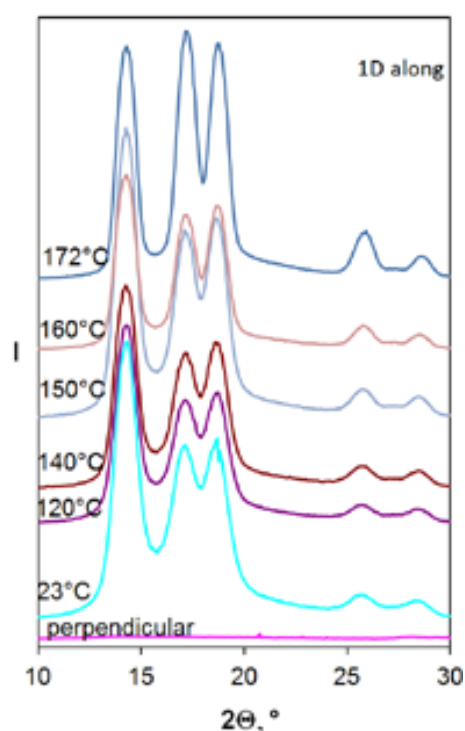


Fig. 2. Typical X-ray diffractograms of iPP oriented sample 1D measured along and perpendicular to the orientation direction at various  $T_a$

orientation direction contained only  $(h,k,0)$  reflections,  $(h,k,l)$  were completely missing, in accord with the  $c$  – axis sample orientation in the extension direction. All samples (except of TB) represent highly uniaxially oriented iPP material of the most stable  $\alpha$  crystal modification.

The results of the sample crystallinity ( $X$ ) and crystal size ( $L_{110}$ ) of the most intense reflection, 110, are listed in Table I. The tendency for the  $X$  and  $L_{110}$  values to increase with increasing  $T_a$  is apparent. The  $L_{110}$  value for the non-oriented sample, was slightly higher (107 Å) than for the oriented samples indicating that the extension process decreases the original crystal size or changes tilt of molecules in the crystals. With increasing  $T_a$  the  $L_{110}$  values increased for samples TB till to 143 Å and 1D to 129 Å. In the other oriented samples the  $L_{110}$  values also increased with  $T_a$ , but to a lesser extent.

Table I also shows the results of sample orientation degree on peak width ( $O_r$ ) and 040/110 peak intensity ratio<sup>8</sup>. It is evident that the starting sample orientation at  $T_a = 23$  °C of our samples was slightly different due to different  $\lambda$  values and the orientation degree was higher at higher  $X$ . Annealing decreased the orientation degree (increased values of the  $O_r$  and 040/110) with growing  $T_a$ . Sample annealing, mainly above 140 °C, leads to crack healing (increased density) and recrystallization to highly oriented and crystalline structure.

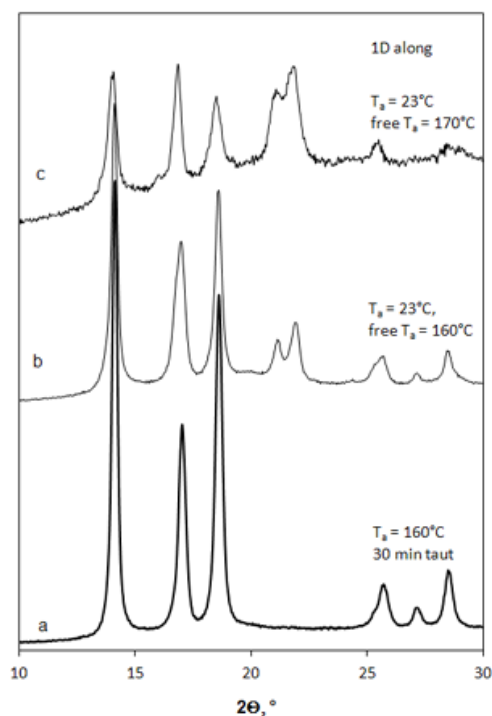


Fig. 3. X-ray diffraction scans of the oriented sample 1D,  $T_a = 23$  °C, measured along the orientation direction. a – sample annealed taut at 160 °C, b – annealed free at  $T_a = 160$  °C, c – oriented at 23 °C and annealed free at 170 °C

In summary, it is clear that the sample crystallinity, crystal size and orientation degree depend on two factors: sample extension ratio and annealing process. As to the annealing process, besides the annealing temperatures and time the decisive role plays the fact whether the samples are annealed in fixed (taut) or free position. Results in Fig. 3 and Table II confirm that oriented samples annealed free lose much of orientation and crystallinity, crystal size, melting temperatures which are lower than in taut annealed samples.

The melting scans (Table I) have a different shape depending on sample  $\lambda$  and  $T_a$ . At  $T_a = 23$  °C the melting scans show only one wide melting peak ( $T_m = 165.4$  °C) for the non-oriented sample TB, but 1–3 peaks or shoulders below  $T_m$  for samples annealed at higher  $T_a$  both oriented and non-oriented. The complex multistage melting confirms that the drawing process has mechanically splits the original broad crystal distribution into at least 2–3 different crystal populations with different  $T_m$ . The melting peaks or shoulders have the tendency shifting to higher  $T_m$  with growing  $\lambda$  and  $T_a$  above 150 °C. The original sample structure is rearranged by drawing and the oriented chains improve their crystal size, crystallinity and  $T_m$  with increasing  $T_a$ . During annealing at  $T_a$  approaching the iPP melting temperature, the recrystallization of the initial structure or crystal size takes place towards improvement.  $T_m$  values of the partially

Table I  
X-ray diffraction and DSC melting analysis of the oriented iPP sheets

Sample unoriented TB									
$T_a$ [°C]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$L_{110}$ [Å]	$V$ [%]	$X_{X\text{-ray}}$ [%]	$O_r$ [°]	040/110	$T_m$ [°C, (%)]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$X_{DSC}$ [%]
23	0,883	107	0	55	7,4	0,56	165,4 (100)	98,0	47
120	0,884	112	0	65		0,62	165,4 (93,2); 128,3 (6,8)	101,0	48
140	0,886	125	0	72		0,64	165,3 (86,9); 146,8 (13,1)	114,4	55
150	0,892	134	0	73		0,67	165,1 (67,4); 157,2 (32,6)	121,6	58
160	0,894	138	0	78		0,65	167,9 (100)	118,0	56
172	0,896	143	0	79		0,77	176,4 (17,8); 166,1 (82,2)	124,4	60
Sample 1D, $\lambda = 4,6$									
$T_a$ [°C]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$L_{110}$ [Å]	$V$ [%]	$X_{X\text{-ray}}$ [%]	$O_r$ [°]	040/110	$T_m$ [°C, (%)]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$X_{DSC}$ [%]
23	0,881	104	0	48	3,6	0,49	168,4 (100); 154 (s)	106,7	51
120	0,891	129	0	53	3,7	0,50	165,2 (100); 155 (s)	102,9	49
140	0,886	125	0	57	4,0	0,54	167,4 (100); 158 (s)	121,2	58
150	0,895	129	0	59	4,2	0,56	166 (83); 154,6 (17)	111,3	56
160	0,909	124	0	64	4,5	0,65	170,3 (22,6); 167,5 (52,2); 162,7 (25)	131,0	63
172	0,907	129	0	68	4,0	0,81	172, 3 (100)	123,6	59
Sample 11/10, $\lambda = 11$									
$T_a$ [°C]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$L_{110}$ [Å]	$V$ [%]	$X_{X\text{-ray}}$ [%]	$O_r$ [°]	040/110	$T_m$ [°C, (%)]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$X_{DSC}$ [%]
23	0,796	101	10	51	3,5	0,34	171,2 (41,5); 167,1 (58,5)	111,3	53
120	0,808	104	9	56	3,6	0,40	170 (s); 165 (s); 168,6 (100)	121,7	58
140	0,827	101	7	49	3,9	0,41	168,3 (100); 162 (s)	118,3	57
150	0,849	104	5	61	3,9	0,41	171,4 (40,2); 167,8 (52,9); 156,5 (6,9)	125,0	60
160	0,867	118	3	68	4,0	0,43	169,8 (78); 163,3 (22)	125,3	60
170	0,880	124	2	59	4,3	0,56	180 (10); 168 (90)	131,0	63
23	0,796	101	10	51	3,5	0,34	171,2 (41,5); 167,1 (58,5)	111,3	53

$\rho$  – sample density,  $L_{110}$  – crystal size from the 110 peak width,  $V$  – estimated void %,  $O_r$  – orientation degree where the azimuthal 110 peak intensity decreases to ½ 040/110 ratio for unoriented iPP is 0.67 and decreases with sample orientation

recrystallized material increase up to maximum of 173 °C. In this respect the  $T_m$  values increase similar as  $L_{110}$  values. In Table I the % $X$  were values calculated from the melting enthalpy ( $\Delta H$ ) values taking into account the  $\Delta H_0$  (100% crystalline iPP) 209 J g<sup>-1</sup> according to Mezghani and Phillips<sup>6</sup>. The crystallinity values  $X$ , so calculated, lay in the range 50–63 % which is usual for iPP samples and different  $X$  measurement methods (Tab. I). The comparison of crystallinity from melting and X-ray data (in Tab. I) shows similar trend and the DSC crystallinity data are close to those measured by X-ray. The data based on density of highly oriented samples are affected by cracks and voids and are not presented here.

The structure of the non-oriented films observed by light microscopy has shown spherulitic structure of relatively even diameter in the range of 5–10  $\mu\text{m}$ . The examination of iPP oriented sheets by electron microscopy disclosed a system of parallel fibrils (Fig. 4). In the sample 11, not annealed or annealed at  $T_a$  below 140 °C an interesting phenomenon was noticed: silvering. Electron microscopy micrographs in Fig. 5 revealed in this sample besides usual parallel fibrils and voids, also sharp transverse cracks 3–15  $\mu\text{m}$  apart which cause the silvering. After annealing at higher  $T_a$  (160, 170 °C) the cracks had the tendency to healing (Fig. 6) and silvering disappeared.

Table II  
Comparison of annealing sample 1D in taut and free position

$T_a$ [°C]	Annealing type	$L_{110}$ [Å]	$X_{X\text{-ray}}$ [%]	040/110	$T_m$ [°C, (%)]	$\Delta H$ [J g <sup>-1</sup> ]	$X_{DSC}$ [%]
23	taut	104	65	0,45	168,4 (100), 154 (s)	98,8	47,3
160	taut	124	78	0,44	170, 167.5, 163	131	63
23→120	Ta → free	104	72	0,62	169.9 (100), 164 (s)	94,1	45
23→140	Ta → free	120	71	0,63	168,7 (95), 156,2 (5)	109,7	52,5
23→160	Ta → free, N.O.	118	67	0,45	167.2 (100), 163 (s)	105,5	50,5
23 → 170	Ta → free, N.O.	91	66	0,45	177,8 (7), 168.2 (93)	111,3	53,2

s – shoulder, N.O. – not oriented

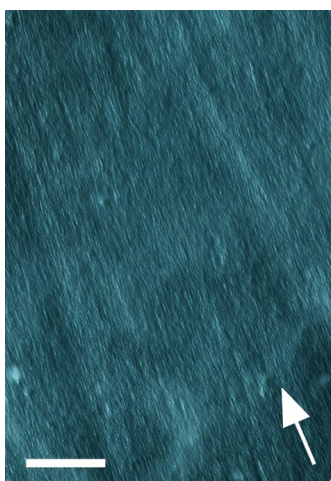


Fig. 4. TEM micrograph of the sample TB annealed at 120 °C

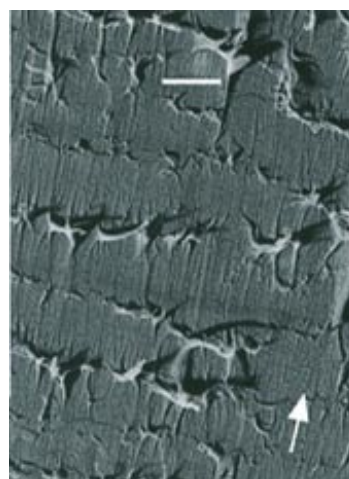


Fig. 6. TEM micrograph of the sample 11 annealed at 160 °C showing healed cracks

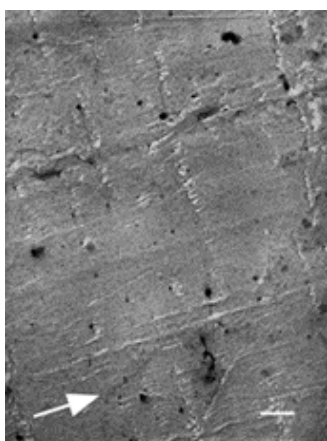


Fig. 5. TEM micrograph of the sample 11 not annealed showing transversal cracks

## Conclusions

The results of structure evaluation of iPP uniaxially oriented sheets can be summarized as follows: the samples consist of 50–63 % crystalline, highly oriented,  $\alpha$ -modification iPP. The structure and property changes of the initial unoriented material were due to 1. elongation and 2. annealing.

The uniaxial extension at 23 °C to  $\lambda = 4.6$ –11 transforms the lamellar spherulites into fibrils oriented in the extension direction. During this crystalline block's conversion to elongated parallel fibrils also voids and cracks form. The crystallinity and crystal size values decreased due to extension only a bit, but the size distribution of the crystallites changed significantly as shown in melting process. The original smooth crystal size

distribution, characterized by a single broad melting peak, divided to 2–3 individual peaks and the whole melting range narrowed and the melting temperatures increased with  $\lambda$  from 165,4 to 173 °C. The elongation process at room temperature obviously represents a relatively drastic breaking of the original lamellar spherulites to smaller crystalline blocks of different size and  $T_m$ .

During annealing, further structural changes occurred and their extent depended on  $T_a$  for a given  $\lambda$ . In the non-oriented sample the density, crystal size and melting temperature increased with increasing  $T_a$ . A similar situation was observed also in oriented samples, only the pertinent structural changes were a bit lower. The situation concerning density was complicated by voids formation, mainly in the highly oriented samples. The sample fixation obviously partially hinders the chain mobility at  $T_a$  below 150 °C. At higher  $T_a$  the segmental mobility increases and the conformational changes took place similar as in unoriented sample. The enhanced segmental mobility at  $T_a$  above 150 °C was confirmed by the disappearance of silvering, which was due to transverse cracks oriented perpendicular to the extension direction (Fig. 4). At higher  $T_a$  the cracks and silvering disappear due to crack healing (Fig. 5).

Thus for annealing we see the most important structural changes taking place at  $T_a$  above 140 °C.

Our results confirmed that by choice of suitable conditions of the extension and annealing process the most important structural properties could be modified but the changes are rapid mainly above 140°C where the process is difficult to control.

*This article was written with support of Operational Program Education for Competitiveness co-funded by the European Social Fund (ESF) and national budget of Czech Republic, within the project Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104).*

#### REFERENCES

1. Bigg D. M.: *Polym. Eng. Sci.* 28, 830 (1988).
2. Samuels R. J.: *Structured Polymer Properties: The Identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure*, J. Wiley, New York 1974.
3. Peterlin A.: *J. Mater. Sci.* 6, 490 (1971).
4. Petraccone V., De Rosa C., Guerra G., Tuzi A.: *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communication* 5, 631 (1984).
5. Scherrer P., In: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science* (Alexander L. E.), p. 582, Wiley-Interscience, New York 1969.
6. Mezghani K., Phillips P. J.: *Polymer* 39, 3735 (1998).
7. Kaszonyiova M., Rybnikar F., Kucera J., Sadilek J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.
8. Woo J. Ch., Sung Ch. K.: *Polymer* 45, 2393 (2004).
9. Rybnikar F., Kaszonyiova M., Cermak R., Habrova V., Obadal M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, July (2012), DOI: 10.1002/app.38328.

## INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON THERMAL BEHAVIOR OF POLY(1-BUTENE) HOMOPOLYMERS

JIŘÍ KALOUS<sup>a,b</sup>, LUBOMÍR BENÍČEK<sup>a,b</sup>,  
and ROMAN ČERMÁK<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcírnou 3685, 760 01 Zlin,

<sup>b</sup> Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin [benicek@ft.utb.cz](mailto:benicek@ft.utb.cz)

---

Keywords: high-pressure crystallization, poly(1-butene), phase transformation

---

### Abstract

Present work study the effect of high-pressure crystallization on morphology and thermal behavior of two different homopolymers of isotactic poly(1-butene). Both materials were non-isothermally crystallized under pressure in range from 20 to 200 MPa using a *pvT 100* apparatus and thus prepared samples were investigated using differential scanning calorimetry and polarized light microscopy. Results showed significant effect of pressure on formation of metastable phases I' and II with respect to material properties on thermal behavior and morphology in isotactic poly(1-butene)

### Introduction

Isotactic Poly(1-butene) (PB-1) belongs to the family of stereoregular polyolefins. First PB-1 was produced in 1950's by Nestolen BT Chemische Werke Hüls in Germany. It has been used for water pipes since 1960's and nowadays it is produced only by LyondellBasell, Louvain, Belgium. Poly(1-butene) is less common polymer in polyolefin family due to its crystallization into different phases and subsequent phase transformation of metastable phases. During the crystallization at ambient conditions, phase II is formed and during several days it gradually transforms to thermodynamically stable phase I, which results in increase of mechanical properties and also cause unpredictable shrinkage<sup>1,2</sup>.

Mechanical properties of PB-1 are superior to other polyolefins, namely low stiffness, elastic recovery and very high abrasive resistance. In wet conditions, abrasive resistance is comparable to ultra-high molecular weight polyethylene.

Polymorphic behavior of the PB-1 is complex since it crystallizes in five different phases I, I', II, II' and III.

Crystal phase I, which crystallizes from melt, have 3/1 twinned helix conformation and hexagonal unit cell<sup>3</sup>. During crystallization under high pressure, phase I' appears with untwined 3/1 helix. Phase I' has melting temperature of 90–95 °C however phase I have melting temperature of 130 °C. Under specific conditions phase I can crystallize directly from melt, as it was described by

S. Rossa et al.<sup>4</sup>. This can be achieved by employing build-in stereodeflects into the PB-1 (ref.<sup>3</sup>).

Melt crystallization at ambient conditions forms phase II with tetragonal form and 11/3 helix conformation. Melt temperature is 124 °C (ref.<sup>5</sup>). This phase is metastable and recrystallizes into the phase I during several days in dependence on temperature, pressure and applied stress<sup>6</sup>. When the PB-1 is crystallized from the solution, phase III occurs, which is orthorhombic form with 4/1 helix. Form III is unstable above 95 °C and quickly transforms into phase II (ref.<sup>7</sup>).

Mechanism of the phase transformation was examined by Marigo et al.<sup>5</sup> by using wide and low angle X-ray scattering. The transition nucleation is localized on lamellar distortion points. The transition itself involves rearrangement of lamellar stacks. Also additional crystallization from amorphous phase occurs, decreasing the percentage of amorphous phase. However, this transformation do not affects the surface morphology of the sample. During the phase transformation, neither the crystallinity nor the morphology is changed<sup>8</sup>.

Despite these facts, the goal this work is to crystallize two different homopolymers under various crystallization pressures and investigate how the different crystallization conditions influences the phase composition and resulting morphology which can consequently influence practical applications of PB-1.

### Methods

In this study two different commercial-available grades of isotactic poly(1-butene) produced by LyondellBasell, were used. Two homopolymers DP0401M, density 0.915 g cm<sup>-3</sup>, MFR (190 °C/2.16 kg) 15 g/10 min and PB0300M, density 0.915 g cm<sup>-3</sup>, MFR (190 °C/2.16 kg) 4 g/10 min.

A *pvT 100* apparatus (SWO Polymertechnik GmbH, Krefeld, Germany) was employed for sample preparation at selected pressures (20, 50, 75, 100, 125, 150 and 175 MPa) at cooling/heating rate of 5 °C/min. For each pressure one sample was prepared. Prepared samples were cylinders of diameter 7.8 mm and length of 20 mm. After Then, the prepared samples were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized light microscopy (PLM).

Samples for PLM were prepared from cylinders by using a microtome LEICA RM 2265. Slices with thickness of 40  $\mu\text{m}$  were put onto the glass slide. Silicon oil was added and samples were covered by slip cover. Used microscope was Zeiss NU with 40 $\times$  magnitude for all samples and photos were taken by digital camera.

From the prepared cylinders were also cut samples for DSC analyses using microtome with weight approx. 10 mg and placed to covered aluminium pans. Measurements of melting curves were carried out on DSC apparatus Mettler Toledo DSC1 under nitrogen inert atmosphere with flow rate 20 ml s<sup>-1</sup> in temperature range from 40 to 180 °C with heating rate of 10 °C/min.

## Results and discussion

### Thermal Behavior

Melting curves of material DP 0401M are illustrated in Fig. 1, where for both 20 and 50 MPa crystallization pressures, phase I is shown on melting curve with peaks of

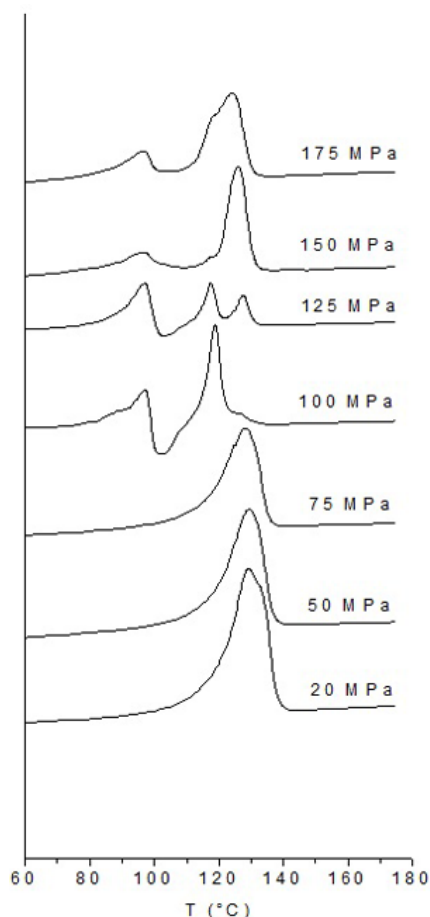


Fig. 1. Melting curves of DP 0401M at various crystallization pressures

melting temperature at 124 °C and 133 °C respectively. With increasing pressure, 75 MPa we can assign peak at temperature of 96.5 °C to the phase I', which recrystallizes to phase II with peak at temperature of 117 °C and small content of phase I is represented with peak at temperature of 124 °C. With further increasing crystallization pressure from 75 to 175 MPa no significant changes are not observed except small peaks belonging to phase I which are formed after recrystallization from phase I' to phase II and phase I. From pressure 100 MPa there are present small peaks at approx. 90 °C which may be assigned to phase II' or it can be also phase I' – I recrystallization. This fact can be supported by fact that X-ray spectra does not show any relevant peak of phase II but only of phase I which is also the same for phase I' (ref.<sup>10</sup>).

Curves of crystallization pressures at 20, 50 and 75 MPa for material PB 0300M can be seen in Fig. 2 and they are practically similar. All three curves have peaks of phase I at 126, 125,1 and 125,9 °C respectively. Peak of phase I' is present from pressure 100 MPa to 175 MPa with significant differences. At pressure 100 and 125 MPa recrystallization exothermic peak is observed but with further increase of pressure 150 and 175 MPa it is not observed. This is completely different behavior compared to DP 0401M (Fig. 1). Thus the material properties

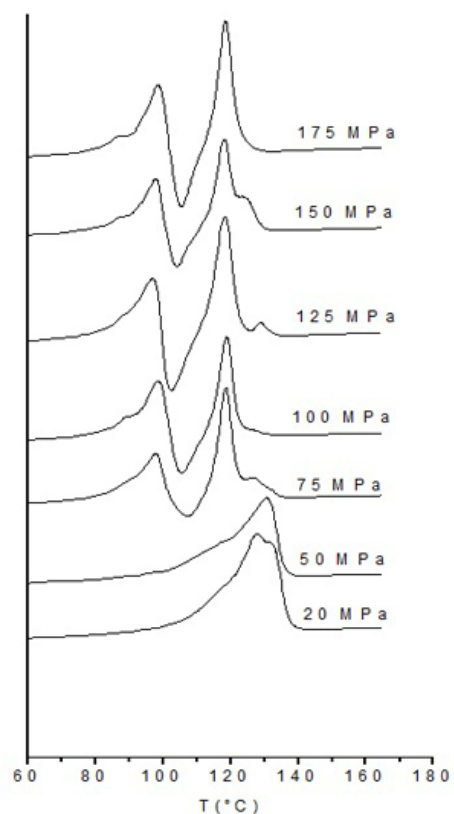


Fig. 2. Melting curves of PB 0300M at various crystallization pressures

namely molecular weight (different MFR) plays important role in high-pressure crystallization behavior. At these the highest pressures is observed phase I' at 95 °C which does not recrystallize, simultaneously phase II and dominant phase I.

From the comparing of both materials (DP 0401M and PB 0300M)

(Fig. 1 and Fig. 2), it was found that occurrence of phase I' is function of crystallization pressure and molecular weight, because of according to producer information, both materials contains the same type of stabilizers. It would be suitable to perform these analyzes

on various grades of PB-1 and compare them. DP 0401M has a lower molecular weight (higher MFR) than PB 0300M (from measurements of zero shear viscosity, it was observed that PB 0300M has 3.7 times higher zero shear viscosity than DP 0401M). This could be a reason why were observed differences in appearance of phase I' at DP 0401M from crystallization pressure 75 MPa and at PB 0300M from 100 MPa. Materials also differ at recrystallization peaks where PB 0300M does not show recrystallization peaks at crystallization pressures of 150 and 175 MPa and at these pressures peaks of phase I' are much smaller compared to those at DP 0401M.

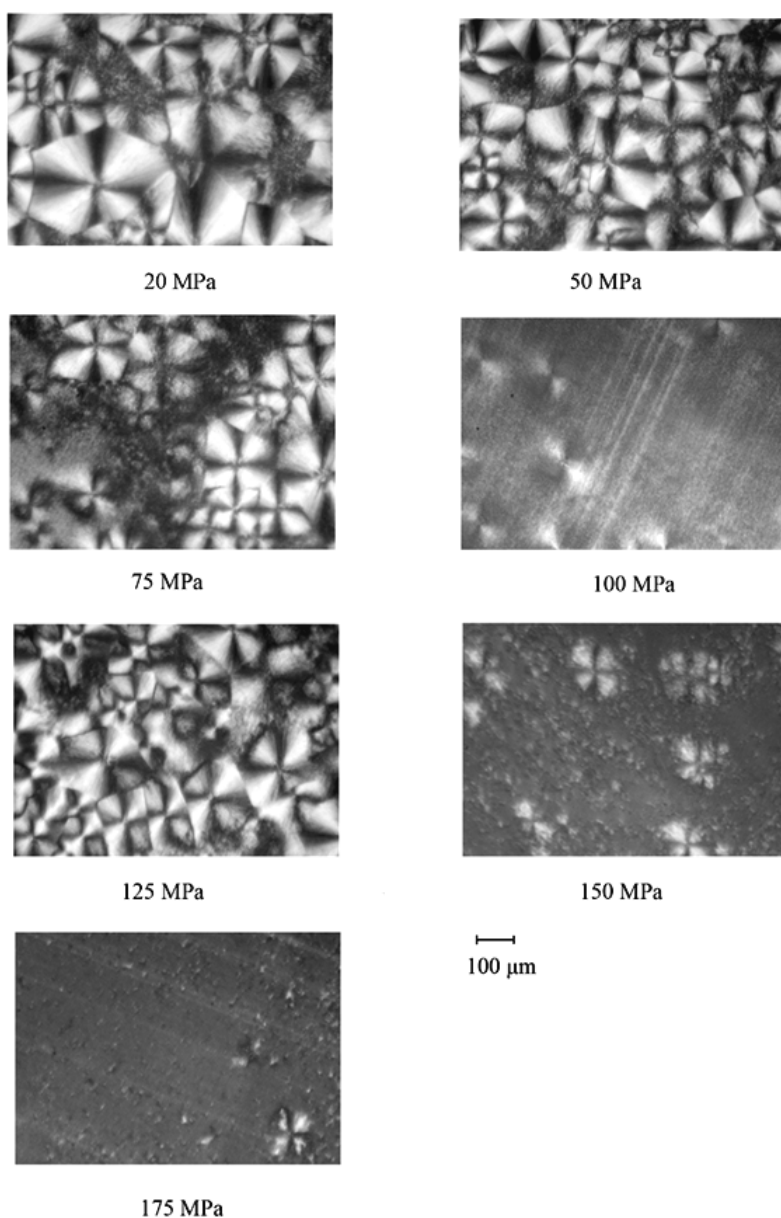


Fig. 3. Morphology of DP0401M at various crystallization pressures

## Polarized Light Microscopy

Morphology of DP 0401 can be seen in Fig. 3. For crystallization pressures 20 and 50 MPa, spherulitic structure is observed with typical Maltese crosses. These samples contain only phase I. For crystallization pressure 75 MPa which contains phase I' shows spherulites with Maltese crosses and areas without large spherulites. Photos of crystallization pressure 100 MPa show differences to 75 MPa. There is not high amount of large spherulites and areas without spherulitic structure can be seen. Morphology of samples with crystallization pressure

125 MPa is very similar to those prepared at 20 and 50 MPa. Maltese crosses are found on every part of the sample. Sample prepared at crystallization pressure of 150 and 175 MPa shows structure similar to crystallization pressure of 100 MPa with low number of Maltese crosses scattered across the sample and high number of small spherulites, again scattered across the sample. It should be noted that crystallization temperature and cooling rate have an impact to the morphology of the samples. This fact combined with a low heat transition of the polymers could lead to a state, where crystallization temperature is dependent to a place in the sample.

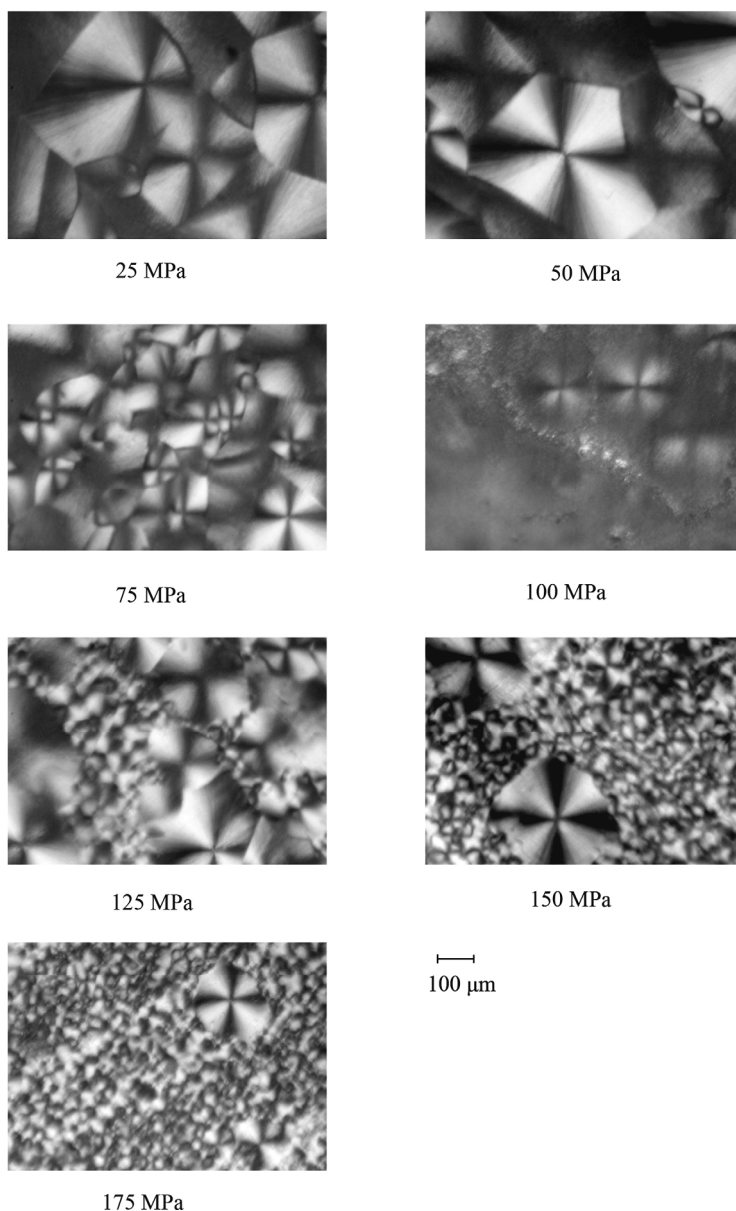


Fig. 4. Morphology of PB 0300M at various crystallization pressure



Morphology of PB 0300M is shown in Fig. 4. Samples prepared at crystallization pressure of 20 and 50 MPa shows almost the same morphology, with Maltese crosses of the spherulites all over the sample. At crystallization pressure of 75 MPa, structure is combined with large spherulites with small ones between them. Small crystalline structure can be seen at sample prepared at 100 MPa, with few large spherulites scattered over the sample. Structure of sample prepared at 125 MPa shows combination of large and small spherulites. Both samples prepared at crystallization pressure of 150 and 175 MPa shows almost the same structure, large number of small crystals with several large spherulites scattered over the sample. Appearance of small and large crystals in one sample could be explained by changing of rate of cooling during crystallization process. We could be seen, at higher crystallization pressures where number of large spherulites is significantly lower. It can be seen that at higher crystallization pressures amount of large spherulites is significantly lower.

PB 0300M shows combination of small quantity of large crystals and large number of small crystals after appearance of phase I' at melting curves, which is above 75 MPa. Samples prepared at 20, 50 and 75 MPa shows mostly large spherulites in the structure. When both structures are compared, material DP 0401M has smaller crystals at the same crystallization pressure than material PB 0300M.

## Conclusion

This work describes the effect of high crystallization pressure of two various grades of PB-1 on the phase composition and resulting morphology. According to melting curves of the both materials, appearance of phase I' is dependent on material characteristics and crystallization pressure. It was found that in homopolymer with higher MFR the phase I' occurs at lower pressure compared to material with lower MFR.

*This contribution was written with the support of the 'Operational Program Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the project 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the 'Research and Development for Innovations' Operational Programme co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, within the project entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

*Authors gratefully acknowledge the financial support of this work by the internal grant of TBU in Zlin, No. IGA/FT/2012/040, funded from resources of specific university research.*

## REFERENCES

1. Kopp S., Wittman J. C., Lotz B.: *J. Mater. Sci.* 29, 6159 (1994).
2. Beníček L. et al.: *ANTEC 2008 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings, Milwaukee, 4-8 May 2008*, Conference Proceedings, p. 1340.
3. Maring D., Wilhelm H., Spiess H. W., Meurer B., Weill G.: *J. Pol. Sci. Phys.* 38, 2611 (2000).
4. Rossa C. D., Auriemma F., De Ballesteros O. R., Esposit F., Laguza D., Di Girolamo R., Resconi L.: *Macromolecules* 42, 8286 (2009).
5. Marigo A., Marega C., Cecchin G., Collina G., Ferrara G.: *Eur. Pol. J.* 36, 131 (2000).
6. Di Lorenzo M. L., Righeti M. C.: *Polymer* 49, 1323 (2008).
7. Kaszonyiova M., Rybnikar F., Geil P. H.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 44, 377 (2005).
8. Azzurri F., Flores A., Alfonso G. C., Sics I., Hsiao B. S., Baltá Calleja F. J.: *Macromolecules* 35, 9069 (2002).
9. Lauritzen J. I., Jr., Hoffman J. D.: *J. Appl. Phys.* 44, 4340 (1973).
10. Cooke J., Ryan A. J., Bras W.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 97, 269 (1995).

## CHARAKTERIZACE KERATINOVÝCH HYDROLYZÁTŮ PŘIPRAVENÝCH Z KUŘECÍHO PEŘÍ

PAVEL MOKREJŠ<sup>a,b</sup>, SVATOPLUK SUKOP<sup>c</sup>  
a ONDŘEJ KREJČÍ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, <sup>b</sup> Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>c</sup> Ústav chemie, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín  
mokrejs@ft.utb.cz

Klíčová slova: hydrolyza, hydrolyzát, keratin, kuřecí peří, molekulová hmotnost

### Abstrakt

Príspevek se zabývá studiem vlivu technologických podmínek alkalicko-enzymové hydrolyzy kuřecího peří na molekulové hmotnosti připravených keratinových hydrolyzátů. Molekulové hmotnosti hydrolyzátů ( $M_w$ ) byly stanoveny gelovou elektroforézou a elektroforegramy hydrolyzátů byly porovnány s elektroforegramy proteinových standardů, technických želatin, klihu a kolagenních hydrolyzátů. Volbou podmínek při hydrolyze lze připravit hydrolyzáty s převládajícím podílem nízko-molekulových frakcí ( $M_w < 20$  kDa), středně-molekulových frakcí ( $M_w \approx 20\text{--}70$  kDa), ale rovněž vysoko-molekulových frakcí ( $M_w > 70$  kDa).

### Úvod

Keratinové hydrolyzáty mají široké spektrum použití. Při rozhodování o konkrétním typu aplikace je nezbytné znát údaje o složení keratinových hydrolyzátů, jejich vlastnostech (např. rozpustnost, filmtvorné vlastnosti, rheologické vlastnosti, tepelná stabilita) a molekulové hmotnosti.

Keratiny mají velmi rigidní strukturu, zejména v důsledku zesíťování disulfidovými můstky, která je velmi odolná proti působení chemikálií a enzymů. K získání rozpustného keratinu (keratinových hydrolyzátů) je většinou nutné použít vysokých koncentrací roztoků kyselin či zásad za spolupůsobení vysokých teplot, případně tlaku<sup>1,2</sup>. Zpracování keratinu tímto způsobem má za následek značné snížení obsahu některých aminokyselin (methionin, lysin, tryptophan)<sup>3</sup>. Pro zpracování

keratinových materiálů se proto v poslední době využívá enzymová hydrolyza, při níž se nepoužívají vysoké koncentrace chemikálií a navíc celý proces probíhá za nižších teplot a atmosférického tlaku. V současné době je cena enzymů na takové úrovni, že celý proces může být levnější, než při použití kyselých či alkalických hydrolyzátů<sup>4</sup>.

Keratinové hydrolyzáty se používají např. v zemědělství (dusíkatá hnojiva, růstové stimulatory, složky krmných směsí), v lékařství (tkáňové inženýrství) či v kosmetice (přípravky péče o vlasy a pokožku)<sup>5–11</sup>.

Perspektivní aplikaci keratinových hydrolyzátů představuje obalový průmysl. Keratinové hydrolyzáty jsou vhodné pro přípravu biodegradabilních (a jedlých) filmů, fólií, povlaků či vláken. Biodegradabilita filmů je rovněž předurčuje pro použití v zemědělství jako mulčovací fólií, secích pásků či obalových materiálů pro (mikro) kapsule. K přípravě (mikro)kapsul lze využít některou z chemických metod (např. koacervace) či fyzikálních metod (např. sprayové sušení). Vlákna a fólie se připravují (thermo)plastifikací. Pro přípravu filmů a povlaků se využívá lití, máčení, sprayování<sup>12</sup>. V takových případech je nezbytné po rozpuštění keratinového hydrolyzátu (ve vodě) k roztoku přidat plastifikátor (např. glycerol, sorbitol), aby výsledný film/povlak nebyl křehký. Pro lepší mechanické vlastnosti se filmy a povlaky síťují chemickými metodami působením síťovacích činidel (např. formaldehyd, glutaraldehyd, dialdehyd škrobu) reagujících s funkčními skupinami proteinu nebo fyzikálními metodami (např. teplem, zářením). Při síťování dochází k vytvoření kovalentních nebo nekovalentních vazeb mezi řetězci proteinu a struktura nově vzniklého útvaru se stabilizuje. Volbou podmínek při síťování lze regulovat biologickou rozložitelnost takových struktur, jejich bariérové, mechanické a další vlastnosti. Připravené filmy jsou nerozpustné ve většině běžně používaných organických rozpouštědel<sup>13,14</sup>.

V našich předchozích publikacích jsme se zabývali přípravou keratinových hydrolyzátů kombinovanou alkalicko-enzymovou hydrolyzou<sup>15–18</sup>. Využití hydrolyzátů v praxi vyžaduje zejména znalosti o jejich složení, tepelné stabilitě a molekulové hmotnosti. Údaje o složení a tepelné stabilitě hydrolyzátů jsou uvedeny v našich předchozích publikacích. Cílem tohoto příspěvku je stanovení distribuce molekulových hmotností ( $M_w$ ) vybraných hydrolyzátů. Dalším cílem je posoudit vliv technologických podmínek při přípravě hydrolyzátů na distribuci molekulových hmotností hydrolyzátů. Nakonec budou navrženy optimální podmínky přípravy keratinového hydrolyzátu s ohledem na účinnost celého procesu a na jeho kvalitu.

## Experimentální část

### Materiály

$\beta$ -Merkaptoethanol (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. M7154), ledová  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. A9967), Brilliant Blue G (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. B2025), ninhydrin (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. 724894), tlumící roztok octanu sodného,  $\text{pH } 5,2 \pm 0,1$  (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. S7899),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, USA, Cat. No. 243523). Všechny další chemikálie p.a. ( $\text{NaOH}$ , 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 65%  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) byly dodány firmou IPL Petr Lukeš. Katalyzátor k mineralizaci (Kjeltabs KWS) byl dodán firmou Thompson & Capper Ltd. (Cheshire, USA). Novex Tricine SDS Buffer Kit (USA, Cat. No. LC1677). Proteinový nízkomolekulový standard (Ultra Low Range Molecular Weight Marker, Cat. No. M3546) 1,060 až 26,600 Da a proteinový standard s širokou distribucí molekulových hmotností (Wide Range Molecular Weight Marker, Cat. No. S8445) 6,500–200,000 Da byly dodány firmou Sigma-Aldrich (USA).

### Přístroje

Přístroje a vybavení: programovatelný zdroj Novex Model-3540, minicela Novex Xcell II, Novex 10–20% tricín-polyakrylamidový gel EC6625, spektrofotometr Helios Epsilon, odparka rotační Hei-Vap G1, pH metr přenosný SensoDirect 110SET, míchačka magnetická MR Hei Standard, míchadlo PTFE 350/8 mm, lázeň vodní Memmert WNE 45 včetně víka L1, váhy analytické Denver Summit SI234, topná deska Schott Ceran 93020, sušárna WTB Binder E/B 28, inkubátor WTC Binder B53, klimatická komora DISCOVERY250, mineralizační přístroj Hach Digesdahl, muflová pec Nabertherm L 9/S 27, destilační přístroj dle Parnas-Wagnera, lednička Samsung Calex C 180, Ubbelohde viskosimetr U II s kapilárou o průměru 1,13 mm.

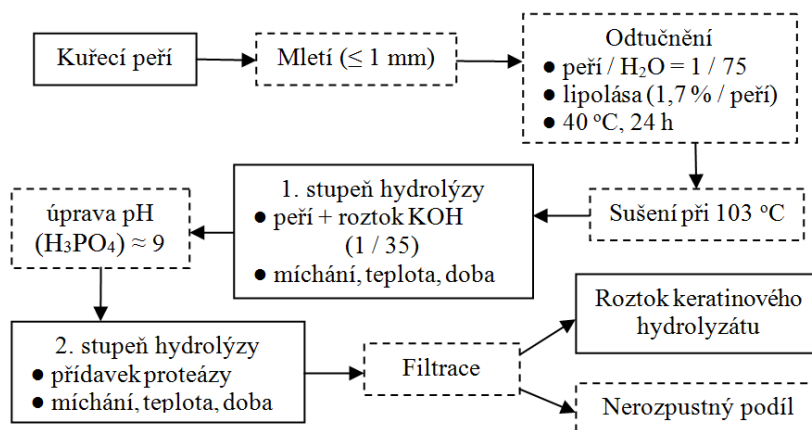
### Metody

Stanovení dusíku, popela a síry bylo provedeno dle standardních metod<sup>19,20</sup>.

Distribuce molekulových hmotností ( $M_w$ ) keratinových hydrolyzátů byla provedena metodou SDS-PAGE na 10–20% tricín polyakrylamidovém gelu o rozměrech  $8,6 \times 8,1$  cm při  $\text{pH } 8,3$  v minicela Novex Xcell II za použití programovatelného proudového zdroje Novex Model-3540 při konstantním napětí 125 V a proudové intenzitě na startu 80 mA, na konci 40 mA. Před aplikací na gel byly keratinové hydrolyzáty rozpuštěny (1:1) v pufru (Tricine SDS Buffer Kit: 30% 3M Tris-HCl, 24% glycerol, 8% SDS, 0,015% Coomassie Blue G, 0,005% Phenol Red, přidáno 2,5 %  $\beta$ -merkaptoethanolu a destilovaná voda), zahřáty na  $85 \pm 0,5$  °C po dobu 2 min. Aplikované množství hydrolyzátů do jamek gelu bylo 20  $\mu\text{l}$ . Elektroforetická separace byla ukončena přibližně za 90 min. Po proběhnutí gelové elektroforézy byla provedena fixace frakcí v gelu 7% roztokem ledové  $\text{CH}_3\text{COOH}$  v 40% methanolu (v/v) po dobu 1 hodiny. Následovala detekce separovaných frakcí barvením gelu v modrém barvivu Brilliant Blue G dispergovaném ve vodném roztoku methanolu (1,5 h). Po vybarvení gelu byl přebytek barviva odstraněn ponořením gelu do 25% roztoku methanolu (až 24 h) a poté byl vysušen.

### Příprava keratinových hydrolyzátů

Postup přípravy keratinových hydrolyzátů alkalicko-enzymovou hydrolyzou je uveden v našich předchozích publikacích<sup>15–18</sup>. Blokové schéma přípravy hydrolyzátů z kuřecího peří je uvedeno na obr. 1. Přehled organizace faktorových pokusů přípravy keratinových hydrolyzátů, včetně účinnosti procesu hydrolyzy (výtěžek hydrolyzátu), jsou uvedeny v tab. I. Stručné podmínky přípravy hydrolyzátů jsou následující:



Obr. 1. Schéma zpracování kuřecího peří na keratinový hydrolyzát

Tabulka I.

Organizace faktorových pokusů přípravy keratinových hydrolyzátů a účinnost procesu hydrolyzy

Exp. č.	Hydrolyzáty I				Hydrolyzáty II				Hydrolyzáty III			
	Sledované faktory			$\eta$ (%)	Sledované faktory			$\eta$ (%)	Sledované faktory			$\eta$ (%)
	A: $\tau$ (h)	B: e (%)	C: t (h)		A: $\tau$ (h)	B: e (%)	C: t (h)		A: $\tau$ (h)	B: e (%)	C: t (h)	
1	4	1	50	35,2	4	1	50	17,6	4	1	30	12,7
2	4	1	70	41,4	4	1	70	20,2	4	1	50	14,6
3	4	5	50	48,1	4	5	50	18,5	4	5	30	14,1
4	4	5	70	51,5	4	5	70	22,9	4	5	50	15,3
5	6	3	60	54,4	6	3	60	20,9	6	3	40	16,1
6	8	1	50	54,6	8	1	50	18,6	8	1	30	16,7
7	8	1	70	42,1	8	1	70	20,7	8	1	50	18,6
8	8	5	50	51,7	8	5	50	20,6	8	5	30	17,9
9	8	5	70	61,0	8	5	70	24,1	8	5	50	20,1

Exp. č.	Hydrolyzáty IV				Hydrolyzáty V			
	Sledované faktory			$\eta$ (%)	Sledované faktory			$\eta$ (%)
	A: $\tau$ (h)	B: e (%)	C: t (h)		A: $\tau$ (h)	B: e (%)	C: t (h)	
1	4	1	50	68,9	4	1	30	71,4
2	4	1	70	70,8	4	1	50	76,9
3	4	5	50	72,1	4	5	30	77,7
4	4	5	70	83,3	4	5	50	84,6
5	6	3	60	79,9	6	3	40	76,4
6	8	1	50	78,5	8	1	30	75,7
7	8	1	70	87,2	8	1	50	83,8
8	8	5	50	88,2	8	5	30	82,3
9	8	5	70	90,8	8	5	50	88,7

Legenda:  $\tau$  – doba 2. stupně hydrolyzy, e – přídavek enzymu (vztaženo na navážku peří), t – teplota ve 2. stupni hydrolyzy,  $\eta$  – účinnost hydrolyzy

Hydrolyzáty I. 1. stupeň hydrolyzy: 0,2 % KOH, 80 °C, 24 h; 2. stupeň hydrolyzy: 4–8 h (Faktor A), 1–5 % enzymu Savinase Ultra 16L (Faktor B), 50–70 °C (Faktor C).

Hydrolyzáty II. 1. stupeň hydrolyzy: 0,1 % KOH, 70 °C, 24 h; 2. stupeň hydrolyzy: 4–8 h (Faktor A), 1–5 % enzymu Savinase Ultra 16L (Faktor B), 50–70 °C (Faktor C).

Hydrolyzáty III. 1. stupeň hydrolyzy: 0,1 % KOH, 70 °C, 24 h; 2. stupeň hydrolyzy: 4–8 h (Faktor A), 1–5 % enzymu Polarzyme 12T (Faktor B), 30–50 °C (Faktor C).

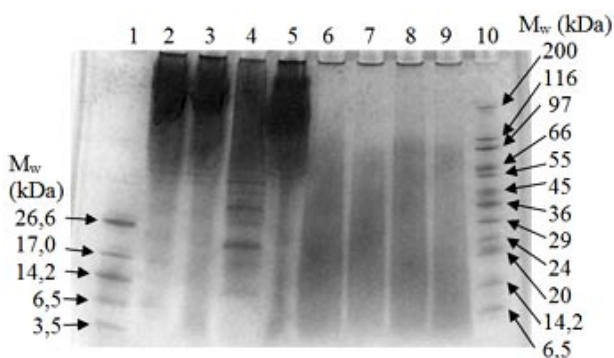
Hydrolyzáty IV. 1. stupeň hydrolyzy: 0,3 % KOH, 70 °C, 24 h; 2. stupeň hydrolyzy: 4–8 h (Faktor A), 1–5 % enzymu Savinase Ultra 16L (Faktor B), 50–70 °C (Faktor C).

Hydrolyzáty V. 1. stupeň hydrolyzy: 0,3 % KOH, 70 °C, 24 h; 2. stupeň hydrolyzy: 4–8 h (Faktor A), 1–5 % enzymu Polarzyme 12T (Faktor B), 30–50 °C (Faktor C).

## Výsledky a diskuse

Distribuce molekulových hmotností keratinových hydrolyzátů

Distribuce molekulových hmotností ( $M_w$ ) hydrolyzátů má vliv na jejich průmyslové aplikace. Ke studiu vlivu technologických podmínek na  $M_w$  připravených hydrolyzátů (I–V) bylo ze série experimentů vybráno vždy několik hydrolyzátů. Aby bylo možné posoudit kvalitu připravených hydrolyzátů, byly jejich elektroforegramy porovnány se dvěma proteinovými standardy, technickými želatinami (vyrobenými z kůže a kostí), klišem, keratinovými hydrolyzáty připravenými z ovčí vlny a kolagenními hydrolyzáty připravenými z hovězích šlach, hovězí klišovky a chromočiněných postružin. Nízko-molekulový proteinový standard obsahuje 6 proteinů s molekulovou hmotností pohybující se v rozmezí 1,050

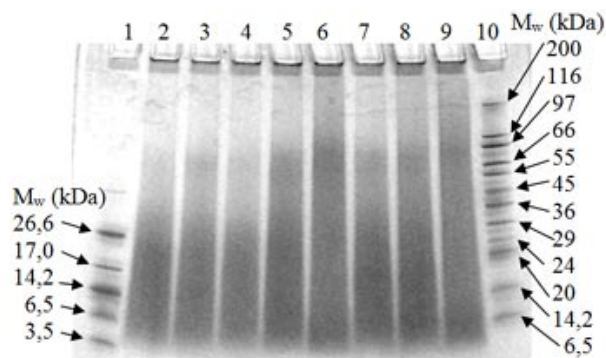


Obr. 2. SDS-PAGE elektroforegramy vybraných keratinových hydrolyzátů připravených podle podmínek I a II, srovnávací želatiny, klišu, kolagenních hydrolyzátů a proteinových standardů. Stopa: 1 – proteinový nízkomolekulový standard (3,5–26,6 kDa); 2 – želatina (extrahovaná z kůže); 3 – kliš; 4 – kolagenní hydrolyzát připravený z hovězích šlach; 5 – kolagenní hydrolyzát připravený z hovězí klišovky; 6 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek I, experiment č. 4; 7 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek I, experiment č. 5; 8 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek I, experiment č. 10; 9 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek II, experiment č. 1; 10 – proteinový standard s širokou distribucí molekulových hmotností (6,5–200 kDa)

až 26,600 Da. Proteinový standard s širokou distribucí  $M_w$  obsahuje 12 proteinů s molekulovou hmotností od 6,500 až 200,000 Da.

Na obr. 2 jsou znázorněny elektroforetické profily vybraných keratinových hydrolyzátů připravených dle podmínek I a II. Stopy 1 a 10 představují proteinové standardy. Stopy 2–5 jsou elektroforetické profily želatiny, klišu a kolagenních hydrolyzátů, sloužících ke srovnání. Stopa 6 představuje elektroforegram hydrolyzátu I z experimentu č. 4. Vidíme, že hydrolyzát vykazuje širokou distribuci molekulových hmotností – obsahuje nízkomolekulové frakce ( $M_w < 17$  kDa), středněmolekulové frakce ( $M_w = 17–66$  kDa), ale jsou zastoupeny také frakce vysokomolekulové (97 kDa). Velmi podobná distribuce  $M_w$  je také u dalších dvou hydrolyzátů připravených dle podmínek I – experiment č. 5 (stopa 7), resp. experiment č. 10 (stopa 8). Téměř totožný distribuční profil  $M_w$  je také u hydrolyzátu II připraveného podle experimentu č. 1 (stopa 9). Je zřejmé, že všechny keratinové hydrolyzáty mají výrazné zastoupení nízkomolekulových frakcí  $M_w$ , naopak je tomu u želatiny a klišu, které obsahují výrazný podíl vysokomolekulových frakcí (viz stopy 2 a 3). U kolagenních hydrolyzátů připravených ze šlach, resp. z klišovky (stopa 4, resp. 5) jsou zastoupeny rovněž středněmolekulové frakce  $M_w$ , nicméně obsahují také frakce nad 97 kDa.

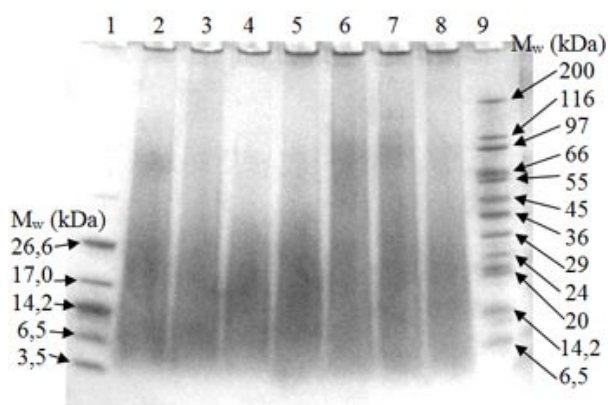
Na obr. 3 jsou znázorněny elektroforetické profily vybraných hydrolyzátů připravených dle podmínek II a III. Stopy 1 a 10 představují proteinové standardy. Elektroforegram hydrolyzátu II z experimentu č. 4 je



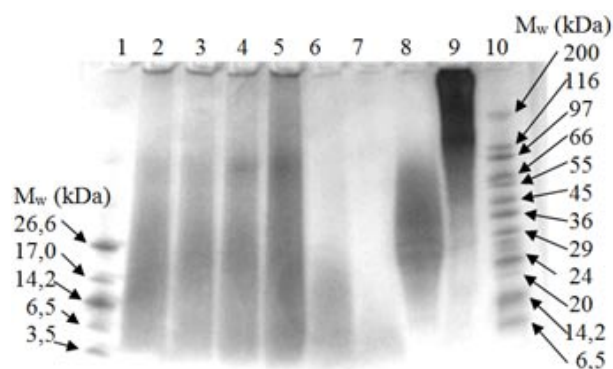
Obr. 3. SDS-PAGE elektroforegramy vybraných keratinových hydrolyzátů připravených podle podmínek II a III a proteinových standardů. Stopa: 1 – proteinový nízkomolekulový standard (3,5–26,6 kDa); 2 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek II, experiment č. 4; 3 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek II, experiment č. 5; 4 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek II, experiment č. 7; 5 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek II, experiment č. 10; 6 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek III, experiment č. 1; 7 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek III, experiment č. 4; 8 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek III, experiment č. 5; 9 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek III, experiment č. 7; 10 – proteinový standard s širokou distribucí molekulových hmotností (6,5–200 kDa)

znázorněn na stopě 2 a je jasné patrné, že převažují frakce  $M_w < 27$  kDa. Vyšší frakce ( $M_w$  do cca 66 kDa) jsou zastoupeny málo, vysokomolekulové frakce chybí. Velmi podobný průběh distribučních křivek  $M_w$  mají hydrolyzáty II z experimentu č. 5 (stopa 3) a z experimentu č. 7 (stopa 4). Naopak u hydrolyzátu II z experimentu č. 10 (stopa 5) je vyšší zastoupení středněmolekulových frakcí ( $M_w = 27–66$  kDa), na rozdíl od předchozích tří hydrolyzátů. Stopy 6–9 reprezentují elektroforetické profily hydrolyzátů III z experimentů č. 1, 4, 5 a 7. Distribuční profily  $M_w$  těchto hydrolyzátů jsou velmi široké, všechny obsahují nejvíce nízkomolekulové frakce ( $M_w < 27$  kDa), méně středněmolekulové frakce ( $M_w = 27–66$  kDa), ale zejména u hydrolyzátu z experimentu č. 1 (stopa 6) a také z experimentu č. 7 (stopa 9) jsou zastoupeny také frakce nad 97 kDa.

Na obr. 4 jsou znázorněny elektroforetické profily vybraných hydrolyzátů připravených dle podmínek III, IV a V. Stopy 1 a 10 představují proteinové standardy. Stopa 2 reprezentuje hydrolyzát III z experimentu č. 10 a je zřejmé, že tento hydrolyzát neobsahuje frakce  $M_w > 97$  kDa, na rozdíl od předchozích hydrolyzátů z řady III (obr. 3). Stopy 3–5 reprezentují hydrolyzát IV z experimentů č. 1, 5 a 10. Hydrolyzát z experimentu č. 5 (stopa 4) obsahuje zejména nízkomolekulové frakce ( $M_w = 3,5–27$  kDa), středněmolekulové frakce nejsou téměř zastoupeny. Hydrolyzáty z experimentů č. 1 a 10 (stopa 3 a 5) mají téměř stejné distribuční profily  $M_w$ , ale obsahují také jistý podíl frakcí nad 27 kDa. Hydrolyzát V připravených podle experimentu č. 1 (stopa 6) vykazuje,



Obr. 4. SDS-PAGE elektroforegramy vybraných keratinových hydrolyzátů připravených podle podmínek III, IV a V a proteinových standardů. Stopa: 1 – proteinový nízkomolekulový standard (3,5–26,6 kDa); 2 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek III, experiment č. 10; 3 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek IV, experiment č. 1; 4 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek IV, experiment č. 5; 5 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek IV, experiment č. 10; 6 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek V, experiment č. 1; 7 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek V, experiment č. 5; 8 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek V, experiment č. 10; 9 – proteinový standard s širokou distribuční molekulových hmotností (6,5–200 kDa)



Obr. 5. SDS-PAGE elektroforegramy vybraných keratinových hydrolyzátů připravených podle podmínek IV a V, srovnávacích keratinových hydrolyzátů z ovčí vlny, kolagenního hydrolyzátu, želatiny a proteinových standardů. Stopa: 1 – proteinový nízkomolekulový standard (3,5–26,6 kDa); 2 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek IV, experiment č. 4; 3 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek IV, experiment č. 7; 4 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek V, experiment č. 4; 5 – keratinový hydrolyzát připravený dle podmínek V, experiment č. 7; 6 – keratinový hydrolyzát připravený z ovčí vlny; 7 – keratinový hydrolyzát připravený z ovčí vlny; 8 – kolagenní hydrolyzát připravený z chromočiněných postřuzin; 9 – želatina (extrahovaná z kostí); 10 – proteinový standard s širokou distribuční molekulových hmotností (6,5–200 kDa)

kromě nízko-molekulových podílů ( $M_w = 3,5\text{--}27$  kDa), také středně-molekulové podíly ( $M_w = 30\text{--}66$  kDa) a dokonce i část podílů kolem 97 kDa. Hydrolyzáty V z experimentů č. 5 a 10 (stopy 7 a 8) mají zastoupení středních frakcí o něco menší, než-li tomu bylo u stejného hydrolyzáty z experimentu č. 1.

Na obr. 5 jsou znázorněny elektroforetické profily vybraných keratinových hydrolyzátů připravených dle podmínek IV a V. Stopy 1 a 10 představují proteinové standardy. Stopy 6–8 jsou elektroforetické profily keratinových hydrolyzátů získaných z ovčí vlny, kolagenního hydrolyzáty z chromočiněných postřuzin a želatiny, sloužících ke srovnání. Hydrolyzáty IV připravené z experimentů 4 (stopa 2) a 7 (stopa 3) mají podobné distribuční profily  $M_w$ . Nejvyšší zastoupení mají nízko-molekulové frakce ( $M_w < 27$  kDa) a také středně-molekulové frakce ( $M_w = 30\text{--}66$  kDa). Vysokomolekulové frakce nejsou téměř zastoupeny. Podobné je to i u stopy 4, reprezentující hydrolyzát V z experimentu č. 4; naopak hydrolyzát V připravený podle experimentu č. 7 (stopa 5) vykazuje už zřetelnější podíl frakcí nad 97 kDa. Srovnáme-li keratinové hydrolyzáty připravené z kuřečích peří, dospějeme k závěru, že všechny obsahují podíly  $M_w > 27$  kDa, zatímco keratinové hydrolyzáty získané z ovčí vlny (stopy 6 a 7) jsou vyloženě nízko-molekulové ( $M_w < 24$  kDa). Naopak kolagenní hydrolyzát připravený z chromočiněných postřuzin (stopa 8) je vyloženě produkt středně-molekulový ( $M_w = 20\text{--}66$  kDa) a želatina produkt vysoko-molekulový.

#### Optimální podmínky přípravy keratinových hydrolyzátů

Optimální podmínky přípravy keratinových hydrolyzátů reflektují jejich distribuci molekulových hmotností. Proto byly, na základě výsledků stanovení distribuce  $M_w$ , vybrány hydrolyzáty s nejvyšším podílem středních, resp. vysoko-molekulových frakcí. Prvním z nich je hydrolyzát připravený podle podmínek III a experimentu č. 1 (viz obr. 3, stopa 6). Vzducho-suchý hydrolyzát obsahuje 10,2 % N, 24,5 % popelovin, 2,9 % síry a 0,29 mmol g<sup>-1</sup> –NH<sub>2</sub> skupin. Druhým je hydrolyzát připravený podle podmínek V a experimentu č. 1 (viz obr. 4, stopa 6). Vzducho-suchý hydrolyzát obsahuje 11,7 % N, 16,4 % popelovin, 2,2 % síry a 0,32 mmol g<sup>-1</sup> –NH<sub>2</sub> skupin. Třetím pak rovněž hydrolyzát připravený podle podmínek V experimentem č. 7 (viz obr. 5, stopa 5). Vzducho-suchý hydrolyzát obsahuje 12,0 % N, 14,6 % popelovin, 1,9 % síry a 0,35 mmol g<sup>-1</sup> –NH<sub>2</sub> skupin.

Ke snížení obsahu popelovin v hydrolyzátech, které je pro některé aplikace nezbytné, lze využít např. dialýzu nebo iontoměnič<sup>21</sup>. Dialýzou keratinových hydrolyzátů připravených z ovčí vlny jsme se již zabývali<sup>22</sup>.

## Závěr

U keratinových hydrolyzátů připravených z kuřecího peří 2-stupňovou alkalicko-enzymovou hydrolyzou v prostředí KOH za různých podmínek (koncentrace KOH, doba 2. stupně hydrolyzy, přidavek enzymu, teplota ve 2. stupni hydrolyzy) byla stanovena gelovou elektroforézou (SDS-PAGE) molekulová hmotnost. Bylo potvrzeno, že technologické podmínky při přípravě hydrolyzátů mají výrazný vliv jednak na účinnost hydrolyzy a složení hydrolyzátů a také výrazně ovlivňují distribuci molekulových hmotností hydrolyzátů. Vhodnou volbou podmínek při hydrolyze lze připravit hydrolyzáty s převažujícím podílem nízko-molekulových frakcí ( $M_w < 20$  kDa), středně-molekulových frakcí ( $M_w \approx 20\text{--}70$  kDa), ale rovněž hydrolyzáty, u kterých jsou zastoupeny vysoko-molekulové frakce ( $M_w > 70$  kDa). Hydrolyzáty s podílem středně- a vysoko-molekulových frakcí jsou kvalitativně srovnatelné např. s kolagenními hydrolyzáty připravenými ze šlach, kličovky či chromočinných postružin a také s klišy. Keratinové hydrolyzáty by se mohly využít např. pro výrobu obalových materiálů (filmy, povlaky, enkapsuláty). Optimální podmínky přípravy keratinového hydrolyzátu jsou následující: v 1. stupni hydrolyzy působit na peří 0,3 % KOH při 70 °C 24 h, ve 2. stupni hydrolyzy přidat 1 % (w/w) proteolytického enzymu Polarzyme 12T (Novozymes, Dánsko) a míchat 8 h při 50 °C. Za těchto podmínek je vysoká účinnost rozkladu (téměř 84 %) a připraví se hydrolyzáty s vysokým podílem středně- a vysoko-molekulových frakcí.

*Tento příspěvek/článek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## LITERATURA

- Meyers M. A., Chen P. Y., Lin A. Y. L., Seki Y.: *Progr. Mater. Sci.* 53, 1 (2008).
- Zoccola M., Aluigi A., Tonin C.: *J. Mol. Struct.* 938, 35 (2008).
- Fakhfakh-Zouari N., Haddar A., Hmidet N., Frikha F., Nasri M.: *Process Biochem.* 45, 617 (2010).
- Bertsch A., Coello N.: *Bioresour. Technol.* 96, 1703 (2005).
- Grazziotin A., Pimentel F. A., Sangali S., de Jong E. V., Brandelli A.: *Bioresour. Technol.* 98, 3172 (2007).
- Veselá M., Friedrich J.: *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 14, 84 (2009).
- Zheljazkov V. D., Stratton G. W., Pincock J., Butler S., Jeliaskova E. A., Nedkov N. K., Gerard P. D.: *Waste Manage.* 29, 2160 (2009).
- Dalev P., Ivanov I., Liubomirova A.: *J. Sci. Food. Agric.* 73, 242 (1997).
- Reichl S.: *Biomaterials* 30, 6854 (2009).
- Li J., Li Y., Li L., Mak A. F. T., Ko F., Qin L.: *Compos. Pt. B-Eng.* 40, 664 (2009).
- Secchi G.: *Clin. Dermatol.* 26, 321 (2008).
- Gennadios A.: *Protein-Based Films and Coatings*. CRC Press, Boca Raton 2002.
- Simpson W., Crawshaw G. (ed.): *Wool: Science and Technology*. Woodhead Publishing, Cambridge 2002.
- Gupta R., Ramnani P.: *App. Microbiol. Biotechnol.* 70, 21 (2006).
- Mokrejš P., Krejčí O., Svoboda P., Vašek V.: *Rasayan J. Chem.* 4, 728 (2011).
- Mokrejš P., Krejčí O., Svoboda P.: *Oriental J. Chem.* 27, 1303 (2011).
- Mokrejš P., Hrnčířik P., Janáčová D., Vašek V., Svoboda P.: *Waste Manage. Res.* 29, 260 (2011).
- Mokrejš P., Hrnčířik P., Janáčová D., Svoboda P.: *Asian J. Chem.* 24, 1489 (2012).
- AOAC 935.46: *Gelatin - Ash, Moisture, Nitrogen*, Official Methods of Analysis of AOAC International, USA, 1998.
- AOAC 955.48: *Microchemical Determination of Sulfur*, Official Methods of Analysis of AOAC International, USA, 1998.
- Arnesen J. A., Gildberg A.: *Bioresour. Technol.* 98, 53 (2007).
- Krejčí O., Mokrejš P.: *Waste Forum* 4, 216 (2012).

**P. Mokrejš, S. Sukop, and O. Krejčí** (*Centre of Polymer Systems, Department of Chemistry, Department of Polymeric Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University, Zlin*): **Characterising Keratin Hydrolysates Prepared from Chicken Feathers**

The paper studies the influence of technological conditions of alkaline-enzyme hydrolysis of chicken feathers on molecular weight of prepared keratin hydrolysates. Molecular weight ( $M_w$ ) of hydrolysates was determined by SDS-PAGE and electrophoretic profiles of keratin hydrolysates were compared with electrophoretic profiles of protein standards, technical-grade gelatine and collagen hydrolysates. With the suitable choice of conditions during hydrolysis it is possible to prepare hydrolysates with prevailing portion of low-molecular weight fractions ( $M_w < 20$  kDa), medium-molecular weight fractions ( $M_w \approx 20\text{--}70$  kDa) as well as high molecular weight fractions ( $M_w > 70$  kDa).

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CALCIUM CARBONATE SUSPENSIONS DETERMINED FROM CENTRIFUGATION

**GORDANA PARAVANOVA<sup>a</sup>, BERENIKA HAUSNEROVA<sup>a,b</sup>, and JUAN CARLOS BELTRAN-PRIETO<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín,

<sup>b</sup> Department of Production Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, <sup>c</sup> Department of Automation and Control Engineering, Faculty of Applied Informatics, Tomas Bata University in Zlin, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín  
paravanova@cps.utb.cz

Keywords: centrifugation, calcium carbonate suspension, rheology

### Abstract

Centrifugation method is employed for testing of rheological effectiveness of sulphonated melamine-formaldehyde condensate plasticizer in calcium carbonate suspensions. It was found that yield values (critical normal and shear stresses) are governed by the dose of additive through the sorption of additive molecules on calcium carbonate particles. Moreover, critical normal stress increases with decrease of inter-particle volume of suspensions.

### Introduction

Ceramic materials are typically fabricated from particles of the fine size range (i.e. less than 40 µm). Concrete and mortar are classified as ceramic materials, although containing a considerable wide range of particle sizes – from less than 1 µm up to 20 mm. This size range results from heterogeneous composition, which includes cement (5 to 60 µm), mineral fillers (1 to 100 µm), fine aggregates (0.1 to 5 mm) and coarse aggregates (4 to 30 mm or higher in some special concretes) or stones<sup>1</sup>.

It might be expected that the rheology of such complex material as concrete would be more complicated than that of one of its constituent materials – cement suspensions, but in fact fresh concrete provided to be simpler. Considerable practical progress has been made in concrete, and more recently, in mortar rheology<sup>2</sup>.

In the respect of concrete rheology, test methods are divided into two groups in regard to whether the output of the experiment gives one or two parameters<sup>2</sup>. Slump,

penetrating rod and K-slump tests are related to the yield stress because they measure the ability to start flowing. Ve-Be time or remolding, LCL-apparatus, vibration, flow cone, filling ability and Orimet apparatus tests are connected to the viscosity since they determine the ability of concrete to flow after the stress exceeds the yield stress. Combining these two variables should give a better description of the concrete flow properties<sup>3</sup>.

Tentative steps have been made to develop a method that can measure both parameters at the same time. These tests are provided using rheometers (BRTHEOM, IBB, BML) which allow shearing at various rates, or a modified slump cone test<sup>1</sup>.

Mortar can be considered to be fresh concrete without the coarse aggregates and its testing has attractions for the study of the effects of ingredients at small scale<sup>4</sup>.

Rheological properties of cement suspensions are very important in terms of their influence on mechanical properties of concrete and the methods used for concrete are generally used in the cement suspensions rheology as well. Because of the reactive complexity of hydration, phase segregation and the influence of organic additives there are many problems in the rheological measurements of cement suspensions<sup>5–12</sup>.

The rheological studies of suspensions with mineral fillers are not as complicated as cement suspensions without fillers, because there is no influence of hydration on testing conditions. However, in spite of concentrated effort of many scientists, there is still a number of questions to be answered<sup>13</sup>.

This paper presents the results obtained by a centrifugation method the principle of which is to determine the rheological (deformation) characteristics of suspensions and inter-particle volume after the action of external forces in a glass cell. Very fine quasi inert filler is used to avoid the influence of chemical reactions on the results.

### Theory of method

The principle of centrifugation and parameters for method evaluation is described in detail in ref.<sup>14,15</sup>.

After the action of external (centrifugal) forces, sedimentation of temporarily suspended solid particles (bleeding) starts, and a quasi-equilibrium state sets in after a certain period of storage. Grainy particles come into contact with each other and form a skeleton with gaps filled by an inter-particle solution. Its volume responds to the volume of gaps (inter-particle volume); the remaining amount of water is separated above the surface of the specimen<sup>14</sup>. Accordingly, the proportion of inter-particle



volume ( $M$ ) can be calculated using the following relationship:

$$M = \frac{V_l - V_d}{V_s + (V_l - V_d)} \cdot 100 \quad (1)$$

$V_d$  – volume of separated water (additive solution) after centrifugation ( $\text{cm}^3$ ),  $V_s$ ,  $V_l$  – volumes of solid and liquid phases in suspensions before centrifugation ( $\text{cm}^3$ ).

## Experimental

Calcium carbonate used contained 98.8 %  $\text{CaCO}_3$ , 0.35 %  $\text{MgCO}_3$ , 0.45 %  $\text{SiO}_2$  and 0.3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Suspensions for centrifugation measurements were prepared by mixing 13.5 grams of calcium carbonate and 13.5 grams of different concentration melamine-formaldehyde condensate based additive solution. The cell with suspension was immersed in an ultrasonic bath Laboratory 10 (2 THETA ASE, s.r.o, model PS-40 made in China) for 15 minutes and centrifugation of the cells with suspensions was conducted immediately after homogenization (centrifugal machine Rotofix 32, Hettich Zentrifugen, diameter of glass cell 2 cm). After centrifugation, the separated water fraction was carefully poured into a Petri dish. The weight of the cell with the remaining amount of the specimen and that of the Petri dish with separated solution (containing a small amount of ultrafine particles and dissolved  $\text{CaCO}_3$ ) were determined. The weight of separated water and the solid content in it were calculated from the weights of the Petri dish before and after 25 minutes of drying at 105 °C. Accordingly, inter-particle volume was calculated using Eq. (1).

After centrifugation, sorption measurements followed. In this case, separated water was used for UV spectra analysis (Cecil CE 3041). The sorption was calculated using the relationship:

$$S_r = \frac{V(c_0 - c_1)}{m_c} \quad (2)$$

$S_r$  – adsorbed amount of organic molecules on the surface of solid phase after 15 minutes of interaction ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $V$  – volume of additive solution ( $\text{cm}^3$ ),  $c_0$  – initial additive concentration in the solution ( $\text{mg cm}^{-3}$ ),  $c_1$  – additive concentration in the liquid phase of suspensions after centrifugation ( $\text{mg cm}^{-3}$ ),  $m_c$  – calcium carbonate mass (g).

Further, size exclusion chromatography (Ultra-hydrogel™ guard column from Water, Eschborn, Germany; liquid system containing 0.05 % water solution of sodium azide, and refractive index detector – RI 2414, Waters, Eschborn, Germany) revealed two main fractions of sulphonated melamine-formaldehyde condensate additive: 55 % of fraction with a molecular weight of 350,000  $\text{g mol}^{-1}$  and 30 % of fraction with a molecular weight of 9,000  $\text{g mol}^{-1}$ .

## Results and discussion

In the respect of the testing additive effectiveness in calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) suspensions, the impact of critical normal stress  $\sigma_x$  and additive dose/additive sorption on inter-particle volume  $M$  was followed. The correlation characteristics obtained showed that the inter-particle volume is from about 90 % ( $R^2 = 0.903$ ) influenced by  $\sigma_x$  and additive dose (MF dose), and from 92 % ( $R^2 = 0.917$ ) governed by  $\sigma_x$  and additive sorption (Figs. 1 and 2). As revealed from the figures, the increase in additive dose and  $\sigma_x$  leads to decrease in the inter-particle volume. For example, the curve of  $M = 50.2$  % shows the possibility of reduction of critical normal stress ( $\sigma_x$ ) from 400 kPa (0 % of MF dose) to 120 kPa (0.6 % of MF dose).

Experimental verification of the critical shear stress  $\tau$  decay with increasing of additive dose and sorption of additive molecules on  $\text{CaCO}_3$  particles are demonstrated in Figs. 3, 4. Moreover, the regression analysis of the testing variables (influence of inter-particle volume and additive

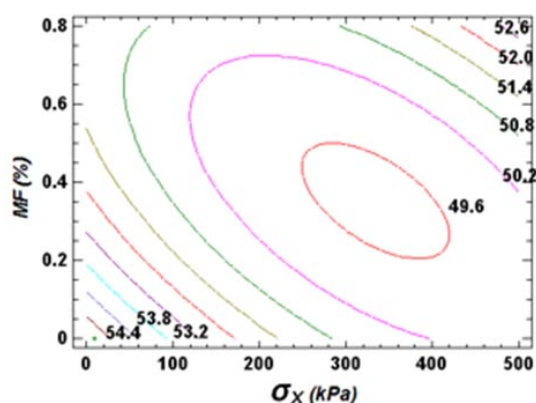


Fig. 1. Contour plot for inter-particle volume ( $M$ ) as a function of critical normal stress ( $\sigma_x$ ) and MF dose (each contour line is labeled with a number corresponding to  $M$  value)

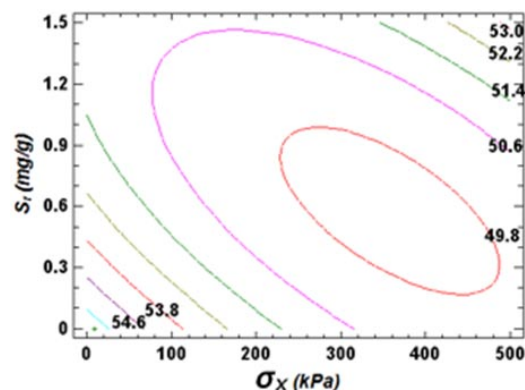


Fig. 2. Contour plot for inter-particle volume ( $M$ ) as a function of critical normal stress ( $\sigma_x$ ) and MF sorption ( $S_r$ ) – each contour line is labeled with a number corresponding to  $M$  value

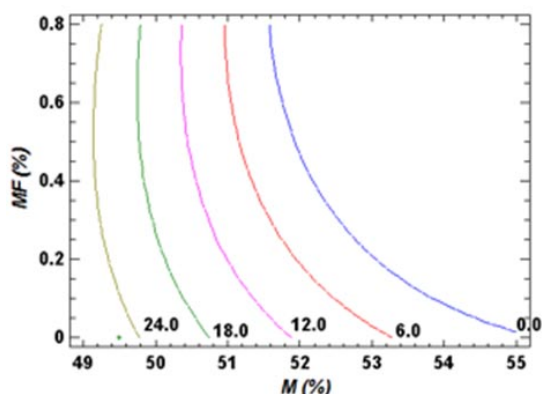


Fig. 3. Contour plot for critical shear stress ( $\tau$ ) as a function of inter-particle volume ( $M$ ) and MF dose (each contour line is labeled with a number corresponding to  $\tau$  value)

dose/sorption on  $\tau$ ) displayed a good correlation ( $R^2$  was 68 %).

Decrease of  $\tau$  is in a certain relation with adsorption of organic molecules on  $\text{CaCO}_3$  particles, changing the zeta potential of particle surface to the negative values, deflocculation and improving suspension fluidity. In this respect, critical values of  $\tau$  can be used for rheological characterization of suspensions as well.

## Conclusions

Rheological effectiveness of calcium carbonate suspensions modified with different doses of sulphonated melamine formaldehyde condensate based additive was tested using centrifugation. The impact of normal stress and additive dose/additive sorption on inter-particle volume as well as influence of inter-particle volume and additive dose/additive sorption on limiting shear stress was investigated using regression analysis.

Regression analysis showed very good correlation characteristics between dependent and independent testing variables. On one hand, it was found that inter-particle volume of suspensions decreases with increase of normal stress on the frontal surface and additive dose/additive sorption; on the other hand, critical shear stress decreases with additive dose/additive sorption.

*This contribution was written with the support of the 'Operational Program Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the project 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the 'Research and Development for Innovations' Operational Programme co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, within the project*

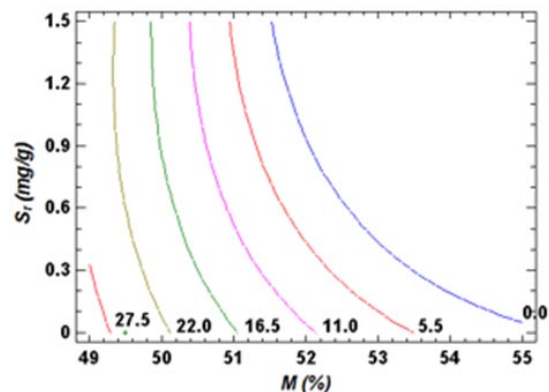


Fig. 4. Contour plot for critical shear stress ( $\tau$ ) as a function of inter-particle volume ( $M$ ) and MF sorption ( $S_r$ ) – each contour line is labeled with a number corresponding to  $\tau$  value

entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

*Special acknowledgement is dedicated to Professor Tibor Sebök (in memoriam).*

## REFERENCES

- Ferraris F.: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 104, 461 (1994).
- Banfill P. F. G.: 11<sup>th</sup> International Cement Chemistry Congress, Durban, May 2003, Conference Proceedings, p. 125.
- Roy D. M., Asaga K.: Cem. Concr. Res. 6, 731 (1980).
- Banfill P. F. G.: Constr. Build Mater. 8, 43 (1994).
- Roy D.M., Asaga K.: Cem. Concr. Res. 2, 287 (1980).
- Schmidt G., Schlegel E.: Cem. Concr. Res. 32, 593 (2002).
- Sebök T., Musil A.: Cem. Concr. Res. 16, 1 (1986).
- Kreppelt F., Weibel M., Zampini D., Romer M.: Cem. Concr. Res. 32, 187 (2002).
- Magee B. J., Alexander M. G.: Cem. Concr. Res. 31, 303 (2001).
- Aiad I., Abd El-Aleem S., El-Didamony H.: Cem. Concr. Res. 32, 1839 (2002).
- Naspod I., Agarwal S. K.: Cem. Concr. Res. 24, 291 (1994).
- Uchikawa H., Hanehara D., Sasami D.: Cem. Concr. Res. 27, 37 (1997).
- Chandra S., Björnström J.: Cem. Concr. Res. 32, 1613 (2002).
- Paravanova G., Hausnerova B., Beltran-Prieto J. C.: J. Appl. Polym. Sci. DOI: 10.1002/app.38755.
- Paravanova G., Hausnerova B.: 6<sup>th</sup> International Conference on Times of Polymers and Composites, Ischia-Italy 10-14 June 2012, Conference Proceedings (D'Amore A., Grassia L., Acierno D., ed.), p. 271.

## FAKTORY DETERMINUJÍCÍ HYDROFOBITU MATERIÁLŮ NA BÁZI KŘEMÍKU

MAGDA RAFAJOVÁ<sup>a,b</sup>, ANTONÍN MINAŘÍK<sup>a,b</sup>,  
PETR SMOLKA<sup>a,b</sup>, ALEŠ MRÁČEK<sup>a,b</sup>, JAN  
MAŠLÍK<sup>a</sup> a MICHAL MACHOVSKÝ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut,  
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685,  
760 01 Zlín, <sup>b</sup> Ústav fyziky a materiálového inženýrství,  
Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,  
nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín  
minarik@ft.utb.cz

Klíčové slova: křemík, leptání, povrchové úpravy,  
strukturované povrchy

### Abstrakt

V článku jsou popsány možnosti přípravy různých strukturovaných povrchů na bázi křemíku (Si) s cílem připravit materiál s co největší hydrofobitou. Strukturované povrchy s rozdílným stupněm drsnosti byly připraveny metodou neizotropního leptání. Připravené vzorky s různými povrchovými profily byly modifikovány monovrstvou organosilanů a následně charakterizovány pomocí měření kontaktních úhlů smáčení, mikroskopie atomárních sil (AFM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Bylo zjištěno, že vhodnou volbou podmínek leptacího procesu lze připravit povrchy s různou výškou a symetrií leptaného reliéfu, což v konečném důsledku determinuje spolu s typem použitého organosilanu hydrofobitu povrchu. Dále bylo zjištěno, že nejvyšší hydrofobity dosahují modifikované homogenní povrchy s pyramidální strukturou a výškovými nerovnostmi okolo 5 μm.

### Úvod

V přírodě se vyskytuje řada povrchů, které se vyznačují hydrofobními až superhydrofobními vlastnostmi. Mezi nejčastěji zmiňované patří povrch lotosového listu tvořený bradavkovitými útvary pokrytými voskem, který zajišťuje nízkou energii volného povrchu. Listy lotosu využívají vysokou hydrofobitu a z ní plynoucí antiadhezní účinky jako základ samočisticího mechanismu. Podstata samočištění spočívá ve sklouzávání kapky vody po povrchu za současného nabalování nečistot. Tento princip úpravy povrchu se dnes hojně využívá v řadě průmyslových aplikací<sup>4,5,12</sup>.

Jedním z vhodných substrátů pro přípravu hydrofobních povrchů jsou křemíkové destičky, používané v elektrotechnickém průmyslu. Metodou anizotropního

leptání lze jednoduchým způsobem připravit strukturované povrchy na bázi Si s rozdílným stupněm drsnosti.

Pro leptání se využívají alkalické roztoky (KOH, NaOH) s dalšími složkami, jako jsou alkoholy nebo povrchově aktivní látky. Výška nerovností vznikajících na povrchu závisí na použitých podmínkách leptání: leptacím činidlem, jeho koncentrací, teplotě, době trvání procesu, obsahu příměsí v leptaném materiálu atd.<sup>6–8,13</sup>

Jak bylo uvedeno výše, pouhá změna drsnosti není dostačující pro zvýšení hydrofobity. Nezbytná je chemická modifikace povrchu, která výrazně ovlivňuje hydrofobní chování. Proto bývá prováděna modifikace strukturovaného povrchu pomocí organosilanu, který musí být na povrchu co nejlépe organizován bez přítomnosti nežádoucích agregátů<sup>1,11</sup>.

Cílem této práce je demonstrovat možnosti využití materiálů na bázi Si pro přípravu vysoce hydrofobních substrátů a dále prostudovat vazbu mezi mírou nerovností a typem vázaného organosilanu.

### Experimentální část

#### Materiály

Pro experiment byly použity křemíkové „wafery“ s orientací krystalu 100 (Si 100) a 111 (Si 111) dopované bórem, zakoupené od firmy ON SEMICONDUCTOR Czech Republic, s.r.o.

Dále byly v experimentu používány dva typy chemických modifikátorů oktadecyltrichlorsilan (ODS) a trichloroperfluorooktylsilan (FAS), zakoupené od společnosti Sigma-Aldrich. Z důvodu eliminace vzdušné vlhkosti, byly všechny kroky modifikace povrchu prováděny v hexanu (p.a.).

#### Příprava vzorků

##### Čištění Si-waferů

Z povrchu Si-waferů bylo nezbytné odstranit nečistoty, které by později mohly mít nežádoucí vliv na samotný průběh leptání. V první fázi čistícího procesu byly Si wafery ponechány 30 min v lázni složené z NH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O v poměru 1:1:8. Následně byly opláchnuty de-ionizovanou vodou a vloženy do lázně HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O v poměru 1:1:8 na dalších 30 min. V posledním kroku byly tyto substráty opláchnuty de-ionizovanou vodou a ponořeny na 15 min do čistého H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, s konečným opláchnutím de-ionizovanou vodou a vysušením. Tento postup čištění je standardně využíván k eliminaci nečistot v průmyslové praxi<sup>1</sup>. Temperature byly prováděny s využitím termostatické lázně Mnistat 240-CC NR Huber.

### Leptání Si-waferů

Proces anizotropního leptání probíhal ve speciálně zkonstruované leptací cele za přesně stanovených procesních parametrů (teplota, složení a koncentrace leptacího činidla, doba leptání, atd.) Před samotným leptáním byla křemíková destička opláchnuta čistým lihem (p.a.) a osušena dusíkem. Následně bylo do cely vstříknuto leptací činidlo složené z KOH, isopropylalkoholu (iPAL) a H<sub>2</sub>O.

### Modifikace Si-waferů

Vyleptané křemíkové substráty byly modifikovány pomocí 5 mM roztoku ODS v hexanu po dobu 30 min. V dalším kroku byly vloženy na 20 min do hexanu, po vytažení byly opláchnuty v kádince s hexanem a osušeny dusíkem. V poslední fázi byly připravené substráty vloženy na 60 min do sušárny nastavené na teplotu 150 °C. Dalším modifikačním činidlem leptaného křemíku byl FAS. Modifikace pomocí FAS proběhla za stejných procesních parametrů jako pro ODS. Uvedený postup přípravy monovrstev organosilanem na povrchu Si byl převzat z literatury<sup>1,2</sup>.

### Metody charakterizace povrchové topografie a chemického složení

#### Charakterizace povrchů pomocí AFM

Topografie povrchů byla studována mikroskopií atomárních sil od firmy Nanosurf, typ easyScan2.

Pro měření byly použity následující parametry nastavení statického režimu AFM: skenovaná plocha cca 50 × 50 nm, rychlost snímání 1 linie za 1,5 s, obrazové rozlišení 512 × 512 pixelů. Pro měření byla použita sonda Silikon (CONTR-10) s konstantou tuhosti 0,2 N/m, zakoupena od společnosti Nanoworld.

#### Měření kontaktních úhlů smáčení

Kontaktní úhly smáčení vody byly stanoveny metodou sedící kapky. Měření z počátku probíhalo na přístroji SEE-System (Surface energy evaluation system), vyvinutém na Masarykově Univerzitě v Brně (viz obr. 1a).

Později pokračovalo měření kontaktních úhlů smáčení na nově vyvinutém systému DropCA, nově vyvinutém na UTB ve Zlíně (viz obr. 1b).

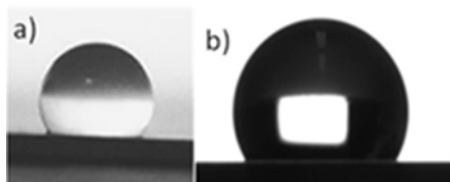
Měřicí systém DropCA je složen z kamery s makroobjektivem, difuzního zdroje světla, manipulačního stolu, krycího pláště a softwaru pro automatické vyhodnocování kontaktních úhlů smáčení. Přednosti nově vyvinutého systému jsou jasně patrné z porovnání obrazových záznamů sedících kapek (viz obr. 2).

Jednotlivé kapičky vody byly nanášeny na povrch mikropipetou vždy ve stejném objemu (3 μl) a měření probíhalo při laboratorní teplotě 24 ± 0,5 °C za konstantní vlhkosti.

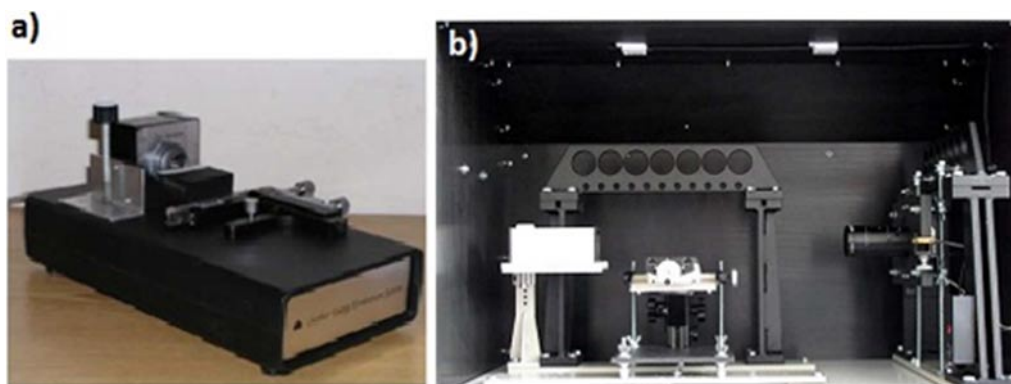
## Výsledky a diskuse

V případě vhodně zvolených podmínek leptání (teplota, čas, složení a koncentrace činidla) lze připravit diametrálně odlišné povrchy. Na obr. 3 je znázorněn povrchový reliéf pro leštěnou stranu křemíkového „waferu“ (Si 100). Zobrazovaná oblast 5 × 5 μm byla vybrána záměrně, aby zdůraznila mikrostrukturu takového typu povrchu. U každého z obrázků jsou rovněž uvedeny naměřené hodnoty kontaktních úhlů smáčení pro ODS a FAS.

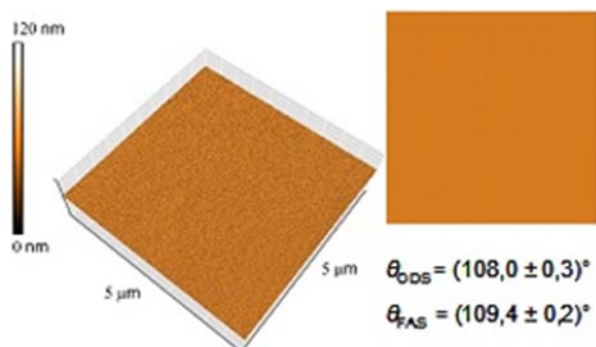
Náznak vznikajících pyramidálních struktur lze pozorovat na obr. 4. Křemíkový substrát byl vyleptán pomocí roztoku obsahujícího 20 hm.% KOH a 10 obj.% isopropylalkoholu (iPAL) v de-ionizované vodě při teplotě



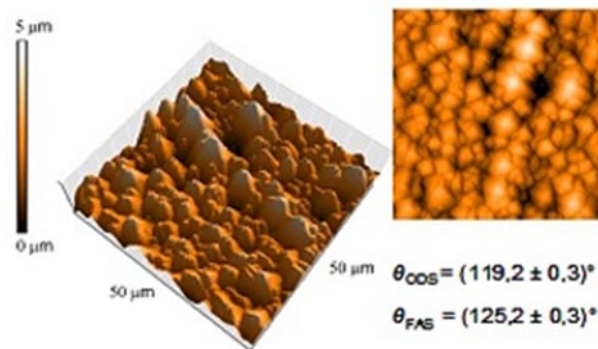
Obr. 2. Sedící kapky (a) SEE-system, (b) DropCA system



Obr. 1. a) SEE-systém pro měření kontaktních úhlů smáčení (vlevo), b) DropCA-systém (vpravo)



Obr. 3. Topografie povrchu leštěného Si waferu modifikovaného FAS. 3D obrázek (vlevo), 2D náhled (vpravo)



Obr. 4. Povrchový reliéf Si100 leptaný roztokem o složení 20 hm.% KOH a 10 obj.% iPAL (2 h při  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 3D obrázek (vlevo), 2D náhled (vpravo)

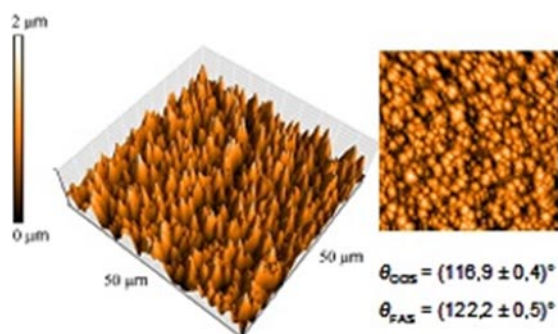
#### Tabulka I

Hodnoty kontaktních úhlů smáčení v závislosti na použitém typu organosilanu a středních výškových nerovnostech strukturovaných povrchů

Typ Si-wate	ODS	FAS	Výška reliéfu [μm]
Si 100	108,0±0,3	109,4±0,2	0,01
Si 111	98,4±0,3	112,5±0,5	0,12
Si 100	116,9±0,4	122,2±0,5	2
Si 100	119,2±0,3	125,2±0,3	5
Si 100	–	120,8±0,3	7

50 °C a době leptání 120 min. Tento strukturovaný povrch, modifikovaný pomocí organosilanů FAS nebo ODS dosahoval nejvyšších hodnot kontaktních úhlů smáčení (viz tab. I).

Topografie prezentované na obr. 5 bylo dosaženo za podobných podmínek jako v případě na obr. 4, nicméně



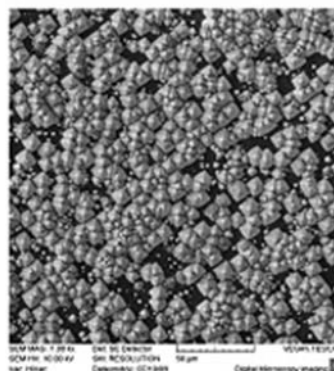
Obr. 5. Povrchový reliéf Si100 leptaný roztokem o složení 5 hm.% KOH a 10 obj.% iPAL (80 min při  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 3D a 2D obrázek z AFM (vlevo), 2D náhled ze SEM (vpravo)

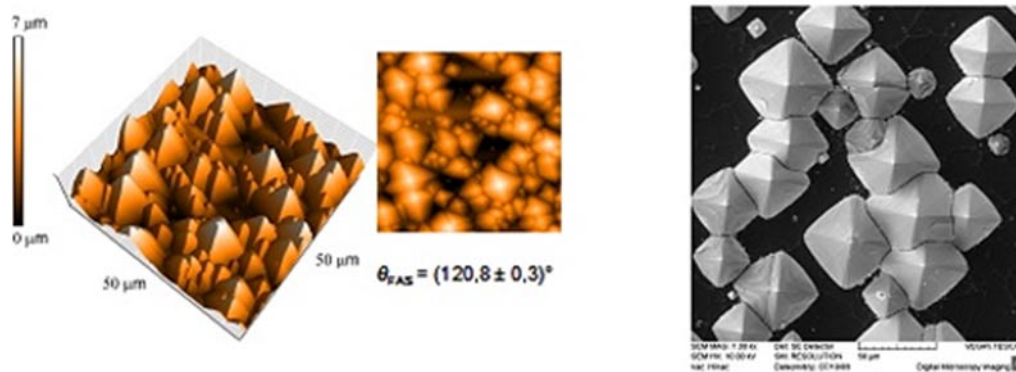
čas leptání byl o 40 min kratší a leptací roztok obsahoval pouze 5 hm.% KOH.

Z obr. 4 a 5 je patrná i změna maximální heterogenity povrchu z 5 na 2 μm a změna hodnoty kontaktního úhlu smáčení o cca 3° v obou srovnávaných případech (ODS nebo FAS modifikované povrchy). Rozhodujícím faktorem pro dosažení maximální hydrofobity povrchu je rovnoměrné pokrytí povrchu pyramidálními strukturami (s nerovnostmi okolo 5 μm, viz tab. I).

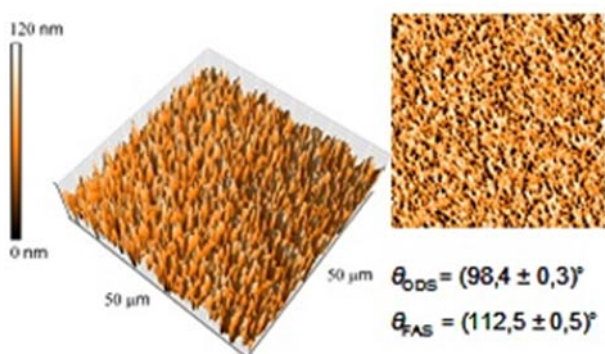
Pokud jsou podmínky leptání nastaveny optimálně, lze připravit heterogenní substrát s velkými nerovnostmi (viz obr. 6). Získáním pyramidální struktury a následnou modifikací FAS bylo dosaženo kontaktního úhlu smáčení  $120,8 \pm 0,3^{\circ}$ . Z tohoto výsledku plyne, že rozhodujícím faktorem není maximální nerovnost, ale její statisticky významná četnost (viz srovnání obr. 4 a 6).

Křemík vyznačující se těsnějším uspořádáním atomů a minimem defektů se jen stěží leptá pomocí neizotropních leptacích činidel<sup>3</sup>. Na obr. 7 je demonstrován mikrostrukturně jemný substrát připravený z Si 111.



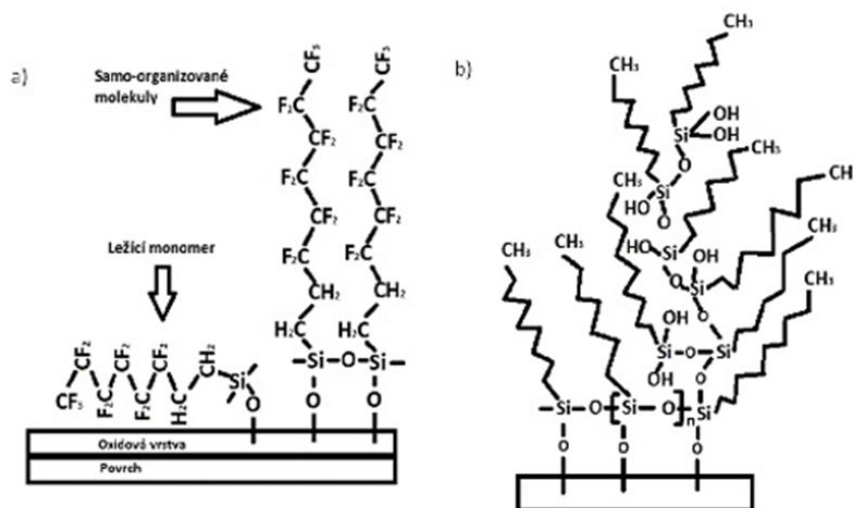


Obr. 6. Povrchový reliéf Si100 leptaný roztokem o složení 5 hm.% KOH a 7,5 obj.% iPAL (35 min při  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 3D a 2D obrázek z AFM (vlevo), 2D náhled ze SEM (vpravo)



Obr. 7. Povrchový reliéf Si111 leptaný roztokem o složení 2,5 hm.% KOH a 16,6 obj.% iPAL (80 min při  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 3D obrázek (vlevo), 2D náhled (vpravo)

Jak bylo uvedeno výše, topografická struktura a chemické složení povrchu jsou klíčovými faktory pro dosažení superhydrofobních vlastností povrchu. Proto je nutné povrchové reliéfy získané pomocí leptání modifikovat fluorovanými organosilany, kdy  $-\text{CF}_3-$  skupiny na povrchu snižují volnou povrchovou energii, což vede k zvýšení hodnot kontaktních úhlů. Požadovaný organosilan by měl být co nejlépe organizován na povrchu (viz obr. 8a, vpravo), tak aby bylo dosaženo maximální repelence vodní kapky. Dále by také neměl agregovat (viz obr. 8b), proto je nutné nevystavovat ho vzdušné vlhkosti a optimálně volit podmínky povrchové modifikace<sup>4,5</sup>.



Obr. 8. Schematické navázání  $-\text{CF}_3-$  skupiny na povrchu<sup>4,5</sup> (a) organizace fluorovaného organosilanu na povrchu oxidovaného substrátu, (b) agregace (polymerace) monomerních jednotek na povrchu u nefluorovaného organosilanu

## Závěr

Metodou neizotropního leptání byly připraveny různé strukturované povrchy s pyramidálními strukturami. Z výsledků měření vyplynulo, že hodnoty kontaktních úhlů smáčení se mění s rozdílným stupněm drsnosti povrchu, jak plyne z teorie<sup>2,6,9–11</sup>. Nicméně samotná topografie povrchu (výška) není jediným rozhodujícím faktorem pro dosažení superhydrofobních vlastností. Pro získání co nejhydrofobnějšího povrchu je nutné kontrolovat homogenitu povrchového reliéfu a provést vhodnou chemickou modifikaci pomocí organosilanu. Nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu smáčení bylo dosaženo u rovnoměrně vyleptaných a chemicky modifikovaných povrchů s mírou nerovnosti okolo 5  $\mu\text{m}$ , v případě Si 100. Naopak u křemíku Si 111, který se po vyleptání vyznačuje jemnou mikrostrukturou, byly naměřeny nejnižší hodnoty kontaktních úhlů smáčení.

*Tento příspěvek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Dále byl tento výzkum podporován specifickým výzkumným programem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (TBU No. IGA/FT/2013/015).*

## LITERATURA

1. Kulinich S. A., Faryanej M.: *Surface Sci.* 573, 379 (2004).
2. Xiu Y., Yhu L., Hess D. W., Wong C. P.: *Nano Lett.* 7, 3388 (2007).
3. Shan I. A., Wolf B. M. A., Enckevort W. J. P., Vlieg E.: *J. Cryst. Growth* 311, 1371 (2009).
4. Sun T., Feng T., Gao X., Jiang L.: *Acc. Chem. Res.* 38, p. 644 (2005).
5. Su Y., Ji B., Zhang K., Gao H., Huang Y., Hwang K.: *Langmuir* 26, 4984 (2010).

6. Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H.: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990).
7. Zubeł I., Barycka I., Kotowska K., Kramkowska M.: *Sens. Actuators, A* 87, 163 (2001).
8. Singh P. K., Kumar R., Lal M., Singh S. N., Das B. K.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70, 103 (2001).
9. Roach P., Schirtcliffe N. J., Newton M. N.: *Soft Matter* 4, 224 (2008).
10. Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Nashimoto K.: *Langmuir* 18, 5818 (2002).
11. Almanza-Workman A. M., Raghavan S., Petrovic S., Gogio B., Deymier P., Monk D. J., Roop R.: *Thin Solid Films* 423, 77 (2003).
12. Marmur A.: *Langmuir* 20, 3517 (2004).
13. Bates S. P.: *Silicon Wafer Processing*. Applied Materials, pdf 2000. [cit.2010-05-13], Dostupný z www: < [http://iisme.org/etp/Silicon\\_Wafer\\_Processing.pdf](http://iisme.org/etp/Silicon_Wafer_Processing.pdf) >

**M. Rafajová<sup>a,b</sup>, A. Minařík<sup>a,b</sup>, P. Smolka<sup>a,b</sup>, A. Mráček<sup>a,b</sup>, J. Mašlík<sup>a</sup>, and M. Machovský<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, <sup>b</sup> Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin): **Factors Determining Hydrophobicity Silicon-Based Materials**

The article describes the possibilities of preparation of differently textured silicon (Si) based surfaces, providing a material with high hydrophobicity. Structured surfaces with different degrees of roughness were prepared via non-isotropic etching method. The organosilane monolayer was deposited on the prepared samples with different surface profiles and the surfaces were subsequently characterized with goniometric methods (sessile drop measurement), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). It was found, that the choice of the appropriate etching process conditions can lead to surfaces with a different height and symmetry of the etched relief, which together with the type of used organosilane defines the surface hydrophobicity. Furthermore, it was found that the highest hydrophobicity was achieved in organosilane modified homogeneous surfaces with the pyramidal structure and the roughness of about 5  $\mu\text{m}$ .

## MOŽNOSTI VYUŽITÍ TENZIOMETRICKÝCH METOD PRO CHARAKTERIZACI SAMO-ORGANIZAČNÍCH SCHOPNOSTÍ POLYSACHARIDŮ NA FÁZOVÉM ROZHRAŇÍ

ELIŠKA RAJNOHOVÁ<sup>a,b</sup>, ANTONÍN MINAŘÍK<sup>a,b</sup>, PETR SMOLKA<sup>a,b</sup>, ALEŠ MRÁČEK<sup>a,b</sup> a PETR URBANEC<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>b</sup> Ústav fyziky a materiálového inženýrství, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín minarik@ft.utb.cz*

**Klíčové slova:** tenziometrie, samo-organizace, fázové rozhraní, polysacharidy

### Abstrakt

V článku jsou popsány možnosti využití tenziometrické Wilhelmiho metody pro charakterizaci samo-organizačních schopností polysacharidů na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. Pro účely tohoto studia byl zvolen vodný roztok 2-hydroxyethylcelulosity (2-HEC) o různých molekulových hmotnostech a koncentracích polymeru. Z výsledků vyplynulo, že Wilhelmiho metoda je vhodná pro charakterizaci flexibility a mobility polymeru na fázovém rozhraní. Nicméně tuto metodu lze brát pouze jako relativní a to zejména kvůli nemožnosti zachycení počátečních změn v procesu reorganizace polymeru na fázovém rozhraní.

### Úvod

Polysacharidy patří mezi jeden z nejběžnějších typů makromolekulárních látek v přírodě. Nejčastější stavební jednotkou těchto makromolekul je monosacharid  $\beta$ -D-glukosan. Tento typ makromolekulárních látek se vyznačuje schopností snižovat hodnotu povrchového napětí na fázovém rozhraní kapalina/vzduch, a to již při malých koncentracích polymeru v roztoku<sup>1,3–5,7</sup>. Naproti tomu základní stavební jednotky polysacharidů, jako je sacharosa, glukosa, mají tendenci ke zvyšování hodnoty povrchového napětí<sup>2,5</sup>. Nutno dodat, že polysacharidy nemění hodnotu povrchového napětí okamžitě, ale jedná se o časově závislý jev spojený zejména s následujícími kroky: difuzí polymeru k fázovému rozhraní, rozprostíráním a rozbalováním polymeru na fázovém rozhraní a v poslední fázi se samotnou reorganizací polymerních molekul na fázovém rozhraní<sup>2,5,6</sup>. Rychlost poklesu povrchového napětí je závislá na celé řadě parametrů, jako jsou typ polymeru, jeho koncentrace, molekulová hmotnost, viskozita, difuzní koeficient,

množství hydrofobních a hydrofilních substituentů na polymerním řetězci, flexibilita polymerního řetězce, atd.<sup>5,6</sup>. Standardně jsou změny povrchového napětí studovány zejména metodou visící kapky. Mezi hlavní výhody této metody patří použití malého množství vzorku s možností sledovat dynamické procesy na fázových rozhraních od jejich prvopočátku bez nežádoucích vlivů<sup>2,5,7</sup>.

Cílem této práce bylo prostudovat samo-organizační schopnosti polysacharidů, jmenovitě 2-hydroxyethylcelulosity na fázovém rozhraní za použití tenziometrické Wilhelmiho metody, která zatím není pro tyto účely dostatečně využívána. Tento přístup byl zvolen záměrně ve snaze demonstrovat možnosti zmíněné metody.

### Experimentální část

#### Materiály

Jako modelový systém byla použita 2-hydroxyethylcelulosa (2-HEC) o střední molekulové hmotnosti v rozsahu 90 000 Da až 1 300 000 Da (Sigma-Aldrich). Roztoky byly připravovány z de-ionizované vody s vodivostí nižší než 0,08  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### Příprava vzorků

Pro přípravu roztoků byly použity skleněné lahve vyčištěné pomocí kyseliny chromsírové, kyseliny chlorovodíkové, peroxidu vodíku, de-ionizované vody, ethanolu a následně sterilizované při teplotě 120 °C po dobu 20 min. Rozpouštění polymeru probíhalo v teplotní lázni HUBER CC-130A Visco 3 při 30 °C za neustálého míchání na magnetickém míchadle po dobu 3,5 hodiny. Následně byly roztoky filtrovány přes fritu s velikostí pórů 40–100  $\mu\text{m}$ . Takto připravené roztoky byly skladovány při teplotě 5 °C.

#### Měření povrchového napětí

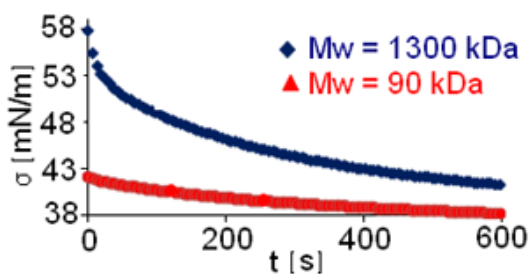
Měření povrchového napětí bylo prováděno na přístroji Krüss K12 (Krüss GmbH). Byl studován vliv koncentrace a střední molekulové hmotnosti na povrchovém napětí. Před započítím každého měření byla ověřována čistota jednotlivých misek a použitého platinového plíšku. Do takto připravených misek byl nalit vzorek pro následnou teplotu trvající 30 min. Před samotným měřením byl vzorek intenzivně míchán po dobu 30 sekund, pak byl ponechán v klidu 30 sekund a následně byl měřen platinovou sondou po dobu 60–600 sekund při teplotě 30 °C. Jednotlivá měření byla minimálně 3× opakována z důvodu ověření reprodukovatelnosti získaných výsledků.



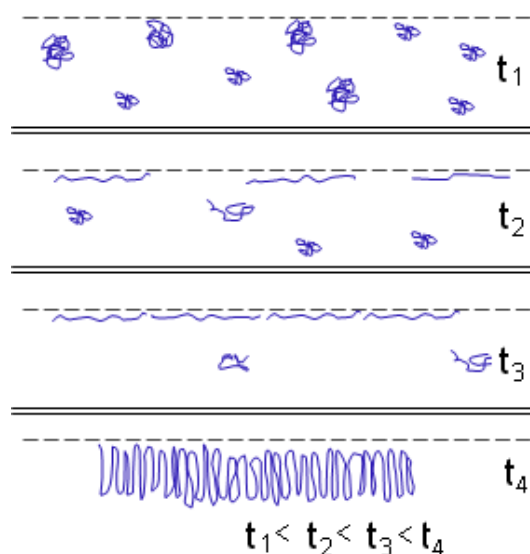
## Výsledky a diskuse

Byl studován vliv koncentrace a střední molekulové hmotnosti na samo-organizační schopnosti 2-HEC na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. Pro účely, tohoto studia byla zvolena Wilhelmiho metoda, jako alternativní přístup k metodě visící kapky<sup>6</sup>. Nutno dodat, že Wilhelmiho metoda je extrémně citlivá na přesnost provedeného měření. Z tohoto důvodu bylo třeba optimalizovat celou řadu parametrů (příprava vzorku, míchání, temperování) pro dosažení reprodukovatelných výsledků. Porovnání získaných závislostí povrchového napětí roztoků 2-HEC na čase pomocí dynamické Wilhelmiho metody s výsledky z metody visící kapky prezentovanými v literatuře<sup>5</sup> ukazuje, že přítomnost platinového plíšku nemá zásadní vliv na reorganizaci polymeru na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. To znamená, že námi získané výsledky korelují se závěry prezentovanými v literatuře<sup>1-7</sup>. Nicméně námi zvolená Wilhelmiho metoda má jednu zásadní nevýhodu. Pomocí této metody nelze sledovat rychlé změny povrchového napětí u systémů s relativně nízkou molekulovou hmotností cca 100 000 Da a vysokou koncentrací polymeru v roztoku (obr. 1). To je dáno časovými prodlevami mezi výše diskutovanými kroky míchání a ustalování rovnováhy v roztoku. Dále je třeba dodat, že sledování rychlých změn povrchového napětí v počátcích experimentu je nezbytné hlavně u vysokých koncentrací polymeru.

Vlastní změna povrchového napětí v čase je v případě roztoků polysacharidů spojena s třemi faktory: difuzí polymeru na fázové rozhraní, rozprostíráním a rozbalováním s následnou reorganizací na fázovém rozhraní (obr. 2). V první fázi celého procesu je rozhodující difuze, tj. kritickými parametry jsou koncentrace polymeru a jeho difúzní koeficient. Proto byly pro zjednodušení v prvotních experimentech srovnávány dva systémy o stejném hmotnostním podílu polymeru v roztoku (obr. 1). U polymeru s nízkou molekulovou hmotností ( $M_w = 90$  kDa) dochází pouze k pozvolnému poklesu hodnoty povrchového napětí oproti polymeru s vysokou molekulovou hmotností ( $M_w = 1300$  kDa).



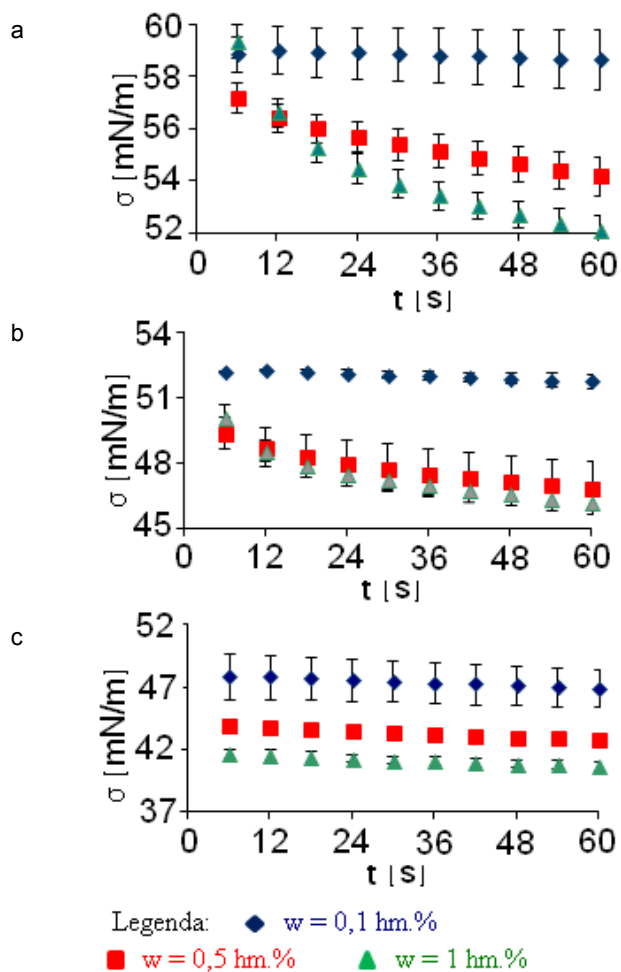
Obr. 1. Rychlost změny povrchového napětí roztoků 2-HEC pro různé střední molekulové hmotnosti v závislosti na čase, při stejném hmotnostním podílu polymeru



Obr. 2. Proces reorganizace polymeru na fázovém rozhraní v čase

U polymeru s nízkou  $M_w = 90$  kDa dochází k velmi rychlému obsazení fázového rozhraní molekulami polymeru v počátcích experimentu. Po tomto rychlém procesu dochází pouze k pozvolné reorganizaci polymeru na fázovém rozhraní, jak je vidět na obr. 1. Naopak u polymeru  $M_w = 1300$  kDa je proces difuze, rozbalování a rozprostírání polymeru mnohem pomalejší. Díky tomu můžeme pozorovat výraznější změny povrchového napětí, a to zejména pro vyšší koncentrace polymeru v roztoku (obr. 3).

U roztoků s nízkou molekulovou hmotností ( $M_w = 90$  kDa) nepozorujeme výraznější změny povrchového napětí v čase s rostoucím podílem polymeru v roztoku, tyto výsledky jsou znázorněny na obr. 3a. U systémů s vyššími molekulovými hmotnostmi ( $M_w = 720$  kDa a  $M_w = 1300$  kDa), obr. 3b a obr. 3c, se mnohem více projevuje vliv hmotnostního podílu kvůli pomalejší difuzi, rozprostírání/rozbalování a reorganizaci polymerních klubek na fázovém rozhraní kapalina/vzduch. Díky těmto faktorům můžeme sledovat výraznější pokles hodnot povrchového napětí v dlouhých časových intervalech. Při porovnání systémů s vyšší střední  $M_w$  a rozdílným hmotnostním podílem polymeru lze vysledovat, že při nízkém hmotnostním podílu polymeru ( $w = 0,1$  hm.%) nedochází k významnému poklesu povrchového napětí. Naopak systémy s vysokým hmotnostním podílem polymeru ( $w = 0,5$  hm.% a  $w = 1$  hm.%) se vyznačují výrazným poklesem povrchového napětí. Tento fakt je dán skutečností, že při nízkém hmotnostním podílu nerozhoduje o změně povrchového napětí jen hodnota difúzního koeficientu, ale také počet polymerních klubek v roztoku a jejich schopnost reorganizace na fázovém rozhraní. Tyto závěry



Obr. 3. Změna povrchového napětí roztoků 2-HEC v závislosti na hmotnostním podílu polymeru v roztoku pro různé střední molekulové hmotnosti: a)  $M_w = 90 \text{ kDa}$ , b)  $M_w = 720 \text{ kDa}$ , c)  $M_w = 1300 \text{ kDa}$

korespondují s prací B. Perssona<sup>5</sup> z roku 1999. Naopak u roztoků s hmotnostním podílem polymeru nad 0,5 hm.% je počet polymerních klubek v roztoku dostatečně velký a o hodnotě poklesu povrchového napětí rozhodují vzájemné interakce polymerního řetězce spolu s jejich velikostí, což je nejlépe vidět v obr. 3c, kdy u roztoku s  $w = 1 \text{ hm.}\%$  byla změna povrchového napětí 7,2 mN m<sup>-1</sup> za 60 sekund.

## Závěr

Byl studován vliv hmotnostního podílu polymeru v roztoku a střední molekulové hmotnosti na samoorganizační schopnosti polysacharidů na fázovém rozhraní

kapalina/vzduch. Pro měření byla zvolena Wilhelmiho metoda. Z výsledků vyplynulo, že tato metoda je zejména vhodná pro systémy o vyšším hmotnostním podílu polymeru a vyšší molekulové hmotnosti. Dále z výsledků vyplynulo, že Wilhelmiho metoda je vhodná spíše jako srovnávací a není určena k získání absolutních hodnot povrchového napětí v počátečních fázích experimentu. Tato skutečnost je dána velmi rychlou organizací polymeru o nízké  $M_w$  na fázovém rozhraní před vlastním započítáním měření. Naproti tomu systémy s vyšší molekulovou hmotností potřebují mnohem delší čas pro obsazení fázového rozhraní a Wilhelmiho metoda poskytuje daleko více informací o chování makromolekul.

*Tento příspěvek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). Dále byl tento výzkum podporován specifickým výzkumným programem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (TBU No. IGA/FT/2013/015).*

## LITERATURA

1. Docoslis A., Giese R. F., Oss van C. J.: *Influence of the water-air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic colutes*, str. 147–162, Elsevier Science B. V., New York 2000.
2. Zhmud B. V., Poptoshev E., Pugh R. J.: *Role of hydrofob and conformational changes in adsorption dynamics of ethyl(hydroxyethyl) cellulose at the air/solution interface*, str. 3620–2624, Sweden 1998.
3. Hartnett J. P., Ishiguro S.: *Surface tension of aqueous polymer solutions*, vol. 19, str. 285–295, USA 1992.
4. Gau C. S., Yu H., Zografi G.: *Macromolecules* 26, 2524 (1993).
5. Persson B., Nilsson S., Bergman R.: *Dynamic surface tension of divte aqueous solutions of nonionic cellulose derivatives in relation to other macromolecular characterization parameters*, str. 433–441, Sweden 1999.
6. Nahrungbauer I.: *J. Colloid Interface Sci.* 176, 318 (1995).
7. Hum R. Y. Z., Wang, A. T. A., Harnett J. P.: *Surface tension measurement of aqueous polymer solutions, experimental thermal and fluid science*, New Year, 4, 723 (1991).

**E. Rajnohová<sup>a,b</sup>, A. Minařík<sup>a,b</sup>, P. Smolka<sup>a,b</sup>,  
A. Mráček<sup>a,b</sup>, and P. Urbanec<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Centre of Polymer  
Systems, University Institute, Tomas Bata University in  
Zlin,* <sup>b</sup> *Department of Physics and Materials Engineering,  
Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin*):  
**A Study of Tensiometric Methods for Characterization  
of Self-Organizational Polysaccharides Abilities on the  
Phase Interface**

This article describes the use of tensiometric Wilhelmi plate method for characterization of self-organization abilities of polysaccharides at the phase boundary liquid/air. Aqueous solutions of 2-hydroxyethylcellulose (2-HEC) with various polymer molecular weight and polymer concentration were studied. Results revealed that the Wilhelmi plate method is suitable for characterization of the polymeric chain flexibility and mobility at the phase boundary. Nevertheless, this method should only be considered as comparative, for it does not cover the very initial changes in process of polymer reorganization at the phase boundary.

## CHARAKTERIZACE REOLOGICKÉHO CHOVÁNÍ SMĚSÍ HMW-PP/HMS-PP PRO PŘÍPRAVU PLASTOVÝCH PĚN

PONGPRAPAT PIYAMANOCHA<sup>a</sup>, TOMÁŠ SEDLACEK<sup>a</sup>, PETR FILIP<sup>b</sup> a PETR SAHA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>b</sup> Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i., Pod Patankou 30/5, 166 12 Praha  
sedlacek@ft.utb.cz

Klíčové slova: polypropylenová pěna, morfologie pěny, reologické chování, tlakově závislá smyková viskozita, deformační zpevnění

### Abstrakt

Morfologie polymerních pěn vyjádřená velikostí pórů a hustotou je ovlivňována jak reologickými vlastnostmi výchozích polymerních materiálů, tak i zpracovatelskými podmínkami. V této práci bylo pro určení smykové viskozity a tlakově závislého tokového chování použito modifikovaného kapilárního reometru s regulací protitlaku. Elongační viskozita testovaných materiálů byla měřena na rotačním Sentmanatově extenzionálním reometru. Směsi polypropylenů o vysoké molekulární hmotnosti a vysoké pevnosti taveniny byly chemicky lehčeny za současného vytlačování na dvoušneku se souběžným smyslem otáčení. Pro extruzi bylo využito speciálně navržené hlavy se slit kapilárou vybavené restričním válcem umožňujícím zvýšení tlaku v polymerní tavenině. Smykové chování, deformační zpevnění a tlak působící na taveninu byly vyhodnoceny jako klíčové faktory pro optimalizaci procesu přípravy pěn. Výsledná morfologie polypropylenových pěn je pak dána nejen koalescencí a nukleací bublin související s poměrem vstupních materiálových složek, ale také nastavením vhodných zpracovatelských podmínek.

### Úvod

Atraktivní polymerní materiál nacházející stále větší uplatnění v oblasti medicíny je polypropylen (PP). Může za to především jeho biokompatibilita, odpovídající tuhost a rázová houževnatost, výborná chemická odolnost a sterilizovatelnost v kombinaci s přijatelnou cenou. Většina produktů z homo-PP je nicméně připravována v kompaktní pevné formě spíše než ve formě pěn, což souvisí s obtížemi při zpracování pěn v důsledku významného vlivu elongačního chování<sup>1</sup>. Běžný lineární PP má poměrně nízkou elongační viskozitu a pevnost

taveniny, z toho důvodu je tak náchylný k lomům tenkých částí během zpracování, a to obzvláště při koalescenci a praskání bublin. Jako vhodná modifikace se jeví využití komerčně dostupného polypropylenů s vysokou pevností taveniny (HMS) PP. Jelikož však tento materiál má vyšší cenu než lineární PP, dochází pak obecně k hledání kompromisu skrze míchání obou materiálů. Podle Münstedta<sup>2</sup> deformační zpevnění zvyšuje odolnost tenkých vrstev materiálů během zpracování. Také další autoři<sup>3–5</sup> poukazují na to, že deformační zpevnění a pevnost taveniny mají tendenci zabraňovat koalescenci bublin při procesu jejich růstu. Při optimalizaci přípravy pěnových produktů je tedy důležité optimalizovat reologické vlastnosti výchozích materiálů. Do dnešního dne byla malá pevnost taveniny PP kompenzována např. použitím nanoplňiv<sup>6,7</sup>, nebo bylo zvýšeno deformační zpevnění PP použitím směsi lineárního a rozvětveného PP (cit.<sup>8,9</sup>). Bylo prokázáno, že použitím směsi různých PP může být dosaženo lepších reologických vlastností než při použití čistého PP.

Obecně je viskozita klíčovou charakteristikou tavenin polymerů. Její závislost na teplotě je běžně brána v úvahu. V kontrastu s tímto je tlakový efekt na vlastnosti toku polymerní taveniny často opomíjený. Toto zjednodušení je dostatečně pro standardní nízkotlaké technologie, jako např. extruze, vyfukování nebo odlévání. Nicméně v případě vytlačování polymerní pěny hrají tlakové podmínky klíčovou roli pro finální morfologii pěny. Z tohoto pohledu je potřeba do popisu reologického chování zavádět také vliv tlaku a odvodit odpovídající matematické modely<sup>10–13</sup>.

V této práci byly použity dva druhy polymerů a to lineární vysokomolekulární (HMW) a rozvětvený (HMS) polypropylen. Zpracování proběhlo na speciálně upraveném zařízení zajišťujícím možnost popsání jak smykového toku, tak i efektu tlakové závislosti viskozity taveniny. Oba typy PP byly smíchány v různých koncentračních poměrech, což umožnilo optimalizaci výsledného materiálu pro přípravu polymerních pěn a bylo rozšířeno zpracovatelské okno HMW-PP (cit.<sup>14</sup>). Morfologie připravených pěn byla určena s využitím optické mikroskopie a navzájem porovnána.

### Experiment

#### Materiály

Pro experimentální práce byly použity dva typy polypropylenů od společnosti Borealis Polyolefine, Rakousko. První z nich byl lineární HMW typ (BE52) s molekulární hmotností  $1\,300\,000\text{ g mol}^{-1}$  a indexem toku taveniny  $0,3\text{ g min}^{-1}$ ; druhý pak rozvětvený HMS typ

(Daploy WB130HMS) s indexem toku taveniny  $2,0 \text{ g min}^{-1}$ . Jejich směsi 30/70 (zkracuje se HMW/HMS 3/7) a 70/30 (HMW/HMS 7/3) v hmotnostních % byly připraveny na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Brabender TSE 20/40 (Brabender GmbH & Co. KG, Německo). Pro účely dalších experimentů byly takto připravené směsi vylišovány do desek o tloušťce 1 mm. Pro určení mísitelnosti a stanovení charakteristických teplot tavenin bylo využito diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC, Pyris1, Perkin Elmer, USA) v teplotním rozpětí 20 až  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  při rychlosti ohřevu a chlazení  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , která byla za účelem snížení teplotní degradace testovaných materiálů provedena v dusíkové atmosféře. Teploty tání a krystalizace byly určeny z pozice píků při druhém skenování, což eliminovalo efekt tepelné historie vzorků.

### Reologická studie

Smyková viskozita byla stanovena pomocí kapilárního reometru (Rosand RH7-2, Malvern Instruments, Velká Británie) modifikovaného zařízením pro regulaci protitlaku, umožňujícím tak určení tlakově závislého tokového chování viskozity, detailně popsáno ve článku Sedláčka a spol.<sup>12</sup>. Pro určení tlakově závislé smykové viskozity polymerní taveniny byly použity kapiláry o průměru 1 mm s poměrem délky a průměru (L/D) 20 a 0,14. Zdánlivá smyková viskozita byla určena v rozsahu rychlostí smykových deformací od 35 do  $3500 \text{ s}^{-1}$  při teplotě  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  (teplota zaručující provedení měření v celém rozsahu pro všechny vzorky). Skutečná rychlost smykové deformace byla spočtena s pomocí Rabinowitchovy korekce.

Elongační viskozitní chování bylo určeno pomocí rotačního extenzionálního reometru typu Sentmanat (MCR501 Physica, Anton Paar, Rakousko), u nějž jsou vzorky mezi dvěma proti sobě rotujícími válci namáhány jednoosým namáháním. Měření probíhalo při rychlostech deformace od  $0,1$  do  $10 \text{ s}^{-1}$  při  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  (teplota při přípravě polymerní pěny) v atmosféře dusíku.

### Vytlačování pěny

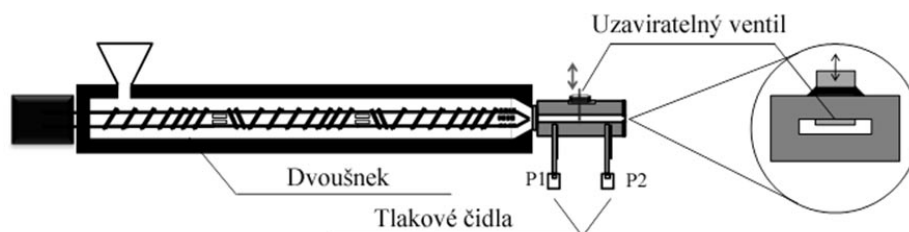
PP pěna byla připravena na dvoušnekovém vytlačovacím stroji se stejným smyslem otáčení (KETSE 20/40, Brabender), což zaručovalo optimální efektivitu

zamíchání použitých nadouvadla. Napěnění bylo dosaženo použitím chemického nadouvadla azodikarbonamidu (Sigma-Aldrich Co. Ltd) o koncentraci  $0,5 \text{ hm.}\%$ . Vytlačovací hlava byla opatřena kapilárou (navrženou na UTB Zlín) s obdélníkovým kanálem o průřezu  $25 \times 2$  (š  $\times$  v) o délce 100 mm. Podél kapiláry byla v rozestupu 30 mm instalována tři tlakové čidla. Vytlačovací hlava dále obsahovala nastavitelný uzavírací ventil (viz obr. 1) umožňující změnu tlaku polymerní taveniny na vstupu do hlavy ( $P_1$ , obr. 1), zatímco na výstupu ( $P_2$ , obr. 1) zůstával tlak přibližně stejný. Použitý redukční ventil byl v průběhu vytlačování nastaven do tří různých poloh: plně otevřeno, otevřeno na půl a plně uzavřeno. Tímto způsobem bylo umožněno určení tlakového efektu na tokové chování v průběhu vytlačování. Rychlost otáčení šneku se měnila v rozmezí od 20 do  $50 \text{ ot/min}$  a v souvislosti s tím, tak mohl být vyhodnocen vliv rychlosti smykové deformace na výslednou morfologii pěny. Vytlačovací teplota směrem od násypky k hlavě byla nastavena následovně:  $175/180/185/190/190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Připravená extrudovaná pěna byla po výstupu z vytlačovací hlavy ochlazována proudem studeného vzduchu při pokojové teplotě. Morfologie pěny byla charakterizována pomocí digitálního mikroskopu Leica DVM2500 (Leica, Německo) a dále u ní byla stanovena objemová hustota podle normy ASTM D792.

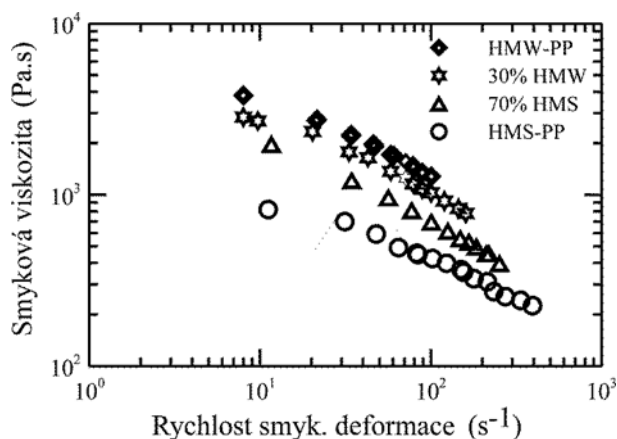
### Výsledky a diskuse

Mísitelnost testovaných PP směsí může být vyhodnocena z výsledků DSC analýzy. HMW-PP a HMS-PP reprezentují mísitelný pár polymerů díky rozdílným teplotám tání ( $163,7 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $160,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i krystalizace ( $124,4 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $129,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), zatímco jejich směsi vykazují střední hodnoty. Rozdíly v teplotách tání a krystalizace u PP jsou způsobeny efektem rozvětvených struktur v HMS-PP a poměrně vysokou molekulární vahou HMW-PP.

Tokové křivky určené z dat získaných jak při extruzi čistých PP, tak jejich směsí, jsou zobrazeny na obr. 2. Můžeme zde vidět základní monotónní pokles skutečné viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace u všech testovaných vzorků (pseudoplastické chování). Nulová smyková viskozita  $\eta_0$  a smyková viskozita HMW-PP je výrazně vyšší než u HMS-PP v celém rozsahu rychlostí



Obr. 1. Náčrt experimentálního zařízení



Obr. 2. Smyková viskozita polypropylenových vzorků jako funkce rychlosti smyk. deformace při teplotě 210 °C

smykových deformací, což souvisí s vyšší molekulovou hmotností. Viskozity jednotlivých směsí pak leží mezi viskozitami obou čistých polymerů, což naznačuje, že platí aditivní pravidlo.

Tlaková závislost smyk. viskozity byla ohodnocena pomocí tlakového koeficientu viskozity  $\beta$  vypočteného pomocí fitování experimentálních viskozitních dat při různých tlakových podmínkách modifikovaným Carreauovým modelem:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 f}{\left[1 + (K_1 f \sqrt{2} \dot{\gamma})^a\right]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (1)$$

kde  $\eta(\dot{\gamma})$  reprezentuje viskozity jako funkci rychlosti smyk. deformace,  $\eta_0$  představuje viskozitu při nulové rychlosti smyk. deformace,  $\dot{\gamma}$  je rychlost smyk. deformace,

deformace,  $K_1$ ,  $n$ , a  $a$  jsou empirické konstanty a  $f$  zastupuje exponenciální rovnici:

$$f = e^{\beta P} \quad (2)$$

kde  $\beta$  je tlakový koeficient viskozity a  $P$  představuje tlak.

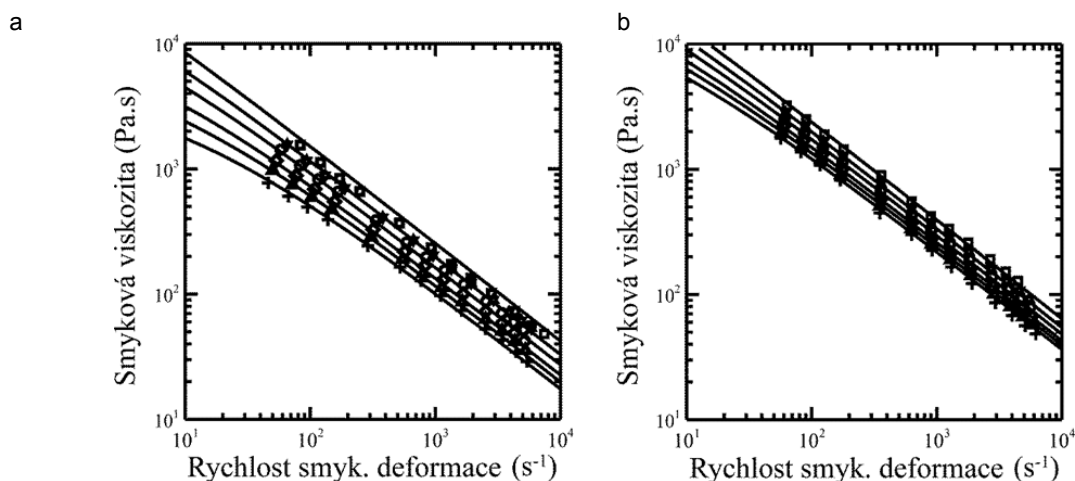
Obecně je tlakově závislá viskozita HMS-PP významně vyšší než u HMW-PP (viz obr. 3). Jak je patrné z tab. I, smyk. viskozita při nulové rychlosti smyk. deformace se v případě porovnání obou čistých materiálů při 210 °C liší více než desetinásobně. Z této tabulky je také zřejmá platnost aditivního pravidla v případě PP blendů. Z dosažených výsledků je zřejmé, že rozvětvené molekuly HMS-PP jsou téměř 1,5× citlivější k tlakovým změnám než molekuly lineárního HMW-PP, což je v souladu s dřívějším výzkumem provedeným na rozvětveném nízkohustotním polyetylen (LDPE), jak popsal Sedláček a spol.<sup>15</sup>

Na obr. 4 je zobrazeno elongační tokové chování testovaných materiálů. Z výsledků je patrné, že zatímco HMW-PP vykazuje lineární viskoelastické chování v celém rozsahu rychlosti smyk. deformací, HMS-PP a testované blendy obsahující HMS-PP vykazují deformační zpevnění, což je unikátní chování pro polymery s rozvětvenou strukturou. Lze si všimnout, že po

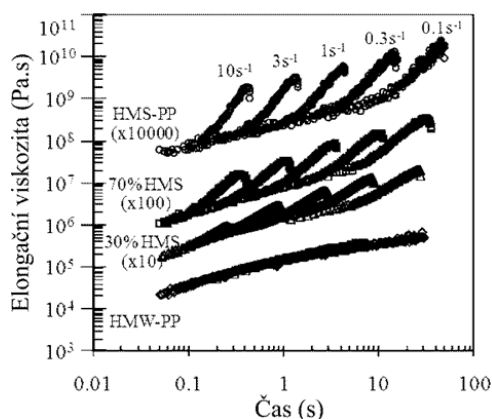
Tabulka I

Nulová smyk. viskozita  $\eta_0$  a parametry tlakové senzitivity viskozity  $\beta$  určeny z tokových dat určených pomocí Carreauova modelu při teplotě 210 °C

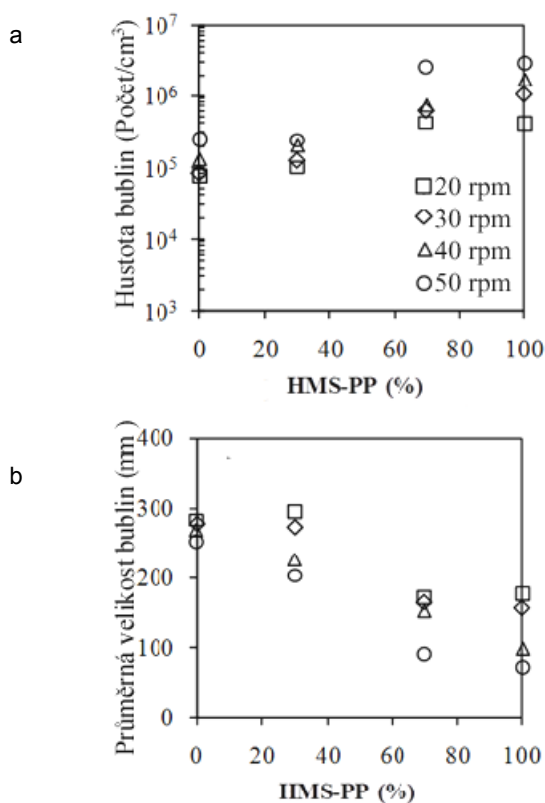
Material	$\eta_0$ [Pa s]	$\beta$ [GPa <sup>-1</sup> ]
HMS-PP	2240	55,2
HMW/HMS 3/7	5650	52,3
HMW/HMS 7/3	13600	50,1
HMW-PP	39200	38,2



Obr. 3. Tlakově závislá viskozita vs. rychlost smyk. deformace pro HMS-PP (a), a HMW-PP (b) při teplotě 210 °C. Plné čáry reprezentují fitování experimentálních dat pomocí modifikovaného Carreauova modelu



Obr. 4. Elongační viskozita HMW-PP, HMS-PP a jejich směsí při teplotě 190 °C



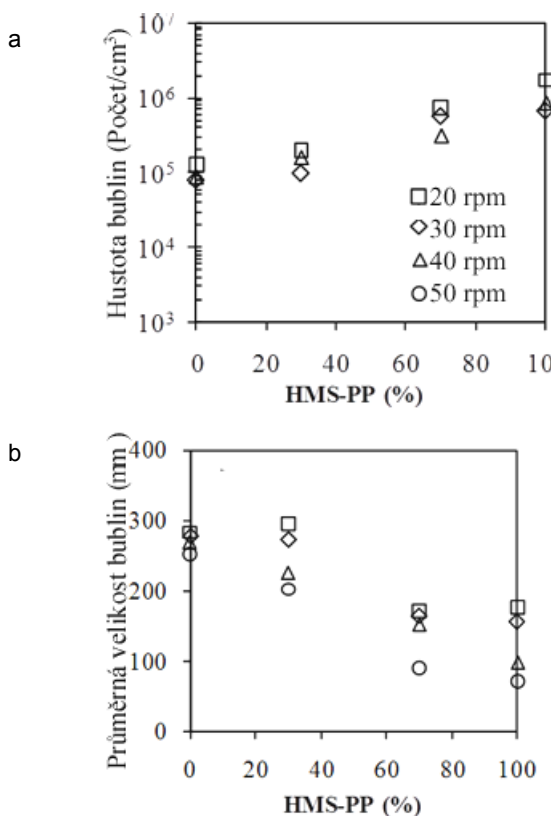
Obr. 5. Hustota bublin a průměrná velikost bublin PP pěn jako funkce % HMS-PP při různých rychlostech otáčení šneků a plně otevřeném uzavíracím ventilu

překročení rychlosti smykové deformace s hodnotou  $1 \text{ s}^{-1}$  dojde u čistého HMS-PP k náhlému zvýšení elongační viskozity ve srovnání s HMW-PP. Dále je z výsledku zřejmé, že úroveň deformačního zpevnění je úměrné množství HMS ve směsi. S tímto zvýšením viskozity během protažení (deformační zpevnění) souvisí omezení

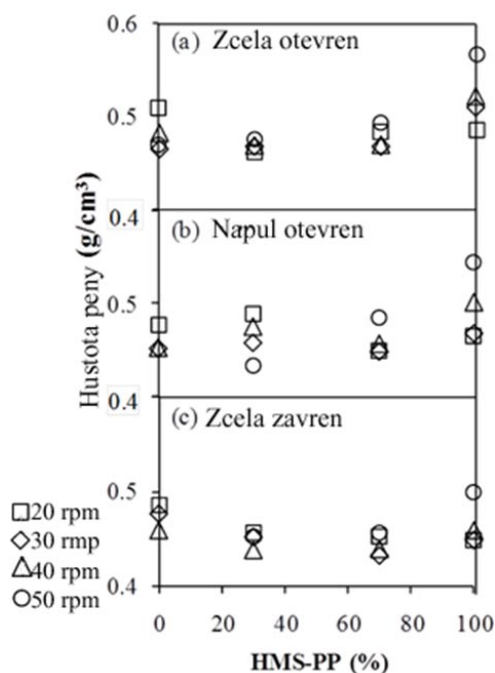
koalescence vznikajících bublin během expanze polymerní pěny.

Přes skutečnost, že polymery s lineární strukturou mají ve srovnání s rozvětvenými polymery vyšší tendenci k nukleaci bublin<sup>6,16</sup>, tak z důvodu absence deformačního zpevnění, mají stěny právě vznikajících bublin, i přes dostatečně vysokou smykovou viskozitu taveniny HMW-PP, nedostatečnou pevnost proti jejich porušení. Tento fakt se následně projeví významně nižší hustotou pórů u HMW-PP v porovnání s pěnou HMS-PP jak je zřejmé z obr. 5. Tento vliv je patrný stejně tak u blendů obsahujících rozvětvený HMS-PP.

Na obr. 5 je možné porovnat i vliv rychlosti otáčení šneků. Na základě dosažených výsledků můžeme konstatovat, že hustota bublin se zvyšuje se zvyšující se rychlostí otáčení šneků. Tento fakt se dá vysvětlit snížením viskozity taveniny při zvýšené rychlosti smykové deformace, jež souvisí se zvýšením rychlosti nukleace<sup>17,18</sup>. Z tohoto důvodu může být i při zvyšování produkce pěn, za podmínky zpracování odpovídajícího složení vstupního materiálu, dosaženo vyšší hustoty bublin. Na obr. 5b je znázorněna dosažená průměrná velikost bublin. Zatímco velké bubliny korespondují s nízkou hustotou bublin, malé bubliny odpovídají hustotě



Obr. 6. Hustota bublin a průměrná velikost bublin PP pěn jako funkce % HMS-PP při různých pozicích uzavíracího ventilu při 40 rpm



Obr. 7. Hustota pěny PP jako funkce % HMS-PP při různých rychlostech otáčení šneku a pozicích ventilu

vysoké. Z výsledku je zřejmé, že ze směsi obsahující vysoké množství HMS-PP jsou získány homogenní póry o malé velikosti.

V obr. 6 je skrze vliv polohy redukčního ventilu (plně otevřený, otevřený na půl, plně uzavřený) představen vliv tlaku na velikost pórů a jejich hustotu při rychlosti otáčení šneku 40 ot/min. Zvýšení smykové viskozity taveniny PP způsobené zvýšením tlaku zde patrně souvisí s lineárním poklesem rychlosti nukleace bublin, což se projevuje větší velikostí pórů s menší hustotou. Naměřené hodnoty hustoty PP pěn jsou zobrazeny v obr. 7. Jak je vidět z těchto výsledků, u pěn s vysokým obsahem HMS došlo ke zvýšení hustoty pěny při vyšších rychlostech otáčení šneků.

Snížení rychlosti nukleace bublin u HMS-PP spojené s nižší tendencí bublin ke koalescenci, vede u tohoto materiálu k tvorbě vysoko-hustotních pěn, zatímco pěny s nižší hustotou jsou získány při použití směsi HMW a HMS polypropylenu. Kombinace těchto dvou materiálů tak pomocí různého poměru rozvětvených a lineárních molekul s vysokou molekulovou hmotností poskytuje polypropylenovou směs s nastavitelnými reologickými vlastnostmi pro přípravu pěn s řízenou strukturou.

## Závěr

Lineární polypropylen s vysokou molekulovou hmotností (HMW), rozvětvený polypropylen s vysokou

pevností taveniny (HMS) a jejich směsi byly hodnoceny v této studii. Reologické chování studovaných materiálů bylo hodnoceno s ohledem na jejich následné využití pro přípravu polymerních pěn. Standardní měření smykové a elongační viskozity bylo doplněno vyhodnocením tlakových závislostí smykové viskozity. Výsledky ukázaly, že zatímco HMW-PP má vyšší nulovou smykovou viskozitu, HMS-PP s rozvětvenými molekulami vykazuje deformační zpevnění. Tlakové koeficienty viskozity určené pomocí modifikovaného Carreau modelu z dat získaných na kapilárním reometru prokázaly, že viskozitní chování rozvětveného PP (HMS) je v porovnání s lineárním PP mnohem více závislé na tlakových podmínkách toku. Při extruzi polypropylenových pěn bylo zjištěno, že morfologie pěn související s optimalizací rychlosti koalescence bublin může být účinně kontrolována nejen pomocí optimalizace poměru výchozích složek, ale také nastavením vhodných procesních teplotních a tlakových podmínek. Bylo prokázáno, že pevnost taveniny podpořená přítomností deformačního zpevnění PP taveniny je během procesu zpěňování důležitým faktorem eliminujícím protržení stěny vznikající bubliny, následnou koalescenci více bublin a tím se pevnost taveniny stává stěžejním parametrem řídicím velikost pórů a hustotu extrudovaných pěn.

*Tento příspěvek/článek byl vytvořen za podpory Operačního programu Vzdělání pro konkurenceschopnost, který je spolufinancován Evropským sociálním fondem (ESF) a státním rozpočtem České republiky, v rámci projektu Pokročilé teoretické a experimentální studie polymerních systémů (reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0104), a za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## LITERATURA

1. Tripathi D.: *Practical Guide to Polypropylene*, Rapra Technology Limited 2002.
2. Münstedt H., Kurzbeck S., Stange J.: *Macromol. Symp.* 245-246, 181 (2006).
3. Nam G. J., Yoo J. H., Lee J. W.: *J. Appl. Polymer Sci.* 96, 1793 (2005).
4. Otaguro H., Santos S. G., Yoshiga A., Lima L. F. C. P., Artel B. W. H., Lugao A. B.: *PPS-23 Proceeding* (2007).
5. Pötschke P., Krause B., Stange J., Münstedt H.: *Macromol. Symp.* 254, 400 (2007).
6. Bhattacharya S., Gupta R. K., Jollands M., Bhattacharya S. N.: *Polym. Eng. Sci.* 49, 2070 (2009).
7. Zheng W. G., Lee Y. H., Park C. B.: *J. Appl. Polymer Sci.* 117, 2972 (2010).
8. Park C. B., Cheung L. K.: *Polym. Eng. Sci.* 37, 1



- (1997).
9. Naguib H. E., Park C. B., Panzer U., Reichelt N.: *Polym. Eng. Sci.* 42, 1481 (2002).
  10. Filip P.: *5<sup>th</sup> IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 9–14 (2007).
  11. Filip P.: *6<sup>th</sup> IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 501–506 (2008).
  12. Sedlacek T., Zatloukal M., Filip P., Boldizar A., Saha P.: *Polym. Eng. Sci.* 44, 1328 (2004).
  13. Sedlacek T., Polaskova M., Pivokonsky R., Filip P., Saha P.: *6<sup>th</sup> IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 516–521 (2008).
  14. Polaskova M., Cermak R., Sedlacek T., Obadal M., Saha P.: *6<sup>th</sup> IASME/WSEAS Int. Conference Proceeding*, Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment, str. 511–515 (2008).
  15. Sedlacek T., Lengalova A., Zatloukal M., Cermak R., Saha P.: *Int. Polym. Process.* 21, 98 (2006).
  16. Spitael P., Macosko C. W.: *Polym. Eng. Sci.* 44, 2090 (2004).
  17. Zirkel L., Münstedt H.: *Polym. Eng. Sci.* 47, 1740 (2007).
  18. Djoumaliiisky S., Christova D., Petrov I., Touleshkov N., Nedkov E.: *Macromol. Sympos.* 181, 493 (2002).

**P. Piyamanocha<sup>a</sup>, T. Sedlacek<sup>a</sup>, P. Filip<sup>b</sup>, and P. Saha<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin*, <sup>b</sup>*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic*): **Foaming of Polypropylene Blends: A Rheological Study**

In order to obtain any desired morphological structure of polypropylene foams by extrusion process followed by foaming, a rheological study of the original materials and compounds is an inevitable prerequisite. Series of blends made from high molecular weight linear and high melt strength branched polypropylenes were prepared using a twin screw extruder, and foamed by the use of CO<sub>2</sub>. The shear-flow behaviour and strain hardening during elongation were identified as the key factors for controlling of the foaming process. The results of pressure dependent shear-flow studies with the aid of capillary rheometer equipped with backpressure chamber were used as input information for tailoring of compounds suitable for the foaming. The basic morphological parameters as the size of the bubbles and their density might be controlled by an interplay of material composition and processing conditions which both influence the degree of bubble coalescence and nucleation rate.

## EVALUATION RELAXED VOLUME OF *a*-PMMA AND *a*-PMMA/CB FROM HEATING

JIŘÍ HADAČ<sup>a</sup>, PETR SLOBODIAN<sup>b</sup>, PETR SÁHA<sup>b</sup>, and PAVEL ŘÍHA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>b</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>c</sup> Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 166 12 Prague  
slobodian@ft.utb.cz

Keywords: Isobaric heating, physical aging, PMMA, volume relaxation, polymer/carbon black composite

### Abstract

Volume relaxation of *a*-PMMA and *a*-PMMA/carbon black composites during heating has been analyzed from the heating scans. It concerns two ways of physical aging initiation, temperature down-jump and cooling. Samples were heated and  $v(T)$  dependency measured after annealing at various aging times bellow  $T_g$ . Relaxed volume was evaluated from peaks of  $\alpha(T)$  dependencies, derivated from  $v(T)$  curves. Good agreement between isothermal relaxation measurements and relaxed volume from heating has been found out. Presence of filler particles in composite lead to reduction of relaxation response and rate of relaxation changes in PMMA.

### Introduction

The phenomenon of physical aging is connected with the glassy materials and can be observed as a time-dependence of the material properties at constant temperature at ambient pressure. Microstructural or molecular arrangement results, during the physical aging process, in changes of macrostructural properties as volume,  $V$ , enthalpy,  $H$ , mechanical and dielectric properties. The term of physical aging can be also named as a structural relaxation<sup>1,2</sup>.

Mostly used method of physical aging initiation is cooling of the material bellow the glass transition temperature,  $T_g$ . This temperature is defined on particular volume dependence on temperature during cooling as a disruption, when the slope of the decrease changes from liquid to glass value. Initiated physical aging in the material is followed by the contraction of the volume or enthalpy in the time. This decrease is preceded until the

new equilibrium state is established<sup>1–3</sup>. Glass transition is usually considered a second-order thermodynamic transition, but there are some thoughts that it is a kinetic effect only<sup>2,3</sup>. The second-order transition concept is supported by the fact that decrease of the temperature will cause a disruption change in the temperature dependence of basic thermodynamic functions (volume and enthalpy) at the transition temperature. This also includes a step change of their first derivative – the coefficient of thermal expansion,  $\alpha$ , and specific heat,  $c_p$ . The theory, which introduces glass transition as a kinetic effect, is based on the fact that glass transition temperature  $T_g$  is not an independent material constant, but instead of it is a function of cooling conditions. Some authors<sup>4–6</sup> present another hypothesis: they assume that glass transition is a first-order thermodynamic transition, their idea is based on the dilatometric and calorimetric observations. The characteristic effect appears when slowly-cooled or annealed glassy specimens are heated through the transition range, where showing an abrupt, almost discontinuous increase in volume and enthalpy temperature dependence before approaching the steady state regime above  $T_g$ . Consequently,  $\alpha(T)$  and  $c_p(T)$  dependencies show a peak in the transition area before reaching, at high temperature, values characteristic for the liquid state<sup>2–4</sup>. These peaks can be characterized by their size, temperature of the peak maximum,  $T_{max}$ , and values  $c_p$  and  $\alpha$  at the top of the peak,  $c_{p,max}$  or  $\alpha_{max}$ , respectively. These parameters, commonly used for characterization of the relaxation process, are affected by several factors: rate of heating scan and an initial state of the glass, i.e. its thermal history<sup>7–15</sup>. The increase of the heating rate shifts the  $T_{max}$  to higher temperature in volume<sup>7,8</sup> and enthalpy<sup>9–11</sup>. The influence of thermal history is rather complex and it is necessary to separate individual effects – annealing temperature (distance from  $T_g$ ), annealing time and initial departure from an equilibrium. Decrease of the annealing temperature below  $T_g$  leads the  $T_{max}$  first to small reduction ( $T_g - 4 < T < T_g$ ) and then to grow up significantly<sup>7,8</sup>. Longer annealing time and higher initial departure from equilibrium cause shift of the  $T_{max}$  to higher temperatures of volume<sup>7,8,12</sup> and enthalpy<sup>10,11,13</sup>. Values of  $\alpha_{max}$  or  $c_{p,max}$  are influenced in the similar way as  $T_{max}$ , higher heating rate increases values of  $\alpha_{max}$  (ref.<sup>7,8</sup>),  $c_{p,max}$  (ref.<sup>10,11,14</sup>), as well as longer annealing time in case of  $\alpha_{max}$  (ref.<sup>7,8</sup>) and  $c_{p,max}$  (ref.<sup>2,3,13,15</sup>).

Generally most observed characteristic of peaks is its size on temperature dependency of  $c_p$ . Usual literature reviews<sup>2–4</sup> represent size of the peaks as energy need to be added to the sample to transfer it into a liquid state. This additional energy corresponds to the energy disappeared during the re-arrangement of molecules during the

relaxation process. Moreover, calculation of relaxed enthalpy is based on the changes of energy added to the sample after previous relaxation. Enthalpy, which relaxed at the time  $t$  from the beginning of relaxation process is usually calculated from:

$$\Delta H_t = \int_{T_1}^{T_2} c_{p,t}(T) dT - \int_{T_1}^{T_2} c_{p_0}(T) dT \quad (1)$$

where  $c_{p,t}(T)$  is temperature dependence of specific heat of relaxed sample at time  $t$ , and  $c_{p_0}(T)$  is temperature dependence of specific heat of sample without relaxation, representing only cooling/heating cycle of the sample and temperatures  $T_1$ ,  $T_2$  representing the begin and at the end of the transition peak, respectively<sup>2,3</sup>.

According to some literature sources<sup>7,8,12</sup> the calculation of relaxed enthalpy from heating scans can be adapted also for evaluation of relaxed volume from the  $\alpha(T)$  dependency. Hutchinson et al. find and defined area below peak in thermal expansion as relaxed volume. Based on this assumption relaxed volume,  $\Delta V$ , can be calculated analogically to relaxed enthalpy,  $\Delta H$ :

$$\Delta V_t = V_0 \int_{T_1}^{T_2} \alpha_t(T) dT - V_0 \int_{T_1}^{T_2} \alpha_0(T) dT \quad (2)$$

where  $V_0$  presents sample volume,  $\alpha_t(T)$  is thermal expansion coefficient of relaxed sample and  $\alpha_0(T)$  stands for thermal expansion coefficient of sample without relaxation, representing only cooling/heating cycle,  $T_1$  is temperature below  $T_g$  ( $T_1 < T_g$ ), and  $T_2$  is temperature above  $T_g$  ( $T_2 > T_g$ ).

Physical aging process is usually studied on pure amorphous materials, but small number of works deals also with influence of a filler dispersed in an amorphous polymer matrix<sup>18,22–25</sup>. Before the influence of filler on physical aging can be discussed, some basic remarks must be mentioned concerning arrangement of filler in composites and thermal properties of composites. It is well-known that an addition of solid particles to a polymer is accompanied by the formation of boundary polymer layer near the solid surface of the particle. The thickness of the boundary layer depends on the properties of solid surface, characteristics of polymer phase, and also on the filler-polymer interaction<sup>16–18</sup>. It has been reported, that filler addition changes thermal properties of pure polymers<sup>18–23</sup>. Solomko and Pas'ko reported decrease of the difference between the values of specific heat in glass,  $c_{pg}$ , and liquid,  $c_{pl}$ , and increase of the  $T_g$  of 15 °C for the nanofiller of specific surface of 175 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> added in PMMA, while it had no effect on  $T_g$  when PS was used as polymer matrix<sup>19</sup>. Their findings were later confirmed by Privalko<sup>16,23</sup> also for polyurethane, and polydimethylsiloxane. In another work Privalko<sup>20</sup> reports smaller increase of  $T_g$  by 5 °C in PMMA, for the filler of micrometers size. A filler effect on relaxation behavior of polymers arises from the slower molecular motion in the interface zone<sup>18–25</sup>, and results in

longer relaxation time scale in filled systems at equal temperatures, but shorter time scale at corresponding temperatures equidistant from the  $T_g$  (ref.<sup>18,22–25</sup>). Moreover, broadening of the relaxation time spectra<sup>22,24</sup> and decrease of volume relaxation rate<sup>23</sup> have been reported in the literature.

The present paper presents the evaluation of relaxed volume from the heating, analogically to the calculation of the relaxed enthalpy, using a down-jump technique. Evaluated relaxed volumes are compared with the isothermal relaxation measurements. Moreover a filler effect on the thermal behavior of polymer/carbon black composites is investigated.

## Experimental

### Materials

Poly(methyl methacrylate), *a*-PMMA, Plexiglass 6N, Rohm GmbH, density 1.19 g cm<sup>-3</sup>,  $M_w$  90 kg mol<sup>-1</sup>, midpoint enthalpic  $T_{g,enth}$  94 °C which was blended with acetylene Carbon Black filler (density 1.8 g cm<sup>-3</sup>, mean diameter 35 nm, average surface area 63 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) to prepare PMMA/CB composites. *a*-PMMA and CB were vacuum dried for 12 hours before mixing, compounds with 10 and 20 vol.% content of CB in PMMA matrix in a laboratory kneader (Plasticoder Plasticoder PL-2000-6) with W 50E mixer type at 30 min<sup>-1</sup> for 15 minutes at temperature 180 °C.

### Experimental set-up

The volumetric measurements were carried out using a Mercury-in-Glass dilatometry (MIG) constructed according to ASTM Standard D 864-52 in our laboratory. The accuracy of this method fluctuated slightly with each specimen according to the appropriate amount of sample and mercury in each dilatometer and dilatometer capillary bore from 1.2×10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> for pure PMMA, 2.0×10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> for 10 % CB and 3.0×10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> for 20 % CB content in PMMA, respectively. The appropriate specimens were prepared by compression molding and grinded to a bar with the cross-section approximately (6×6) mm, and whole volume of specimen in units of cm<sup>3</sup>. Before inserting of specimens into dilatometer, each of them was annealed in a furnace at temperature slightly above appropriate  $T_g$  in order to erase internal stress build up during preparation procedure. Then the samples were inserted into the dilatometers, dilatometers were sealed and filled with filtrated high purity (>99.999 %) mercury filled under vacuum. During filling procedure temperature of the specimens was kept close above their  $T_g$ . All temperature programs were performed with help of two precision thermostatic baths (GRAND W14, JULABO HP-4) filled with silicon oil were used by immersing of dilatometers into.

For enthalpic measurements differential scanning

calorimetry, DSC, was used. Samples for DSC analysis were prepared in the mass of about 6 mg. The temperature program was carried out by a technique similar to the dilatometric part. The samples were covered in aluminium foil and placed into thermostatic bath HUBER CC-130A Visco 3 in a strainer basket.

#### Procedures

*Thermal analysis* of PMMA and tested composites was done during uniform cooling of the dilatometers from equilibrium liquid state of the appropriate materials to glassy state by cooling with rate 0.5 °C/min.  $T_g$ 's were estimated from volume temperature dependences as intersection of equilibrium liquid line with asymptotic glassy line. Thermal expansion coefficients in liquid and glass were calculated as slopes from the portion of the curves, where volume varies linearly with temperature. Densities of the samples were measured by weighting at ambient temperature. Calorimetric analysis was performed after previous annealing.

Enthalpic  $T_g$ 's of PMMA and its composites with CB were evaluated from the heating scans at rate 10 °C/min after previous cooling at 10 °C/min from equilibrium liquid state using instrument software.

*Structural relaxation* was initiated by temperature change of the materials from their equilibrium state above  $T_g$  to temperatures below  $T_g$ , followed by isothermal relaxation at relaxation temperature,  $T_a$ . Annealing temperature, before temperature change, was chosen approximately  $T_g + 20$  °C for 20 min. Two ways of solidification were used; first, temperature ramp of thermostatic bath of rate 0.33 °C/min, and second, manual transfer of the dilatometer from one to another bath (temperature down-jump technique). After an appropriate time of relaxation each dilatometer was heated to record volume temperature dependence. Conditions of announced procedures are summarized in Table I.

*Temperature up-scans* of annealed dilatometers were performed by their heating through the  $T_g$  region by constant rate of heating of 3 °C/min using temperature ramp of thermostatic bath.

Final calorimetric measurements of annealed enthalpic samples were carried out using Perkin-Elmer DSC 1 Pyris analyser. The temperature scans of samples relaxed for time  $t_a$  were performed on DSC at the heating rate of 3 °C/min from 60 °C to 120 °C. Temperature and

heat flows of DSC were calibrated on heating at 10 °C/min using indium standard.

## Results and discussion

In the first part of this work, composites of *a*-PMMA with CB were prepared. In these composites PMMA creates continuous polymer matrix with distributed CB particles. The typical character of CB distribution in polymer matrix is shown in TEM micrographs, Figs. 1,2, demonstrating the view on particles distribution in *a*-PMMA/10%CB composition and *a*-PMMA/20%CB one

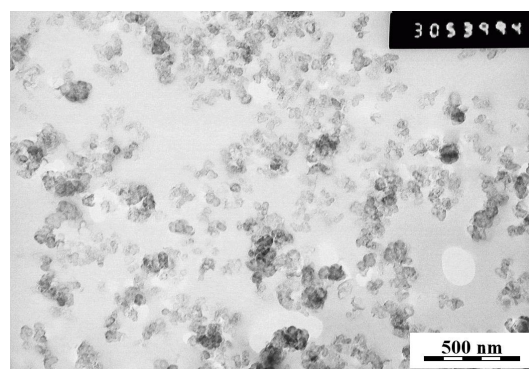


Fig. 1. TEM image of *a*-PMMA/CB 10

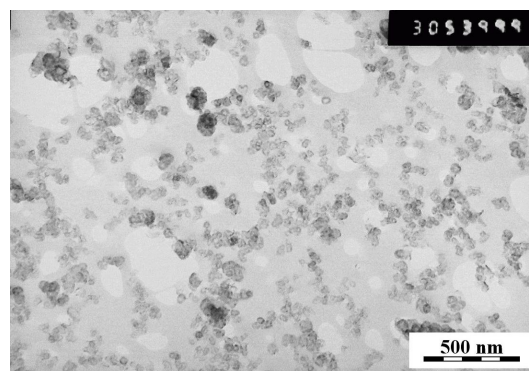


Fig. 2. TEM image of *a*-PMMA/CB 20

Table I  
Experimental conditions of temperature down-jumps

Material	$T_a$ [°C]	Temperature change	Relaxation times [hours]
PMMA	75;81	cooling ; T down-jump	0,14,192,520,1204; 0,22,47,97,282,812
PMMA/10%CB	75	cooling	0,14,192,520,1204
PMMA/20%CB	75	cooling	0,14,192,520,1204

Table II  
Volumetric thermal properties of *a*-PMMA and its compositions with CB

Materials composition	$T_{g,vol}$ [°C]	$\alpha_g$ [K <sup>-1</sup> ]	$\alpha_l$ [K <sup>-1</sup> ]	$\Delta\alpha_p$ [K <sup>-1</sup> ]	Immobilized matrix $x_v$ [%]
<i>a</i> -PMMA	84.3	2.22	5.92	3.85	0
<i>a</i> -PMMA/CB10	85.6	1.93	5.26	3.33	3.5
<i>a</i> -PMMA/CB20	87.2	1.38	4.28	2.97	4.6

respectively. CB particles are fluently distributed through the composite in form of isolated carbon black particles, but also they create agglomerate or CB chains. There was not found any significant difference in particle distribution between both compositions.

The macroscopic thermal properties of *a*-PMMA matrix are changed by CB content, in more details presented in Table II. Glass transition temperature increase by presence of CB content from 84.3 °C for pure *a*-PMMA, 85.6 °C for composite with 10 vol.% of CB, and to 87.2 °C with 20 vol.% of CB composite, measured during cooling by 0.5 °C/min. The error of evaluated glass transition temperatures was calculated to be around ± 0.2 °C. This effect can be explained by different thermal properties of PMMA interface on CB particles. The same influence of CB particles on  $T_g$  of PMMA matrix was also detected by DSC measured by cooling/heating cycle 10 °C/min and evaluating appropriate values of  $T_g$ 's as the midpoint of heat flow-temperature records during sample heating presented also in Table II.

Thermal expansion coefficient above  $T_g$ ,  $\alpha_g$ , and also below  $T_g$ ,  $\alpha_l$ , are diminished by presence of CB. It leads to decrease the value of difference in thermal expansion coefficient in glass transition defined as  $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ . It is caused by smaller value of thermal expansion coefficient of CB comparing to PMMA, where measured macroscopic properties seem to result not only from simple addition of appropriate properties of the component, but also from an immobilization of PMMA molecules on CB surface. This effect is even more pronounced for higher CB content in composition. Further, densities of the samples are modified by the same additive principle. From such thermal data one can calculate amount of immobilized polymer by interface with CB particles using modified

equation, which was presented by ref.<sup>17</sup> for specific heat measurements by analogy with thermal expansion coefficient:

$$x = \left( 1 - \frac{\Delta c_p}{\Delta c_{p0}} - w_f \right) \approx \left( 1 - \frac{\Delta\alpha}{\Delta\alpha_0} - v_f \right) \quad (3)$$

where  $w_f$  and  $v_f$  represent weight and volume proportion of filler in polymer matrix, respectively,  $\Delta c_p$  stands for difference in specific heat and  $\Delta\alpha$  in thermal expansion coefficient between liquid and glass of pure polymer (denoted with subscript 0) and the same quantities representing data for filled polymer without a subscript. Applying a data in Table II one can obtain the amount of immobilized polymer matrix 3.5 and 4.6 vol.% for compositions containing 10 and 20 vol.% of CB, respectively. The corresponding values of  $\Delta c_p$  (Table III) give results 2.2 % and 3.3 wt.% of immobilized polymer for 10 and 20 vol.% of CB in PMMA matrix.

In the next experimental section the dependences of volume on temperature during sample heating was investigated. In this case the materials were heated from temperatures below  $T_g$ , where they are generally in non-equilibrium glassy state, through glass transition region, where they are melted and reach equilibrium liquid state. Typical heating and cooling curves are presented in Fig. 3a for PMMA measured by heating/cooling at rate 1 °C/min. The material was maintained to anneal at 60 °C for 140 hours before heating. Comparing both curves, during sample cooling and heating, one can clearly identify typical hysteresis arising in glass transition region. Here one can observe the typical behavior of glassy substances during heating through  $T_g$ , almost step change in  $v(T)$  dependency<sup>10,12,26–28</sup>. In the first step of heating, the

Table III  
Enthalpic thermal properties of *a*-PMMA and its blends with CB

Materials composition	$T_{g,ent}$ [°C]	$\Delta c_p$ [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Immobilized matrix $x_w$ [%]
<i>a</i> -PMMA	93.7	0.33	0
<i>a</i> -PMMA/CB10	96	0.28	2.2
<i>a</i> -PMMA/CB20	96.4	0.23	3.3

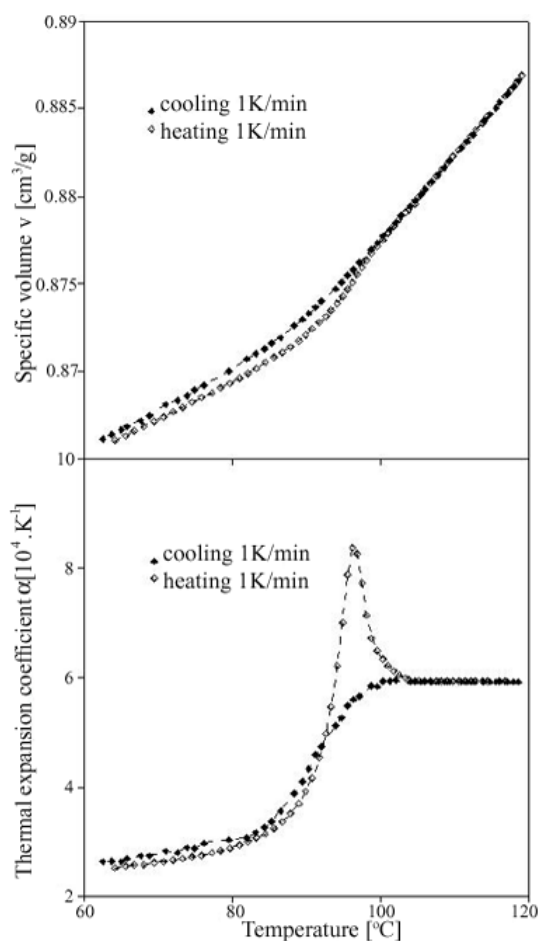


Fig. 3. Isobaric volume (a) and thermal expansion coefficient (b) cooling/heating curves of *a*-PMMA after isothermal annealing at 40 °C for 130 hours

material follows glassy line and continues indeed through  $T_g$  measured by cooling. Then, after sufficient overheating of the material through the extended liquid line, volume change abruptly finds its equilibrium liquid state.

Derivation of  $v(T)$  dependency according to temperature gives course of thermal expansion coefficient on temperature during sample heating, Fig. 3b. One obtains peak in thermal expansion coefficient with significant overshoot through values of expansion coefficient in liquid state. In this case the maximum value of the thermal expansion coefficient,  $\alpha_{\max}$ , which belongs to the inflexion point of volume temperature curve, is found to be  $8.23 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  at temperature  $T_{\max} = 97 \text{ °C}$  comparing to  $\alpha_l = 5.90 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Finally, there was found a significant shift of  $T_g$  values determined by cooling and heating. The  $T_g$  from cooling, usually evaluated as intersection of equilibrium liquid line with asymptotic glassy line, gives the value 84.3 °C for a cooling rate 1 °C/min while from heating at the same rate it reaches the

value 97 °C as an inflexion of volume abrupt, resulting in 13 °C difference. It is necessary note that such a difference between these two  $T_g$ 's results partly from shift of transition zone by sample annealed for 4 months at the room temperature.

Fig. 4 represents example of the DSC measurements. One can observe the results similar to those shown in Fig. 3b, which are typical for the methodology of calorimetric measurements with adequate dependence of a specific heat on temperature in glass transition region during heating<sup>2,13,25</sup>. This experimental tool is usually used for classical DSC calculation of the position of material's  $T_g$  as well as for evaluation of relaxed enthalpy as a enthalpy lost during samples annealing in glassy state by integrating of the area below the peak according temperature, between points where peak overlaps an instrument baseline.

Figs. 5, 6, 7 and 8 (parts a) represent heating of *a*-PMMA and both composites after different time of annealing below  $T_g$  while parts b of the same figures show temperature dependences of thermal expansion coefficients. Figs. 5 and 6 stands for pure *a*-PMMA annealed at 81 and 75 °C, Fig. 7 for composition with 10 vol.% of CB annealed at 75 °C and in Fig. 8 the results obtained for composition with 20 vol.% of CB annealed at 75 °C are demonstrated. Overall, (parts a) characteristic abrupt on volume curves is shifted to higher temperatures together with its increasing by extending annealing time. This effect is manifested also in the case of thermal expansion coefficient with annealing time (parts b).

The tests of pure *a*-PMMA were performed after annealing at two different temperatures, in the first case at 81 °C =  $T_{g,\text{vol}} - 3.3 \text{ °C}$ , and in the second one at 75 °C =  $T_{g,\text{vol}} - 9.3 \text{ °C}$ , for annealing times up to 812 and 1204

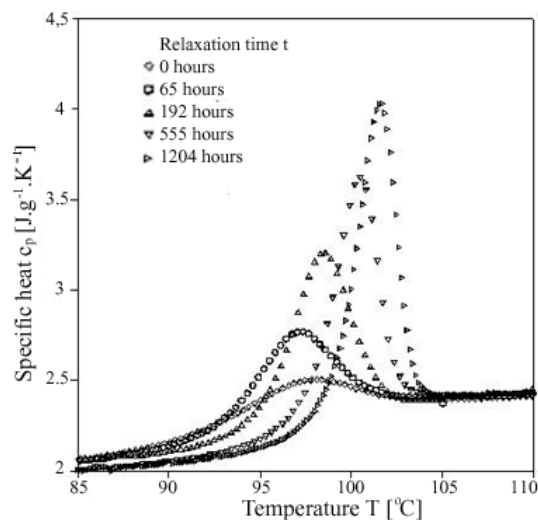


Fig. 4. DSC thermograms measured during heating after aging at 75 °C for various times  $t_a$ , as indicated

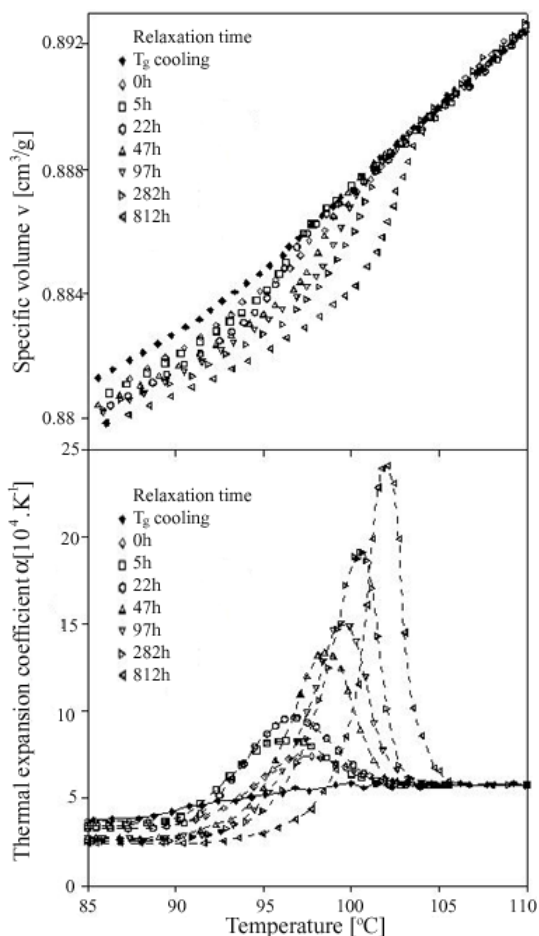


Fig. 5. Isobaric volume (a) and thermal expansion coefficient (b) heating curves of *a*-PMMA after isothermal annealing at 81 °C for various times  $t_a$ , as indicated. Cooling  $T_g$  curve is added for comparison

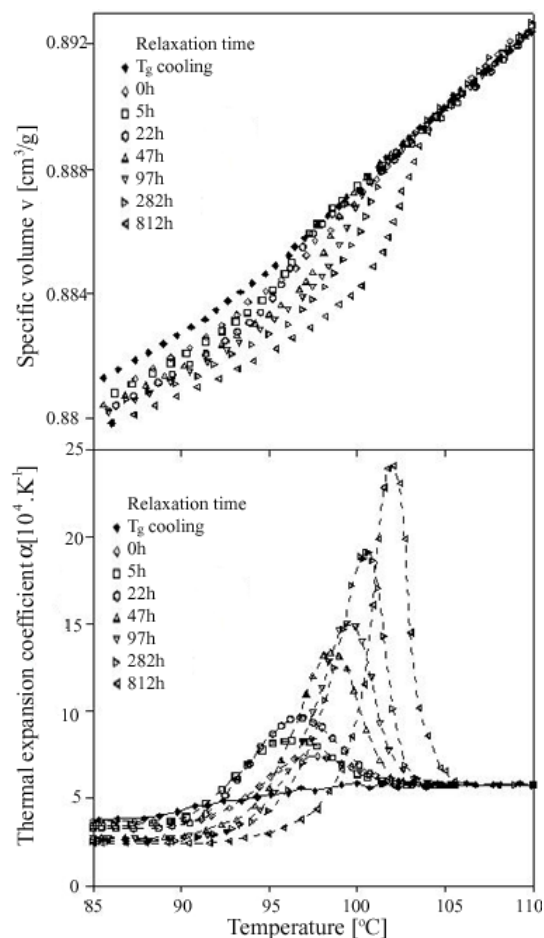


Fig. 6. Isobaric volume (a) and thermal expansion coefficient (b) heating curves of *a*-PMMA after isothermal annealing at 75 °C for various times  $t_a$ , as indicated. Cooling  $T_g$  curve is added for comparison

hours, respectively, see Fig. 5 and Fig. 6 and a slight influence of annealing temperature was observed. It was found that shift of transition zone, measured by characteristic points such as inflection point in  $v$ - $T$  records or as a peak maximum,  $T_{max}$ , in  $\alpha$ - $T$  dependence, are linear in respect to logarithm of annealing time. Shift of the  $T_{max}$  with time of annealing can be quantified as a slope of  $(dT_{max}/d\log t)$  dependency. This parameter gives value of  $(2.61 \pm 0.43)$  °C/decade of annealing time for relaxation at 81 °C, slightly higher value for temperature 75 °C as  $(2.69 \pm 0.28)$  °C/decade of annealing time. For compositions with CB it gives values of  $(2.47 \pm 0.14)$  °C/decade of annealing time for 10 vol.% of CB annealed at 75 °C, and  $(2.02 \pm 0.22)$  °C/decade of annealing time for composition with 20 vol.% of CB annealed at the same temperature. The effect of annealing on the maximum of the thermal expansion can be also quantified,  $(d\alpha_{max}/d\log t)$ , giving values for a PMMA  $(5.97 \pm 0.97) \times 10^{-4}$ /K.decade for 81 °C and  $(5.72 \pm 1.12) \times 10^{-4}$ /K.decade at 75 °C.

This calculation gives of  $(3.96 \pm 0.67) \times 10^{-4}$ /K.decade for composition containing 10 vol.% of CB value and  $(3.06 \pm 1.41) \times 10^{-4}$ /K.decade for 20 vol.% of CB based compound.

Analyzing parts b of Figs. 5 and 6 it was found that thermal expansion coefficient in liquid,  $\alpha_l$ , gives value of  $\alpha_l = 5.85 \times 10^{-4}$  for *a*-PMMA, close to the one from cooling experiment according ASTM standard,  $\alpha_l = 5.92 \times 10^{-4}$  K $^{-1}$ . Calculation of the thermal expansion coefficient in glass,  $\alpha_g$ , gives slightly lower value from heating, approximately  $2.05 \times 10^{-4}$  K $^{-1}$ , than value obtained from cooling experiment,  $2.22 \times 10^{-4}$  K $^{-1}$ . This is caused by original course of volume, which in this region has a slope lower than the measured during cooling. This result in higher difference in  $\alpha_l$  and  $\alpha_g$  in heating scans, one can calculate value of  $\Delta\alpha$  around  $3.80 \times 10^{-4}$  K $^{-1}$  in comparison to  $3.70 \times 10^{-4}$  K $^{-1}$  for cooling experiment. The thermal expansion coefficient was found to be nearly four times higher in the maximum of  $\alpha(T)$  dependency than thermal

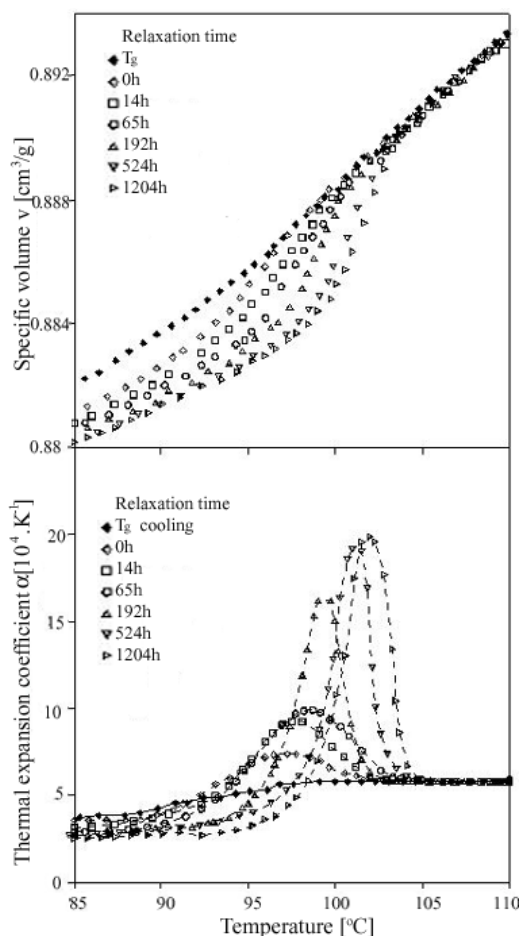


Fig. 7. Isobaric volume (a) and thermal expansion coefficient (b) heating curves of *a*-PMMA with 10 vol.% of CB after isothermal annealing at 75 °C for various times  $t_a$ , as indicated. Cooling  $T_g$  curve is added for comparison

expansion coefficient measured for liquid state; maximum value of  $\alpha(T)$  achieve  $23.29 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  at  $T_{\max} = 105 \text{ °C}$ , calculation of  $\alpha$  coefficient in liquid gives  $\alpha_l = 5.85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Figs. 7 and 8 present data for CB composites annealed at 75 °C, and subsequently reheated above  $T_g$ . The same phenomenological aspects were found also in this case, transition region is more pronounced and shifted to the higher temperature by relaxation. Values of  $\alpha_l$  for both CB compositions are the same as those from cooling:  $\alpha_l = 5.23 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 10 % and  $\alpha_l = 4.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 20 % of CB in PMMA. The difference of thermal expansion coefficients in liquid and glass is also higher when calculated from heating  $\Delta\alpha = 2.02 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 10 % and  $\Delta\alpha = 1.73 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 20 vol.% of CB than from cooling  $\Delta\alpha = 1.73 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 10 % and  $\Delta\alpha = 1.58 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  for 20 vol.% of CB.

The peaks in  $\alpha(T)$  dependencies in Figs. 5, 6, 7 and 8 were integrated according to Eq. (2) and calculated relaxed volumes are presented in Fig. 9. As can be seen, relaxed volume increases linearly with logarithm of time. The

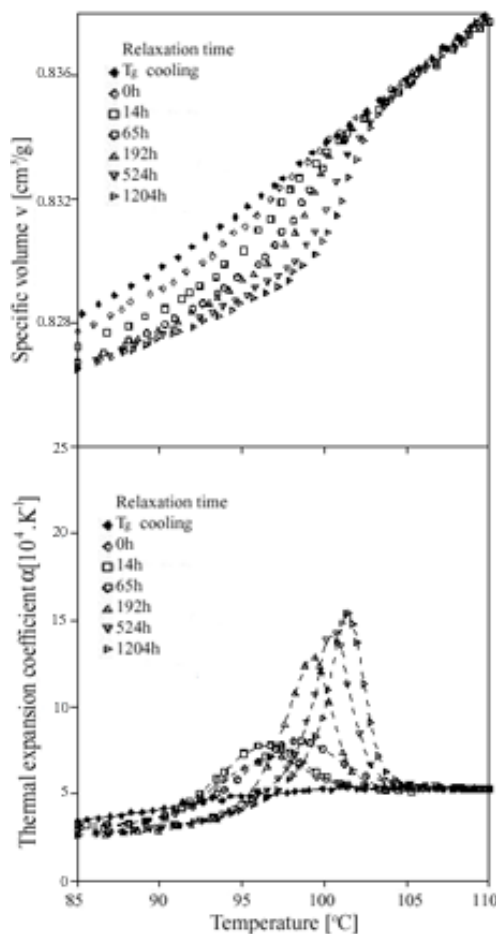


Fig. 8. Isobaric volume (a) and thermal expansion coefficient (b) heating curves of *a*-PMMA with 20 vol.% of CB after isothermal annealing at 75 °C for various times  $t_a$ , as indicated. Cooling  $T_g$  curve is added for comparison

isothermal relaxation curves at 81 °C and 75 °C are also shown in Fig. 9 for comparison, exhibiting very similar courses.

Another way of comparison measured and calculated relaxed volumes is volume relaxation rate,  $\beta_v$ , which is also capable to compare relaxation kinetics in various types of relaxed materials at temperatures well below  $T_g$ , following temperature down-jumps. This variable is defined as slope of the contraction isotherms in the region, where the specific volume varies linearly with the logarithm of aging time<sup>2,3,18</sup>, expressed by the following equation:

$$\beta_v \cong -\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{d \log t_a} \right)_{\text{inf}} \quad (4)$$

where  $t_a$  represents relaxation time.

The calculation of  $\beta_v$  using Eq. (4) gives value of  $4.72 \pm 0.66 \times 10^{-4}$  for the volume relaxation curve calculated



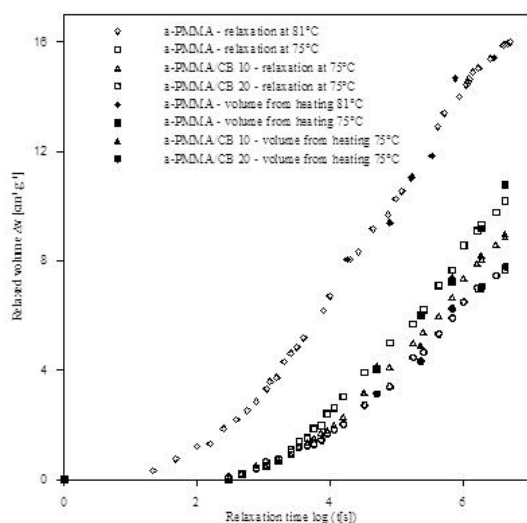


Fig. 9. Isothermal relaxation curves at 81 °C for *a*-PMMA and 75 °C for *a*-PMMA and its blends with CB and its comparison with calculated relaxed volume at appropriate temperatures

from heating experiment after relaxation at 81 °C, exhibiting a good agreement with the  $4.44 \pm 0.10 \times 10^{-4}$  value evaluated from the isothermal measurement. Similar result can be obtained also for relaxation measurement in PMMA at 75 °C, where one can find  $\beta_v = 4.10 \pm 0.42 \times 10^{-4}$  from relaxed volume calculated from heating experiment, and  $4.27 \pm 0.25 \times 10^{-4}$  for isothermal relaxation. All these values are close to those reported for *a*-PMMA in literature:  $4.3 \times 10^{-4}$  (ref.<sup>29</sup>),  $4.2 \times 10^{-4}$  (ref.<sup>30</sup>),  $4.6 \times 10^{-4}$  (ref.<sup>31</sup>) and  $3.7 \times 10^{-4}$  (ref.<sup>32</sup>).

Presence of CB in PMMA lowered volume relaxation rate; PMMA/CB system containing 10 vol.% of CB achieves value  $3.37 \pm 0.71 \times 10^{-4}$  in case of relaxed volume calculated from heating experiment, and isothermal relaxation measurements for the same material shows  $3.68 \pm 0.23 \times 10^{-4}$ . Addition of 20 vol.% of CB to PMMA matrix results in higher decrease of both values of  $\beta_v$ ,  $3.30 \pm 0.42 \times 10^{-4}$  for heating experiment and  $3.21 \pm 0.21 \times 10^{-4}$  for isothermal relaxation.

Analysis of isothermal volume relaxation curves (Fig. 9) and volume relaxation rate (Eq. 4) of PMMA/CB composites, and its comparison with results obtained for pure polymer, revealed the same effect; reduction of relaxed volume and relaxation rate, caused not only by the simple addition of appropriate properties of both components, but also by immobilization of PMMA molecules. This might be simply revealed by recalculation of relaxation response to the pure *a*-PMMA; by its increase by 10 and 20 % one may get the amount of immobilized layer  $3.7 \pm 1.1$  % in blend with 10 vol.% of CB and  $5.0 \pm 1.2$  in 20 vol.% of CB in PMMA.

## Conclusion

The isobaric changes of volume and volume thermal expansion coefficient during heating, after previous annealing bellow  $T_g$ , have been investigated. It has been shown, that peaks in temperature dependence of thermal expansion coefficient are analogous to those of specific heat and integration of these peaks allows to evaluate relaxed volume. Volume relaxation curve evaluated from heating has been found to be equivalent to isothermal relaxation measurement, although it brings higher scatter of results.

Presence of carbon black particles in PMMA results in changes in thermal properties, such as increase in  $T_g$ , smaller  $\Delta c_p$  and  $\Delta\alpha$ . From the point of view of volume relaxation, filler particles cause reduction of relaxation response and relaxation rate. This finding points to the presence of amorphous phase with modified properties by proximity of filler as immobilized polymer layer on their interface.

*This contribution was written with the support of the 'Operational Program Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the project 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the 'Research and Development for Innovations' Operational Programme co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, within the project entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111)*

*The authors acknowledge the Fund of Institute of Hydrodynamics AV0Z20600510 for the support also.*

## REFERENCES

1. Struik L.C.E.: *Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam 1978.
2. Hutchinson J. M.: *Prog. Polym. Sci.* 20, 703 (1995).
3. Haward R. N., Young R. J.: *The physics of glassy polymers*, second edition, Chapman and Hall, London 1997.
4. McKinney P. V., Foltz C. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 1189 (1967).
5. Ali M. S., Sheldon R. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 2619 (1970).
6. Miller G. W.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 13, 1831 (1975).
7. Kovacs A. J., Hutchinson J. M.: *J. Polym. Sci.* 17, 2031 (1979).
8. Kovacs A. J., Aklonis J. J., Hutchinson J. M., Ramos A. R.: *J. Polym. Sci., B. Polym. Phys.* 34, 15, 2467 (1996).
9. Hodge I. M.: *J. Non-Cryst. Solids* 169, 211 (1994).
10. Pyne A., Surana R., Suryanarayanan R.: *Thermochim. Acta* 433, 173 (2005).

11. Pyne A., Surana R., Suryanarayanan R.: *Thermochim. Acta* 405, 225 (2003).
12. Hutchinson J. M., Kovacs A. J.: *J. Polym. Sci.* 14, 1575 (1976).
13. Vernel J., Rychwalski R. W., Pelíšek V., Sába P., Schmidt M., Maurer F. H. J.: *Thermochim. Acta* 342, 115 (1999).
14. Grest G. S., Cohen M. H.: *Phys. Rev.* 21, 8, 4113 (1980).
15. Loudin D., Colonna P., Brownsey G. J., Noel T. R., Ring S. G.: *Carbohydrate Res.* 337, 827 (2002).
16. Lipatov Y. S., Privalko V. P.: *Polym. Sci. U.S.S.R.* 14, 7, 1843 (1972).
17. Privalko V. P., Lipatov Y. S., Kercha Y. Y., Mozhukhina L. V.: *Polym. Sci. U.S.S.R.* 13, 1, 119 (1971).
18. Lipatov Y. S.: *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 22, 101(1977).
19. Solomko V. P., Pas'ko S. P.: *Polym. Sci. U.S.S.R.* 12, 3, 769 (1970).
20. Privalko V. P., Titov G. V.: *Polym. Sci. USSR* 21, 380 (1979).
21. Privalko P., Besklubenko Y. D., Demchenko S. S., Titov G. V.: *Polym. Sci. U.S.S.R.* 23, 1, 130 (1981).
22. Lipatov Y. S., Babich V. F., Rosovizky V. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 1787(1976).
23. Privalko V. P., Demchenko S. S., Besklubenko Y. D., Lipatov Y. S.: *Polym. Sci. U.S.S.R.* 19, 8, 2016 (1977).
24. Rivalco V. P., Demchenko S. S., Lipatov Y. S.: *Macromolecules* 19, 901 (1986).
25. D'Amore A., Caprino G., Nicolais L., Marino G.: *Compos. Sci. Technol.* 59, 1993 (1999).
26. Gaskell P. H.: *Structure of non-crystalline materials*, Taylor&Francis, London 1977.
27. Schermeyer D., Neuhauser H.: *Mater. Sci. Eng., A* 226-228, 846 (1997).
28. Wei B. C., Yu G. S., Löser W., Xia L., Roth S., Wang W. H., Eckert J.: *Mater. Sci. Eng.* 375-377, 1161 (2004).
29. Slobodian P., Lengálová A., Sába P.: *Polym. J.* 36, 3, 176 (2004).
30. Greiner R., Schwarzl F. R.: *Rheol. Acta* 23, 378 (1984).
31. Hutchinson J. M., Bucknall C. B.: *Polym. Eng. Sci.* 20, 1973 (1980).
32. Struik L. C. E.: *Polymer* 28, 1869 (1987).

## EFFECT OF AGING TIME ON A GLASS TRANSITION OF AMORPHOUS POLYMERS AT HEATING

JIŘÍ HADAC<sup>a</sup>, PAVEL RIHA<sup>b</sup>, PETR SLOBODIAN<sup>c</sup>, PETR SAHA<sup>c</sup>, and JOSEF KUBÁT<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin, <sup>b</sup> Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, 166 12 Prague, <sup>c</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin, Czech Republic, <sup>d</sup> Chalmers University of Technology, Polymeric Materials and Composites, 412 96 Gothenburg, Sweden, <sup>e</sup> Polymer Centre, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlin, Czech Republic  
slobodian@ft.utb.cz

---

Keywords: Physical aging, glass transition, PMMA, relaxation function

---

### Abstract

The relaxation and consolidation processes accompanying the glass transition are linked in this paper with an induction mechanism introducing a cooperative character of relaxation into those processes. The induction mechanism supplements the proposition underlying the internal energy material clock used in a recently developed thermodynamically consistent non-linear viscoelastic theory modeling thermal and mechanical behavior of amorphous polymers in the glass transition range<sup>1,2</sup>. The mechanism is introduced into the constitutive theory framework where it replaces the stretched exponential relaxation functions. The proposed modification is used to describe the dilatometric behavior of PMMA during heating from the glassy state after varying aging times. The modified theoretical approach is found to produce a fairly good description of the peaks in thermal expansivity, both with regard to their intensity and position along the temperature axis. The length of the aging period in the glassy state is found to affect the material time scale while the relaxation functions are unchanged.

### Introduction

During cooling below the glass transition region amorphous polymers undergo complex time-dependent changes of volume, enthalpy and stress reaching a glassy non-equilibrium state. Owing to this complexity, the glass

transition is difficult to deal both experimentally and theoretically. The investigation is thus mostly limited to independent tests specifying, e.g., the stress response to strain, the volume change with temperature, etc. Recently a thermodynamically consistent non-linear viscoelastic formalism has been proposed to describe the behavior of amorphous polymers in terms of parameters determined in such independent tests<sup>1,2</sup>. According to this theory the nonlinearities associated with the glass transition are not a result of using of nonlinear parameters, but rather they are a consequence of the developed thermodynamic constitutive framework. The transition employs a material clock based upon the potential energy and the stretched exponential representation of relaxation functions.

In contrast to the initial equilibrium of a rubbery polymer, the non-equilibrium glassy state is associated with time dependent processes known as physical aging. Basically, aging is the approach to equilibrium of a disturbed system accompanied by changes in thermodynamic, mechanical and other physical properties. Changes in volume, enthalpy and the time dependent response to mechanical stresses at different stages of the aging process are important for all users of polymeric materials. The time dependence of the glass transition appears to provide a natural link to aging processes, a circumstance often reflected in the models used to describe such phenomena. A natural consequence of this is a pronounced dependence of the melting process (solid to liquid transition) on the degree of structural consolidation reached during the aging process.

During aging following a simple cooling or quenching step the volume of the sample decreases in a monotonic fashion, reflecting the change in molecular mobility due to closer molecular packing<sup>3</sup>. Dilatometric measurements thus appear to represent a suitable tool to follow the extent of the consolidation process. In the present paper we use this method to study the glass-liquid transition in atactic poly(methyl methacrylate), *a*-PMMA, during constant rate heating of glassy samples aged for various periods of time. The influence of aging is reflected in the intensity and position along the temperature axis (*t*-axis) of the peaks in thermal expansivity appearing at glass transition. For quantifying the melting process, the thermodynamic formalism proposed in ref.<sup>1,2</sup> is used. The stretched exponential function applied in ref.<sup>1,2</sup> in connection with the material clock mechanism is in our calculations replaced by a relaxation function based on a simple cooperative mechanism<sup>4-6</sup>.

## Thermodynamic formalism

### Nonlinear viscoelastic model

The set of thermodynamic constitutive equations, which has been proposed recently to capture the wide range of behavior observed in amorphous polymers, are determined from the Helmholtz free energy using the rational mechanics and the material time scale<sup>1,2</sup>. The Helmholtz free energy is approximated by a Fréchet expansion in the temperature and strain histories about the equilibrated state at the current temperature and strain. The resulting Piola-Kirchhoff stress is given by

$$(1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_H &= \mathbf{S}_{H_\infty} + \rho_{ref} \psi_1 \int_0^t ds f_1(t^* - s^*, 0) \frac{d\mathbf{I}_H}{ds}(s) \mathbf{I} \\ &+ 2\rho_{ref} \psi_2(T) \int_0^t ds f_2(t^* - s^*, 0) \frac{d\mathbf{H}}{ds} + \rho_{ref} \psi_3(T, I_H) \int_0^t ds f_3(t^* - s^*, 0) \frac{dT}{ds}(s) \mathbf{I} \\ &+ \rho_{ref} \left( \frac{\partial \psi_3}{\partial I_H} \right)_T \int_0^t ds \int_0^t du f_4(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{d\mathbf{I}_H}{ds}(s) \frac{dT}{du}(u) \mathbf{I} \end{aligned}$$

where

The specific total entropy is given by

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_\infty - \psi_3(T, I_H) \int_0^t ds f_3(t^* - s^*, 0) \frac{dI_H}{ds}(s) - \psi_4(T) \int_0^t ds f_4(t^* - s^*, 0) \frac{dT}{ds} \\ &- \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref} \int_0^t ds \int_0^t du f_2(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{d\mathbf{H}}{ds} : \frac{d\mathbf{H}}{du} \\ &- \left( \frac{\partial \psi_3}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref} \int_0^t ds \int_0^t du f_3(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{dI_H}{ds}(s) \frac{dT}{du}(u) \\ &- \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \psi_4}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref} \int_0^t ds \int_0^t du f_4(t^* - s^*, t^* - u^*) \frac{dT}{ds}(s) \frac{dT}{du}(u) \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$\eta_\infty = \eta_\infty^{ref} - \psi_{IT} I_H - \frac{1}{2} \psi_{ITT} I_H^2 - \psi_{ITT} \Delta T I_H - \psi_{TT} \Delta T$$

The details of the constitutive theory as well as all symbols are introduced in the cited papers. The basic features of the above constitutive equations represent the Hencky strain measure  $\mathbf{H}$ ,  $I_H$  the first invariant of  $\mathbf{H}$ , the material time  $t^*$  and the prefactors  $\psi_k$  ( $k=1,2,3,4$ ). The Taylor series coefficients of the equilibrated stress  $\mathbf{S}_{H_\infty}$  and entropy  $\eta_\infty$  as well as the prefactors  $\psi_k$  define a relationship to the glassy bulk modulus  $K_g^{ref}$ , the equilibrium bulk modulus  $K_\infty^{ref}$ , the glassy shear modulus  $G_g^{ref}$ , the

equilibrium shear modulus  $G_\infty^{ref}$ , the glassy coefficient of thermal expansion (CTE)  $\alpha_g^{ref}$ , the equilibrium CTE  $\alpha_\infty^{ref}$ , the glassy heat capacity  $C_{p_g}^{ref}$  and the equilibrium heat capacity  $C_{p_\infty}^{ref}$  at the reference temperature  $T_{ref}$  and temperature change  $\Delta T = T - T_{ref}$  (ref.<sup>2</sup>). The Taylor series coefficients used in the calculations are,

$$\begin{aligned} \psi_{II} &= \left( K_\infty^{ref} - 2G_\infty^{ref}/3 \right) / \rho_{ref} \quad \psi_{IT} = -K_\infty^{ref} \alpha_\infty^{ref} / \rho_{ref} \\ \psi_{TT} &= -C_{p_\infty}^{ref} / T_{ref} + K_\infty^{ref} (\alpha_\infty^{ref})^2 / \rho_{ref} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\psi_{ITT} = \left( 1 / \rho_{ref} \right) (\partial K_\infty / \partial T)_p$$

$$\psi_{ITT} = - \left( K_\infty^{ref} / \rho_{ref} \right) (\partial \alpha_\infty / \partial T)_p - \left( 2\alpha_\infty^{ref} / \rho_{ref} \right) (\partial K_\infty / \partial T)_p$$

The used prefactors are given by,

$$\psi_1 = \psi_1^{ref} = \frac{1}{\rho_{ref}} \left[ \left( K_g^{ref} - \frac{2}{3} G_g^{ref} \right) - \left( K_\infty^{ref} - \frac{2}{3} G_\infty^{ref} \right) \right] \quad (4)$$

$$\psi_2 = \psi_2^{ref} + \left( \frac{\partial \psi_2}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref}, \text{ where} \quad (5)$$

$$\psi_3(T) = \psi_3^{ref} + \left( \frac{\partial \psi_3}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref} \Delta T + \left( \frac{\partial \psi_3}{\partial I_H} \right)_T^{ref} I_H, \text{ where} \quad (6)$$

$$\psi_3^{ref} = - \left( K_g^{ref} \alpha_g^{ref} - K_\infty^{ref} \alpha_\infty^{ref} \right) / \rho_{ref}$$

$$\left( \frac{\partial \psi_3}{\partial I_H} \right)_T^{ref} = \left[ \left( \frac{\partial K_g}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial K_\infty}{\partial T} \right)_p \right] / \rho_{ref}$$

$$\left( \frac{\partial \psi_3}{\partial T} \right)_{I_H}^{ref} = \left[ K_\infty^{ref} \left( \frac{\partial \alpha_\infty}{\partial T} \right)_p - K_g^{ref} \left( \frac{\partial \alpha_g}{\partial T} \right)_p \right] / \rho_{ref}$$

$$\psi_4(T) = \psi_4^{ref}, \text{ where} \quad (7)$$

$$\psi_4^{ref} = - \left( C_{p_g}^{ref} - C_{p_\infty}^{ref} \right) / T_{ref} - \left( K_g^{ref} \alpha_g^{ref 2} - K_\infty^{ref} \alpha_\infty^{ref 2} \right) / \rho_{ref}$$

The normalized relaxation functions  $f_k(t^* - s^*, t^* - u^*)$  ( $k=1,2,3,4$ ) depend upon two backward looking material times and decay from one in the unrelaxed state at  $(t^* - s^*) = (t^* - u^*) = 0$  to zero in the fully relaxed state when either argument goes to infinity. After the separation of the dependence on two material times, the relaxation functions are represented by a stretched exponential (Kohlrausch-Watt-Williams, KWW) function

$$f_k(t^* - s^*) = \exp \left[ - \left( \frac{t^* - s^*}{\tau_k} \right)^{\beta_k} \right] \quad (8)$$

where  $\tau_k$  denotes the relaxation time and  $\beta_k$  the stretched exponential.

#### The material time

The introduction of the material time  $t^*$  into the rational mechanics framework postulates that the polymers in the course of phase transition relax on this scale. Contrary to the normal laboratory time, the material time scale incorporates the effect of temperature and density on the rate of polymer transition. The material time is defined as  $t^* = \int_0^t dx/a(x)$ ,

where the viscoelastic shift factor  $a$  acts to compress or expand the apparent timescale as compared to the actual time interval measured in the reference state<sup>2</sup>. The factor for the equilibrated system reduces to a form similar to the WLF equation and is less than its equilibrium value as the temperature decreases below  $T_g$ .

The shift factor is expressed by means of the potential energy that is used to define the configurational energy  $U_c$ ,  $\log a = C_1(U_c^{\text{ref}}/U_c - 1)$ . The definition is associated with the physical picture that the relaxation rates slow due to an increase in the number of monomers in the smallest cooperative region required to produce a transition<sup>2</sup>. Thus as the configurational energy decreases, the number of monomers involved in the transition increases. At low temperature where the configurational energy is small, an extremely large cooperative motion of many monomers is required.

The above relaxation mechanism is associated by way of the material time with the relaxation functions (Eq. (8)). Those functions themselves reflect a kind of inner units cooperativity. The distribution of relaxation times,  $\tau$ , describing various types of time-dependent behavior of solids or semi-solids are known to cover range of several decades of logarithmic scale. Cooperative effects are usually assumed to play a key role in this context. The stretched exponential (KWW) functions are frequently used to describe the observed time variation. Nevertheless, such a description is basically a formal approach, since the connection between the exponent of this function  $\beta$ , defining the extent of stretching along the log  $t$ -axis, and the cooperativity of the underlying elementary processes has not been clarified.

#### The cooperative mechanism

The distributions of relaxation time relaxation times,  $\tau$ , describing various types of time-dependent behavior of solids or semisolids are known to cover a range of several decades of logarithmic time. Cooperative effects are usually assumed to play a key role in this context. The KWW (stretched exponential) function is frequently used to describe the observed time variation. Such a description is basically a formal approach, since the connection between the exponent of this function, defining the extent

of stretching along the log  $t$ -axis, and the cooperativity of the underlying elementary processes has not been clarified.

In the present paper we make an attempt to replace the KWW function in the normalized relaxation functions in Eqs. (1) and (2) by an expression formally representing the time domain equivalent of a Bose-Einstein (B-E) distribution. This expression, to be used for  $f_k(t,0) = \dot{n}_k(t,0) = dn_k(t,0)/dt$ ,  $k=1,2,3,4$ , reads as follows

$$\dot{n}_k = \frac{\lambda_k}{b_k} \frac{1}{(1 + \lambda_k/b_k) \exp(\lambda_k t) - 1}, \quad (9)$$

where  $\lambda_k$  denotes the rate of the relaxation,  $\lambda_k = 1/\tau_k$ , and  $b_k$  is related to the degree of cooperativity of the elementary events. In contrast to the KWW function, which stretches the  $\tau$  spectrum to both sides of the  $\tau$  - value entering the exponential, Eq. (9) yields a spectrum extending towards times shorter than  $\tau = 1/\lambda$ . This is a consequence of the mechanism underlying B-E statistics, implying that apart from single elementary transitions, involving only one relaxing unit, also double, triple, etc. transitions can take place, leading to correspondingly shortened  $\tau$  values. For double transitions the relaxation time is  $\tau/2$ , for triple  $\tau/3$ , etc. Eq. (9) thus leads to a discrete  $\tau$  - spectrum with a limiting  $\tau_{\text{max}}$  value related to the parameter  $b$  in this equation. To a high degree of approximation, such a discrete  $\tau$  - distribution is equivalent to a box-type spectrum of  $\tau$  as used in describing various viscoelastic responses.

Eq. (9) is the integral of the following relation

$$\frac{d\dot{n}_k}{dt} = -\lambda_k \dot{n}_k \left( 1 + \frac{b_k}{\lambda_k} \dot{n}_k \right), \quad (10)$$

where the parenthesis contains the enhancement factor appearing in the same way in a B-E energy distribution. The notion that a similar mechanism can be applied to the time evolution of a system of discrete relaxing units may need some comments. It may suffice here to note that the basic idea behind statistical distributions of B-E or Fermi-Dirac (F-D) is of a rather general type and not limited to phenomena involving quantum mechanics. For instance, when analyzing sorption phenomena the exclusion principle of F-D statistics appears to be a useful tool taking into account the effect of occupational sorption sites<sup>7</sup>. In contrast to this there appears to be no attempts to exploit the equally plausible inclusion mechanism of B-E statistics in modeling time dependent phenomena in solids, where independent processes are unlikely to occur and where such a mechanism seems to offer an appropriate statistical picture of the cooperative motion of the relaxing units about which there is a general agreement. Considering the limitations imposed on the motion of these units by the free volume, it certainly is not unreasonable to assume that a successful activation of a unit leads not only to single transition, but facilitates

simultaneous transitions of other units in its vicinity. This is a basic idea behind Eq. (10) leading in a natural way to the formation of multiple elementary transitions (relaxational clusters regions). The size distribution of the clusters emerging from Eqs. (9) and (10) has been calculated in ref.<sup>8</sup>, where it has been shown that simple transitions are still the most numerous ones, and that the frequency of larger clusters decreases as  $1/\text{size}$ . If  $n$  denotes the total number of units in a relaxing system, then the relaxation rate expressed in terms of the decreasing number of clusters,  $\dot{m}$ , is simply  $\dot{m} = -\lambda n$ , implying that the total number of relaxing units,  $n$ , is partitioned among a smaller number of successful activations. From ref.<sup>8</sup> further follows the expected result that the clustering tendency decreases with time.

A stochastic treatment of the evolution of a macroscopic ensemble in terms of the master equation accounting for the B-E enhancement has been presented in ref.<sup>5</sup>.

For stress relaxations in solids, including both polymers and metals, the relation  $bn_0 \approx 10$  was found ( $b$  determined from the inflexion slope of the stress-log time plots,  $n_0$  the initial effective stress). This corresponds to an average cluster size taken over the entire process of 6, that is  $m_0/n_0 \approx 6$ . By translating this into the formalism of the stretched exponential one obtains  $\beta \approx 0.27$  ( $= e/10$ ) as the value of the stretching exponent.

Introducing  $dn/dn = \dot{n}/n$  into Eq. (10), the integration gives

$$\dot{n} = \frac{\lambda}{b} [\exp(bn) - 1], \quad (11)$$

where  $n$  denotes the number of unrelaxed units at a given time, relaxing one by one or in clusters of varying size. This is largely equivalent to the expressions obtained for thermally activated processes where the activation energy is assumed to depend in a linear manner on the relaxing quantity.

With regard to the expectancy of clusters of differential size a similarity can also be found with the approach of Adam and Gibbs<sup>9</sup> starting from the assumption that the rate  $R$  depends on the size  $z$  as

$$R \sim \exp(-z\Delta\mu/kT), \quad (12)$$

where  $\Delta\mu$  is the energy barrier and  $z$  denotes the number of units in a “cooperatively rearranging region”.

## Experimental

The polymer used is Poly(methyl methacrylate), *a*-PMMA, Plexiglas 6N, Rohm GmbH, density  $\rho = 1190 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1.97$ . The polymer contains 6 mol.% of methyl acrylate distributed at random as determined by <sup>13</sup>C NMR (ref.<sup>10</sup>).

The dilatometric measurements were done with help of Mercury-in-Glass Dilatometry (MIG) constructed according to ASTM Standard D 864-52. The PMMA specimen was prepared by compression molding and grinded to form of bar with the cross-section approximately 6x6 mm. The volume of the specimen was 3.24 cm<sup>3</sup>. Before inserting of specimen into dilatometer the specimen was annealed in the furnace at temperature close above  $T_g$  to erase internal stress build up during preparation procedure. Then it was inserted into the dilatometer, dilatometer was sealed and filled with filtrated high purity (> 99.999 %) mercury under vacuum of about 2 Pa. During filing procedure temperature of the specimen was kept close above its  $T_g$ . The accuracy of volume change measurement by this method in respect to the amount of PMMA, mercury and dilatometer capillary bore achieve value of about  $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . The temperature programs were done with help of precision thermostatic baths (HUBER CC-130A Visco 3, and GRAND W14, Grand Instrument, Shepreth, UK). The bath was filled with silicon oil where the dilatometer was immersed into. The temperature fluctuations of the bath reported by the manufacturer are  $\pm 0.004 \text{ }^\circ\text{C}$ . Experiments like temperature scans and isothermal annealing were done. Cooling rates was selected to be  $0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  and heating rates  $3.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Erasing of thermal histories of the PMMA was done by isothermal annealing at temperature well above  $T_g$  till equilibrium. Temperature up-scans were performed after cooling from equilibrium state above  $T_g$  to temperature  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  where PMMA was allowed to isothermally relaxed for different period of time, that is, 0 and 14 hours.

The calorimetric measurements were carried out using Perkin-Elmer DSC 1 Pyris analyzer. Temperature and heat flow were calibrated using indium standard. The value of specific heat was calibrated on sapphire standard. Temperature program, cooling and isothermal stages, of PMMA were done in the thermostatic bath together with dilatometer so at the same thermal conditions. For this case a set of specimens for DSC was prepared, each sample of the mass of cca 6 mg. The samples were covered in aluminum foil and placed into thermostatic bath in a strainer. Final calorimetric temperature up-scans of annealed samples were performed in DSC apparatus again as in volumetric measurements by rate  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The values of bulk modulus were extracted from cooling volume-temperature isobars recorded at 20–120 MPa using piston-die type of  $pVT$  instrument (PVT 100 analyzer, SWO Polymertechnik GmbH, Krefeld, Germany) extrapolated on atmospheric pressure. The temperature range was from  $150$  to  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , the isobaric cooling rate  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Results

The effect of the physical aging time on the physical properties of PMMA represented here by CTE in the

course of the isobaric heating at the rate 3 °C/min and zero-pressure is shown in Fig. 1. The symbols denote the computed values from the corresponding temperature dependence of the specific volume and the solid lines only connect them. The aging time increases a diverseness of CTE manifested by characteristic peaks corresponding presumably to conformation changes of polymer chains.

The evaluated values of glassy CTE  $\alpha_g$  and equilibrium CTE  $\alpha_\infty$  (Table I) are in good agreement with values published in literature. Greiner and Schwarzl<sup>11</sup> found for PMMA at cooling experiments with different cooling rates ranging between 2.0–0.05 °C/min, the equilibrium CTE,  $\alpha_\infty = 5.76 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  and the rate dependent glassy CTE values below  $T_g$ ,  $\alpha_g = 2.46\text{--}2.35 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . The published CTE values for the identical type of PMMA as used in the present work are,  $\alpha_g = 2.17 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty = 6.14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (ref.<sup>12</sup>) and  $\alpha_g = 2.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty = 6.07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (ref.<sup>13</sup>). Finally, CTE values for glassy PMMA at  $T < T_g$  were found in the range  $2.25\text{--}2.72 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  and the equilibrium CTE at  $T > T_g$  in the range  $5.60\text{--}5.80 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (ref.<sup>14</sup>).

Isobaric variation of volume during heating of the sample and its consequent conversion into the temperature dependence of CTE are very rarely presented in literature and only some works done by Hutchinson et al. can be found<sup>15–17</sup>. These mainly theoretical papers present results of the heating scan of annealed PS sample at 80 °C for 256 hours and the heating rate  $\approx 1 \text{ °C/min}$  which shows an abrupt volume increase in the glass transition region. The evaluated CTE peak value was about 3.4 times higher than equilibrium CTE value measured at temperatures well above  $T_g$ .

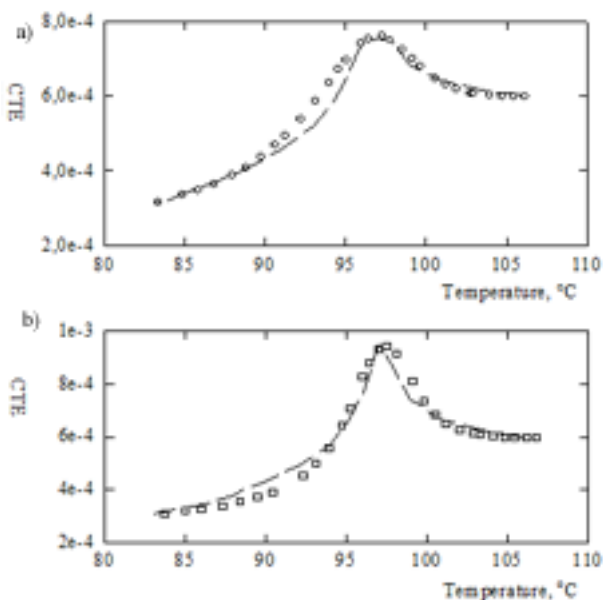


Fig. 1. The comparison of the experimental CTE values (symbols) and the calculated predictions (dashed lines) using Eqs.(1)–(7), (13) and (14). a/ no aging time prior to heating, b/ the aging time 14 hrs

The Table I summarizes the measured physical properties and the model parameters in Eqs. (1) and (2) used to predict CTE. The reference temperatures  $T_{\text{ref}}$  are chosen to correspond to the CTE peak temperatures of corresponding samples aging for different times. That choice is made to find the optimal representation of CTE data. Consequently, the glassy values and parameters are identified for each scan corresponding to the aging time history.

The computation is done with *Mathematica* Version 4. The iterative solution of Eq. (1) when setting the stress to zero follows the same procedure as used in ref.<sup>2</sup> with an exception that the relaxation functions are not represented by the KWW functions (8). Instead of that there is used the function emerging from the cooperative model of relaxation discussed in section *The cooperative mechanism* (Eq. (9))

$$f_k(t^* - s^*) = \frac{\lambda_k}{b_k} \frac{1}{(1 + \lambda_k/b_k) \exp[\lambda_k(t^* - s^*)] - 1}, \quad (13)$$

for  $k = 1, 2, 3, 4$  where  $b_k$  and  $\lambda_k$  are positive constants and

$$t^* - s^* = \int_s^t \frac{dx}{a(x)} \quad \text{and} \quad \log a = C_1 \left( \frac{U_c^{\text{ref}}}{U_c} - 1 \right) \quad (14)$$

where  $C_1$ ,  $U_c^{\text{ref}}$  denotes the first and second WLF coefficient, respectively, and  $U_c$  the configurational energy  $U_c = U_{\infty p} + (\psi - \psi_\infty) + T(\eta - \eta_\infty)$  (ref.<sup>1,2</sup>). The double integral terms associated with the Helmholtz free energy  $\psi$  contribution to  $U_c$  are negligible for isobaric tests<sup>1</sup>. Thus in our case  $U_c$  very nearly equals to the configurational entropy  $U_c \approx U_{\infty \text{pot}} + T(\eta - \eta_\infty)$ . The “glassy” limit for the configurational energy  $U_{\infty \text{pot}}$  (Eq. 66 in ref.<sup>1</sup>) is used in computation.

The results of iterative evaluation of CTE are presented in Fig. 1 together with the experimental data. The relaxation parameters which were optimized in order to provide the best data representation are listed in Table I. The reference state temperature  $T_{\text{ref}}$  is above the glass transition temperature  $T_g$ . Its chosen value is close to the CTE peak temperature.

## Conclusion

The purpose of this paper is to examine the effect of the aging time on the glass transition. The polymer consolidation proceeds for various lengths of time before the heating. For quantifying the transition process, the thermodynamic formalism<sup>1,2</sup> is used. The formalism is modified by introduction of the relaxation functions (Eq. (13)), which represent the assumed cooperative character of relaxation. The material parameters used in the computation are physically defined and determined from the independent experimental measurements. The

Table I  
Material and relaxation parameters

Constant	Units	All samples	Relaxation aging times [hours]	
			0	14
$T_g$	°C	85		
$T_{ref}$	°C		97	97
$\alpha_{ref}$	K <sup>-1</sup>		7.6	9.3
$C_{p\infty}$	J kg <sup>-1</sup> K	2400		
$\rho_{ref}$	kg m <sup>-3</sup>	1128		
$\alpha_g^{ref}$	K <sup>-1</sup>	0.00032		
$\alpha_\infty^{ref}$	K <sup>-1</sup>	0.0006		
$K_g^{ref}$	Gpa	2.6		
$K_\infty^{ref}$	Gpa	2.1		
$C_{p_g}^{ref}$	J kg <sup>-1</sup> K	2200		
$C_{p_\infty}^{ref}$	J kg <sup>-1</sup> K	2.300		
$C_1$	unitless		30	30
$U_C^{ref}$	J kg <sup>-1</sup>		8000	8000
$\Psi_{II}$	J kg <sup>-1</sup>	1.83×10 <sup>6</sup>		
$\Psi_{IT}$	J K kg <sup>-1</sup>	-1.01×10 <sup>3</sup>		
$\Psi_{TT}$	J K <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	-5.82		
$\Psi_{III}$	J K kg <sup>-1</sup>	-5.05×10 <sup>3</sup>		
$\Psi_{ITT}$	J K <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	6.03		
$\Psi_1^{ref}$	J kg <sup>-1</sup>		3×10 <sup>5</sup>	5.05×10 <sup>5</sup>
$\Psi_3^{ref}$	J K kg <sup>-1</sup>		279	349
$\Psi_4^{ref}$	J K <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>		0.6	0.69
$\left(\frac{\partial \Psi_3}{\partial T}\right)_{I_H}^{ref}$	J K <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>		-7.5	-9.04
$\left(\frac{\partial \Psi_3}{\partial I_H}\right)_T^{ref}$	J K <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	0		
$b_1$	unitless		0.0002	0.0003
$\lambda_1$	s <sup>-1</sup>		15000	15000
$b_3$	unitless		0.0003	0.0003
$\lambda_3$	s <sup>-1</sup>		50000	50000
$b_4$	unitless		0.0001	0.0001
$\lambda_4$	s <sup>-1</sup>		5000	5000



agreement between the predictions and experiments is reasonably good what indicates that the constitutive theory captures the glass transition changes of the coefficient of thermal expansion of PMMA.

*This contribution was written with the support of the 'Operational Program Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, within the project 'Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the 'Research and Development for Innovations' Operational Program co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, within the project entitled 'Centre of Polymer Systems' (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111)*

*The authors acknowledge the Fund of Institute of Hydrodynamics AV0Z20600510 for the support also.*

## REFERENCES

1. Caruthers J. M., Adolf D. B., Chambers R. S., Shrikhande P.: *Polymer* 45, 4577 (2004).
2. Adolf D. B., Chambers R. S., Caruthers J. M.: *Polymer* 45, 4599 (2004).
3. Edwards S. F., Vilgis T.: *Polymer* 28, 375(1987).
4. Kubát D. G., Bertilsson H., Kubát J., Uggla S.: *Rheologica Acta* 31, 390 (1992).
5. Kubát M. J., Riha P., Rychwalski R. W., Kubát J.: *Europhys. Lett.* 50, 507 (2000).
6. Kubát M. J., Jansson J. F., Delin M., Kubát J. P., Rychwalski R. W., Uggla S.: *J. Appl. Phys.* 72, 5179 (1992).
7. Kircheim R.: *Macromolecules* 25, 6952(1992).
8. Kubát M. J., Riha P., Rychwalski R. W., Uggla S.: *Mech. Time-Depend. Mater.* 3, 31 (1999).
9. Adam G., Gibbs J. H.: *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965).
10. Schantz S.: *Macromolecules* 30, 1419 (1997).
11. Greiner R., Schwarzl F. R.: *Rheol. Acta* 23, 378 (1984).
12. Schmidt M., Maurer F. H. J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36, 1061 (1998).
13. Vernel J., Rychwalski R. W., Pelíšek V., Sába P., Schmidt M., Maurer F. H. J.: *Thermochim. Acta* 342, 115 (1999).
14. Brandrup J., Immergut E. H.: *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> edition, J. Wiley 1989.
15. Hutchinson J. M., Kovacs A. J.: *J. Polym. Sci.* 14, 1575 (1976).
16. Hutchinson J. M.: *Polym. Eng. Sci.* 24, 1087 (1984).
17. Kovacs A. J., Aklonis J. J., Hutchinson J. M., Ramos A. R.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 17, 2467 (1996).

## MULTI-WALL CARBON NANOTUBE DISPERSION IN PMMA MATRIX STUDIED THROUGH RHEOLOGY

PETR SLOBODIAN, MARTIN ZATLOUKAL,  
and PETR SAHA

Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas  
Bata University, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin  
slobodian@ft.utb.cz

---

Keywords: Rheology, PMMA, carbon nanotube

---

### Abstract

Polymeric matrix with carbon based nanoparticle nanocomposites based on Poly(methyl methacrylate)/Multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) were prepared by solution/precipitation method. In the course of procedure dispersions of MWCNT in PMMA methyl ethyl ketone solution were sonicated followed by dispersions precipitation pouring into non-solvent, water. Both types of CNT materials were used such as pure MWCNT and the same MWCNT after their adequate surface treatment with help of oxidation/grafting of binding element/radical polymerization. The aim of treatment was to covalently attach organic material onto surface of CNT to process their better dispersion in polymeric matrix leading to more effective CNT reinforcement effect. The state of CNT dispersion was characterized through rheology measurements with help of parameters like elasticity and viscosity of the melt. Also the effect of sonication onto pure PMMA matrix was analyzed.

### Introduction

Carbon nanotubes (CNT) can be considered as very promising filler for polymeric matrixes. It is mainly due to their very high Young modulus reaching values of about 1TPa together with very high aspect ratio up to  $10^3$ – $10^4$ , the promising is also their excellent electrical and thermal conductivity. Although they have been already practically used, substantial technological problems remain. At first, it is very problematic to disperse CNT in a polymeric matrix due to their insolubility in organic materials and also due to strong tendency to agglomerate<sup>1–3</sup>. Thus, it is very difficult to de-agglomerate the bundles or ropes (in the case of MWCNT<sup>4</sup> or SWCNT<sup>5</sup>, respectively) using conventional methods of melt processing. Practically, in the nanocomposites prepared by convectional melt mixing methods agglomerates of nanotubes of micrometric size or larger can be observed in the matrix, e.g. PP (ref.<sup>6</sup>),

PMMA (ref.<sup>3</sup>), HDPE (ref.<sup>7,8</sup>) or PA6 (ref.<sup>9</sup>). The aggregates of CNT considerably reduce the aspect ratio of the tubes, and thus the reinforcing effect. Also load transfer can be limited because of the bundles of nanotubes; when some of the tubes are not bonded to the matrix, they slip within the bundles, and it is easier for them to slide out of the bundle than to break<sup>10,11</sup>. Another critical point referring to polymeric/CNT composites seems to be the issue of a good adhesion between a polymeric matrix and CNT surface. Generally, their good compatibility is not expected<sup>12,13</sup> although some experimental works disprove this<sup>14,15</sup>. Therefore the development and innovation of CNT/polymeric nanocomposites preparation methods is still a current issue. Commonly used methods, such as mixing in the polymeric melt, are being replaced by more efficient methods using e.g. ultrasound as a stirring element. Other efficient way to improve CNT dispersion in the polymeric matrix and to increase transfer of tension through polymer/CNT interface is chemical functionalization of CNT when covalent bond of organic molecules or polymeric fragments on CNT surface is being created. Probably the most progressive method seems to be the process of CNT oxidation<sup>16,17</sup> leading to creation of carboxyl and hydroxyls groups which become a binding element for different polymeric molecules<sup>18–22</sup>. The state of CNT dispersion in polymeric matrix and interaction between CNT and polymer matrix can be powerfully analyzed through rheology measurements<sup>23–25</sup>. It is relatively easy and prompt indirect method.

### Experimental

Multi-wall carbon nanotubes, functionalization and PMMA matrix nanocomposite

MWCNTs produced by chemical vapor deposition of acetylene were supplied by Sun Nanotech Co. Ltd., China (diameter 10–30 nm, length 1–10  $\mu\text{m}$ , purity >90 % and volume resistivity 0.12  $\Omega\text{cm}$  according to the supplier). To complete information about the MWCNTs investigated, we refer to our previous paper<sup>26,27</sup>, where the results of TEM analysis are presented in detail. Via micrography the diameter of individual nanotubes was determined to be between 10 and 60 nm (100 measurements) with the average diameter and standard deviation of  $15 \pm 6$  nm, and their length from tenths of micron up to 3  $\mu\text{m}$ . The tubes consist of about 15 to 35 rolled layers of graphene, with the interlayer distance of ca 0.35 nm. The functionalization yielding oxidized functional groups covalently attached onto surface of MWCNTs were performed according to

procedures described in previous studies for the mixture of  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ref.<sup>16</sup>). The functionalized MWCNTs are denoted in the following as MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ). The functional groups detached on MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) surface act in the next process as binding elements. MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) were then functionalized by 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) and methacrylamide (MAAm) to synthesize so called "CNT-mer" (ref.<sup>28</sup>). In this course active polymerizable vinyl groups on CNT surface is incorporated finally used as an element for growing of PMMA polymer chain during consequential radical solution polymerization. Amount of 0.2 g of MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) were added in a 250 ml round-bottomed flask filled with 50 ml of anhydrous dimethylformamide (DMF) and 0.36 g of MDI and stirred mechanically at 80 °C for 4 hours under  $\text{N}_2$  atmosphere. Finally 0.29 g of MAAM was added and stirred for another 8 hours at RT. Two different MDI and MAAM concentrations were used as in the first case mentioned 0.36 g of MDI and 0.29 g of MAAM and in the second one larger excess of MDI compared to amount of expected functional groups detached onto MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) like 3.78 g of MDI and 2.83 g of MAAM. Prepared surface treated filler was then again separated by ultracentrifugation and added to 15 wt.% solution of methylmethacrylate (MMA) in DMF with 1.5 wt.% of AIBN as an initiator of polymerization and the mixture was polymerized at 70 °C for 4 hours, both further denoted as treated CNT filler like CNT/PMMA I and CNT/PMMA II, respectively. Final CNT based filler was again separated by ultracentrifugation and finally mixed into PMMA commercial polymer (DELPET 80N, Asahi Kasei Corporation) by solution method. The CNT dispersion in methylethyl ketone (MEK) with concentration from 0.1, 0.5, 1.0 to 2.0 wt.% of CNT on total concentration in PMMA matrix were prepared by sonication using thermostatic ultrasonic bath (Bandelin electronic DT 103H) at 70 °C for 4 or 8 hours followed by additional 2 hours using ultrasonic homogenizer (Homogenizer UZ Sonopuls HD 2070 kit) at 60 °C. The coagulation was performed by pouring of prepared dispersions into mixer filled by antisolvent – water and prepared composites were vacuum dried at 60 °C till constant weight.

### Characterization

MWCNTs (pure) were observed with the help of scanning electron microscope (SEM) Vega LMU, produced by Tescan Ltd. The samples were deposited on carbon targets and covered with a thin Au/Pd layer. For the observations the regime of secondary electrons was chosen. Treated and separated tubes CNT/PMMA I were analyzed via transmission electron microscopy (TEM) using microscope JEOL JEM 2010 at the accelerating voltage of 160 kV. The sample was deposited on 300 mesh copper grid with a carbon film (SPI, USA) from MWCNT dispersion in acetone prepared by ultrasonication, which was deposited on the grid and dried.

Thermogravimetric analyses (TGA) of the nanotube samples like pure CNT, acid treated MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ), functionalized fillers CNT/PMMA I and CNT/PMMA II, and pure PMMA matrix were carried out using thermogravimeters Setaram Setsyt Evolution 1200 and TA Q500. The samples were examined under inert atmosphere of helium (5.5 purity, SIAD TP); the gas flow was  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  at the pressure of 101.325 kPa (i.e. 30 sccm) for all experiments. A platinum crucible was used for the sample, the weight of which was about 4 mg. The temperature was increased from 25 °C up to 950 °C at the rate of 10 °C/min. CNT/PMMA I and CNT/PMMA II materials were before measurement two times refluxed in excess of MEK and centrifuged to remove residual chemicals and non-bonded organics material to CNT surface.

The states of prepared PMMA matrix with dispersed CNT/PMMA I filler and influence of sonication onto rheological parameters of PMMA solution were characterized through rheology measurements using the Advanced Rheometric Expansion System (ARES 2000) Rheometrics rheometer in terms of complex viscosity and recoverable shear. It should be mentioned that the recoverable shear,  $S_r$ , is the measure of the shear elasticity, which is given by the following equation:

$$S_r = \frac{N_1}{2\tau_{xy}} \quad (1)$$

where  $N_1$  is the first normal stress difference and  $\tau_{xy}$  is the shear stress. Considering the Cox–Merz rule<sup>29</sup> and the similarity between  $N_1/2$  and storage modulus  $G'$  (ref.<sup>30</sup>), Eq. (1) can be rewritten into the following form:

$$S_r = \frac{G'}{\eta^* \omega} \quad (2)$$

where  $\eta^*$  is the complex viscosity and  $\omega$  is the frequency. In this work, the recoverable shear shown in Figures 4–5 was calculated by using rotational rheometry data according to Eq. (2).

### Results and discussion

SEM analyses in Fig. 1 part a) demonstrates class of used tubes which are organized into bundle of entangled tubes. Their diameters and length were determined together with help of additional TEM analyses to be  $15 \pm 6 \text{ nm}$  and up to  $3 \mu\text{m}$ , respectively. The TEM images of CNT/PMMA I treated filler are shown in Fig. 1 b–c). The TEM micrographs clearly confirm the presence of organics material layer adhering onto the MWCNT surface. Here two different structures can be observed. The first represents core-shell structure of MWCNT with organics material layer on CNT surface, the second represents organics material with shape of lamellas firmly adhered on CNT surface. These materials were not solved/

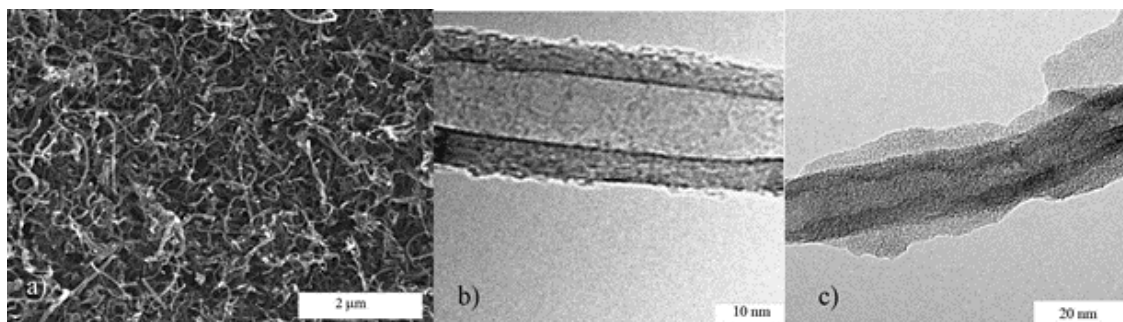


Fig. 1. a) SEM analyses of used MWCNT material as a bundle of tubes, b) and c) TEM morphology of MWCNT surface treated tube like CNT/PMMA I

separated from CNT material during washing procedure so it is considered to be covalently bonded to CNT surface. These organic material originates from oxidized groups (mainly -COOH) coupled with MDI and MAAM finally with detached PMMA macromolecular chains. It is considered that this material should be also partially cross linked when several reaction sites on surface of CNT can be in close vicinity.

Fig. 2 shows TG analyses of pure CNT, acid treated MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ), functionalized CNT like CNT/PMMA I and CNT/PMMA II, and of pure PMMA matrix. As can be seen, pure MWNT shows hardly any degradation in the used range of heating, here displayed up to 700 °C; only very small mass loss of ca 3 wt.% at the 700 °C was observed. This decomposition is probably caused by amorphous carbon contained in the original material together with decomposition of functional groups like O-C=O or C-O also included in crude material<sup>28</sup>. On the other hand, oxidized tubes, MWCNT ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ), shows higher weight loss achieving at mentioned 700 °C

about ca 12 wt.%. This increase is probably due to higher content of functional groups, mainly acidic sites (but also -OH or C=O groups) which should be expected to be introduced during oxidizing process. Traces for CNT/PMMA I and CNT/PMMA II, (line c) and d), respectively) clearly shows two decomposition events. The beginning of the first one for both specimens are located at ca. 300 °C (47.8 wt.% mass loss), next smaller one at ca. 410 °C (11.1 wt.% mass loss for CNT/PMMA I and 26.1 wt.% mass loss for CNT/PMMA II). The first event probably represents decomposition of binding elements like oxidized groups/MDI/MAAM bonded to CNT surface. The second event should represent decomposition of incorporated PMMA chains. There was found relatively high amount of groups/MDI/MAAM detached on surface of CNT, for both specimens nearly the same, but lower amount of PMMA in CNT/PMMA I compared with CNT/PMMA II. It is probably because of higher amount of isocyanate groups free for bonding with MAAM when higher excess of MDI was used leading to

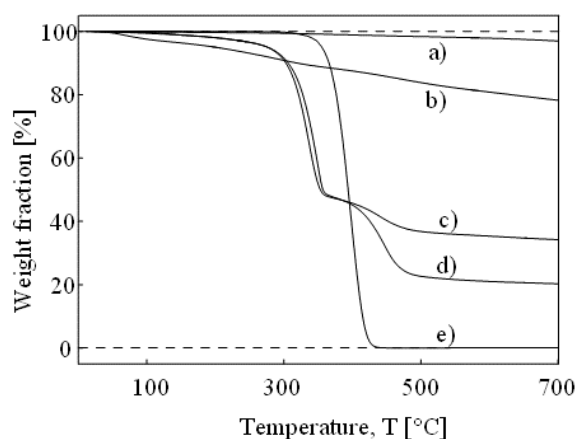


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of as-received MWCNT (a),  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  oxidized MWCNT (b), functionalized CNT filer denoted as CNT/PMMA I (c) and CNT/PMMA II (d), pure PMMA matrix (e)

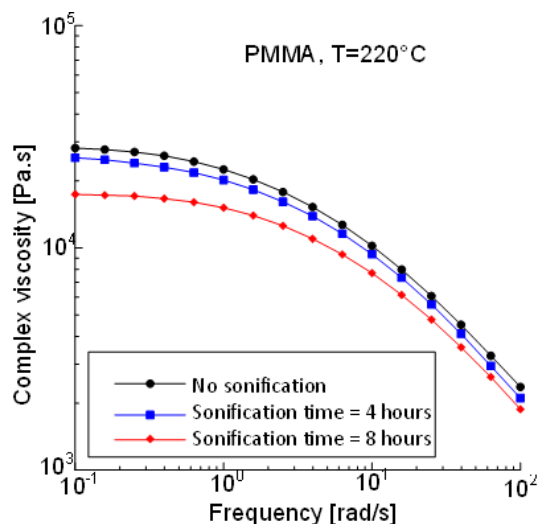


Fig. 3. Effect of the sonication time on the frequency dependent complex viscosity for PMMA polymer melt

more mono MDI functionalized CNT. Line e) represents decomposition of pure PMMA with initial temperature in range of ca. 365 °C and fully decomposed at 450 °C.

In the first step, the effect of sonication time on the complex viscosity of PMMA has been investigated (see Fig. 3). It is clearly visible that increase in the sonication time leads to decrease in complex viscosity which can be taken as evidence that the PMMA degrades during the sonication process. In the second step, the effect of CNT content in the PMMA melt on its elasticity (recoverable shear) has been investigated (see Fig. 4). Obviously, the increase in the CNT level in the PMMA matrix leads to

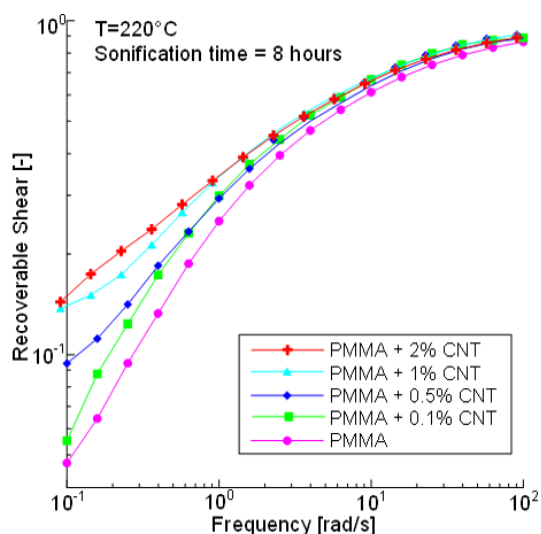


Fig. 4. Effect of the CNT content in the PMMA melt on the recoverable shear

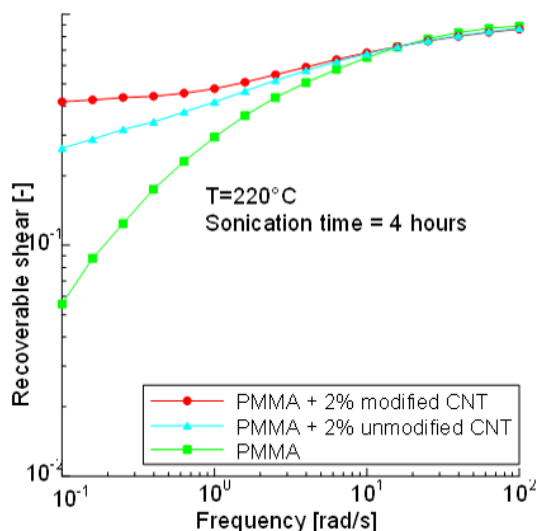


Fig. 5. Effect of the CNT surface modification on the recoverable shear for CNT+PMMA composite

increase in the PMMA melt elasticity. Finally, the effect of the CNT surface modification, which is described above, on the PMMA melt elasticity has been analyzed through recoverable shear (see Fig. 5). In this case, the surface modified CNT in the PMMA matrix enhances the melt elasticity more than no surface modified CNT which suggest that the suggested CNT surface modification might be good tool to improve the interaction between CNT and PMMA polymer matrix.

## Conclusion

Based on the rheological evaluation of the tested polymer samples, it has been found that, firstly, sonication of the PMMA can lead to degradation of PMMA macromolecules. Secondly, the increase of the CNT content in the PMMA/CNT nanocomposite may leads to enhanced melt elasticity and finally, modification of the CNT surface can increase the PMMA/CNT melt elasticity more than no surface modified CNT.

*This work was supported by the Operational Program "Education for Competitiveness" co-funded by the European Social Fund (ESF) and the National Budget of the Czech Republic within the "Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems" project (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and by the Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF), by the National Budget of the Czech Republic within the framework of the Centre of Polymer Systems project (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## REFERENCES

1. Ham H. T., Choi Y. S., Chung I. J.: *J. Colloid Interf. Sci.* 286, 216 (2005).
2. Narh K. A., Jallo L., Rhee K. Y.: *Polym. Compos.* 29, 809 (2008).
3. Slobodian P., Lengálová A., Šlouf M., Sába P.: *J. Reinf. Plast. Compos.* 26, 1705 (2007).
4. Kathyayini H., Willems I., Fonseca A., Nagy J. B., Nagaraju N.: *Catal. Commun.* 3, 140 (2006).
5. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H. J., Petit P., et al.: *Science* 273, 483 (1996).
6. Machado M. A. L., Valentini L., Biagiotti J., Kenny J. M.: *Carbon* 43, 1499 (2005).
7. Zhang Q. H., Rastogi S., Chen D. J., Lippits D., Lemstra P. J.: *Carbon* 44, 778 (2006).
8. Tang W. Z., Santare M. H., Advani S. G.: *Carbon* 41, 2779 (2003).
9. Meincke D., Kaempfer H., Weickmann C., Friedrich M., et al.: *Polymer* 45, 739 (2004).
10. Ajayan P. M., Schadler L. S., Giannaris C., Rubio A.: *Adv. Mater.* 12, 750 (2000).
11. Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M.: *Appl.*

- Phys. Lett. 73, 3842 (1998).
12. Schulte K., Windle A. H.: Compos. Sci. Technol. 67, 777 (2007).
  13. O. Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M.: Appl. Phys. Lett. 73, 3842 (1998).
  14. Wagner H. D.: Chem. Phys. Lett. 361, 57 (2002).
  15. Wong M., Paramsothy M., Xu X. J., Ren Y., Li S., Liao K.: Polymer 44, 7757 (2003).
  16. Rasheed A., Howe J. Y., Dadmun M. D., Britt P. F.: Carbon 45, 1072 (2007).
  17. Hernadi K., Siska A., Thien-Nga L., Forro L., Kiricsi I.: Solid State Ionics 141, 203 (2001).
  18. Ramanathan T., Liu H., Brinson L. C.: J. Polym. Sci., Part B - Polym. Phys. 43, 3269 (2005).
  19. Kim M. H., Hong C. K., Choe S., Shim S. E.: J. Polym. Sci., Part A - Polym. Chem. 45 4413, (2007).
  20. Ha J. U., Kim M., Lee J., Choe S., Cheong I. W., Shim S. E.: J. Polym. Sci., Part A - Polym. Chem. 44, 6394 (2006).
  21. Xiong J. W., Zheng Z., Qin X. M., Li M., Li H. Q., Wang X. L.: Carbon 44, 2701 (2006).
  22. Ramanathan T., Fisher F. T., Ruoff R. S., Brinson L. C.: Chem. Mater. 17, 1290 (2005).
  23. Zhang K., Lim J. Y., Choi H. J.: Diam. Relat. Mater. 18, 316 (2009).
  24. Lalko M. P., Rakesh L., Hirschi S.: J. Therm. Anal. Calorim. 95, 203 (2009).
  25. Du F. M., Scogna R. C., Zhou W., Brand S., Fischer J. E., Winey K. I.: Macromolecules 37, 9048 (2004).
  26. Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Saha P.: J. Mater. Sci. 2010; DOI: 10.1007/s10853-010-5202-0.
  27. Slobodian P., Riha P., Lengalova A., Saha P.: J. Mater. Sci. 2011; DOI: 10.1007/s10853-010-5202-0.
  28. Licea-Jimenez L., Henrio P. Y., Lund A., Laurie T. M., Perez-Garcia S. A., Nyborg L., Hassander H., Bertilsson H., Rychwalski R. W.: Compos. Sci. Technol. 67, 844 (2007).
  29. Cox W. P., Merz E. H.: J. Polym. Sci. 28, 619 (1958).
  30. Bird R. B., Armstrong R. C., Hassager O.: *Dynamics of Polymer Liquids*, vol. 1. Wiley, New York 1987.

## FOCUS ON FUTURE TRENDS IN EXPERIMENTAL DETERMINATION OF CRACK INITIATION IN REINFORCED RUBBER

RADEK STOČEK<sup>a,b</sup>, ONDŘEJ KRATINA<sup>c</sup>,  
and IVO KUŘITKA<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlín, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín,

<sup>b</sup> PRL Polymer Research Lab., Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, <sup>c</sup> Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín  
stocek@cps.utb.cz

---

Keywords: crack propagation, fatigue analysis, fracture mechanics, vulcanized rubber

---

### Abstract

We concentrate our work to the description of the state-of-the-art and future trends in experimental laboratory characterization concerning structure-property relationship of unfilled and filler reinforced elastomers with respect to the micro-crack's initiation and its propagation under the behavior simulating the real loading conditions in practice. We theoretically describe the fracture mechanism leading to the micro-crack initiation and summarize the criterions, which are available for experimental characterization of rubber fracture. We describe how the micro-crack initiation could experimentally be analysed with common testing equipment. Finally we show how the experimental fracture analysis and surface investigation could contribute to a description of the interaction between micro-cracks initiation, fatigue and fracture crack propagation in rubber under the real dynamic loading conditions.

### Introduction

The fracture of materials is mostly an undesirable process that reduces the service life of structural components. Defects on nano- as well as micro-scale commonly exist or arise due to exceeding of critical value of structure toughness in every real material and are the reason for creations of cracks on macro-scale. The fracture mechanics investigates the behaviour of an existent crack in a test specimen of a given material, whereas the theoretical background is given as well as for initiation of micro-crack but not supported with any experimental methodology in comparison to the macro-crack behavior. It is an important branch of material science and much

effort has been already made to modify materials with the objective of preferably high fracture toughness at specified requirements with respect to other material properties.

Rubber materials are weakly cross-linked polymeric materials. Due to the high internal flexibility, rubbers exhibit large deformations even under weak external forces above the glass transition temperature. The rubber exhibit excellent damping behaviour and thereby the rubber has a broad using in industry and technique. Therefore the rubber is at most used in the application where high dynamically loading is applied on the rubber product. The most important high dynamically loaded technique rubber parts are e.g. tire, timing belt, pressure tube, rubber sealing, air shock absorber etc. Thus the dynamical loading the rubber are exposed to strong fatigue behavior leading to micro-crack initiation as well as its critical propagation. Thus the rubber materials are usually filled with hard nano-structured particles in order to enhance different mechanical properties such as strength, hardness, stiffness or abrasion resistance. The resulting multi-scale structural hierarchies due to the phase morphology, the distribution and dispersion of filler and the multi-scale structure of filler itself influences the fracture mechanical behaviour of rubber. Particularly these characteristic behaviours are based on the filler network build with the nanoparticles, size of filler cluster, interaction of filler-filler- and polymer-filler-bonds and the specific surface of filler under the identical compounding conditions<sup>1,2</sup>. Increased reinforcement of the rubber has been according to the fracture mechanics defined as increased crack growth or fatigue resistance<sup>3</sup>.

### Fracture mechanics of rubber on micro-scale

There are two known different effects in filled rubber, where the fracture of rubber matrix depends on the filler cluster breakdown. The breakdown process is termed as Mullins effect and is characterised due to stress-softening in rubber at large dynamic deformations<sup>4</sup>. Similar to large rubber test specimen deformations the breakdown process proceeds at small-strain dynamic deformations in dependence on dynamic viscoelastic properties of filled rubber and is termed as Payne-effect<sup>1</sup>. Raab at all showed in ref.<sup>5</sup> that the carbon-black or silica consist of particles with a rough surface forming aggregates in the 50–100 nm range and these lead to formation of filler agglomerates generally larger than 10  $\mu\text{m}$  and are termed filler clusters. The filler cluster could be schematically substituted by circle of the same diameter as the largest dimension of cluster<sup>6,7</sup>. The cluster may be broken down into aggregates, but aggregates may not be broken down into primary particle<sup>4</sup>. Therefore the breakdown of cluster, respectively

the cluster dimension, hypothetically could define an initial length of the crack in rubber. Beside the mechanical energy could cause the rupture of more clusters at once and thus to initiate the crack over cluster length. To describe this phenomenon experimentally is a very important aim of high scientific interest, which will help to understand the fracture mechanics of rubber on the micro-scale.

For the carbon black filled elastomers differences between their resistance against crack initiation and propagation were found<sup>1,2</sup>. The reason for the decreasing of the crack resistance with higher filler content was found in the complexity of the filler network and ascribed to flash temperature effect within crack tip region<sup>8,9</sup>. Reincke described in ref.<sup>9</sup> that the material reinforced with silica showed a little different crack resistance behaviour compare to the rubber reinforced with carbon-black. This means, different mechanisms in carbon-black and silica-filled rubber must contribute to enhancement of crack resistance. It is known that due to their adjustable elastic and viscous properties, especially the fracture mechanics or crack growth depend on a lot of conditions and processing parameters, respectively. Thus to gain the physical understanding of crack initiation, propagation and tear resistance of elastomers or viscoelastic solids, there is a high scientific and technological potential for understanding of process influenced fundamental material specific fracture problems, specially due to the strongly non-linear deformation behaviour. The micromechanical mechanisms of crack initiation and propagation in elastomeric materials are subject of high scientific interest, because at present it is still not exactly known how these processes start and how they proceed under quasi-static as well as dynamic loading conditions. What are the reasons for the crack initiation, its propagation and what are the influences for the initiation time, crack growth velocity and crack growth orientation? These are the main important subjects of scientific research for investigating of fracture mechanics of elastomers. Most efforts in this field are based on the fundamental work of Rivlin and Thomas<sup>10</sup>, whereas the fracture behaviours were investigated on the macro-scale and generalized an energy balance criterion for rubber.

### Energy balance of rubber fracture

Due to the ability to large deformations, an elastic crack blunting can be observed, i.e. a crack opens up if the specimen is loaded. However, this crack tip blunting is reversible in contrast to the plastic crack blunting in metallic materials<sup>12</sup>.

Generally the fracture theory is based on the crack propagation in the exact orthogonally direction to the main stress and describe the energy necessary for the creation of the new differential crack surface. It proposes, the strain energy release rate is the controlling parameter for crack growth and mathematically defined as,

$$T = -(\partial U / \partial A). \quad (1)$$

Where,  $T$  is tearing energy,  $U$  is the elastic strain energy,  $A$  is the interfacial area of crack and partial derivative denotes that no external work is done on the system.

Energy balance can be evaluated from both, the experimental and the numerical side. Experimental characterization is related to the evaluation of energy taken from loading and unloading curves, whereas numerical evaluation can be either taken from loading and unloading curves or by determining of energy J-Integral<sup>11</sup>:

$$J_k = \int_R (W n_k + \sigma_{ji} n_j \frac{\partial u_i}{\partial x_k}) ds \quad (2)$$

Where,  $W$  is the strain elastic energy density,  $n$  is the outer normal unit vector of  $R$ ,  $\sigma$  is the stress tensor,  $u$  is the displacement vector and  $s$  is the element length.

The path independent of the J-integral allows an integration path, taken sufficiently far from the crack tip and thus the fracture parameters calculated with using J-integral are independent on the direction of the crack propagation<sup>11</sup>. The commonly using of the on- or off-line calculation of fracture parameters at the fatigue dynamic fracture tests are not state-of-the-art, therefore the tearing energy criterion is commonly used for the fatigue dynamic fracture analysis.

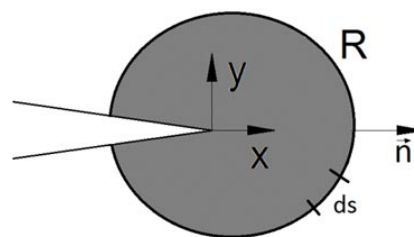


Fig. 1. Definition of a contour  $R$  encircling the crack tip vicinity

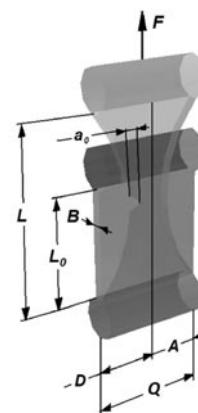


Fig. 2. Schematic diagram of SENT test specimen



### Practice use of tearing energy

Rivlin & Thomas<sup>10</sup> formulated the tearing energy  $T$  for rubber in single edge notched tensile (SENT) as well as in pure-shear test specimens. For SENT test specimen (see Fig. 2) with a notch on one side, the tearing energy is determined as follows:

$$T = 2 \cdot k \cdot w \cdot a \quad (3)$$

Where  $w$  is the strain elastic energy density stored in the un-notched test specimen,  $a$  – crack length and  $k$  – strain-dependent term. An approximate relation for  $k$  was determined by Lake<sup>13</sup>:

$$k = \frac{\alpha}{\sqrt{\lambda}} = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\varepsilon}} \quad (4)$$

where  $\lambda$  = extension ratio;  $\varepsilon$  = strain and  $\alpha$  is a fit parameter. Furthermore, it was found by Klüppel<sup>8</sup> that the parameter  $\alpha$  does not agree with the literature value  $\alpha = \pi = 3.14$  proposed by Gent<sup>9</sup>. The value of the parameter  $\alpha$  has been determined by Klüppel<sup>9</sup> for various samples between 1.2 and 3.1. Thus the equation (3) takes than the following form:

$$T = \frac{2 \cdot \alpha}{\sqrt{\lambda}} \cdot w \cdot a = \frac{2 \cdot \alpha}{\sqrt{1+\varepsilon}} \cdot w \cdot a \quad (6)$$

Pure-shear test specimen is schematically visualized in the Fig. 3 and has been characterized with the notch length  $a_0$ , which develops into the crack length  $a$  and is sufficiently long compared to the length of test specimen  $L_0$ . The test specimen can be divided into different regions. Region  $A_1$  is unstrained and region  $C-D$  is in pure-shear state, whereas the region  $C$  is identical with the pure-shear state region  $C$  in the un-notched test specimen visualized in the Figure 1 (right) and is geometrically defined as follows:

$$\lambda(x) = \frac{dx}{dx_0} = 1 \quad (7)$$

$$\lambda(y) = \frac{dy}{dy_0} = \frac{y}{y_0} = \varepsilon(y) + 1 \Rightarrow \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon(y) + 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \end{bmatrix}$$

Furthermore, there is an area of complicated strain around the crack tip in region  $D$ , and a region of edge effect shown as  $A$ , that is identical with edge effect region  $A$  of un-notched test specimen. The increasing of crack length by  $da$ , induces the moving of the region  $D$  along by  $da$ , but the pattern of strain, and hence the energy stored, remains unaltered. For a pure-shear test specimen's geometry the tearing energy  $T$  is considered to be independent of the crack length:

$$T = w \cdot L_0 \quad (8)$$

Where  $w$  is the strain elastic energy density stored in the

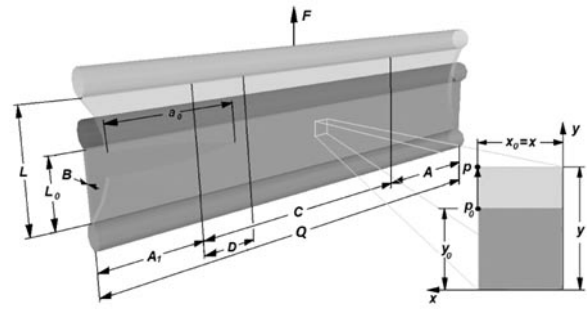


Fig. 3. Schematic diagram of pure-shear test specimen with the visualisation of regions under different stress conditions

un-notched test specimen and  $L_0$  the length of not strained test specimen.

### Fracture mechanical treatment of failure due to fatigue loading

Gent, Lindley and Thomas<sup>14</sup> determined experimentally the crack growth rate  $da/dn$  in dependence on the tearing energy  $T$  for rubber materials. Figure 4 shows the typical relationship for a rubber material on a double logarithmic plot. Lake and Lindley<sup>15</sup> divided this plot into 4 regions which characterise different tear behaviours. The crack growth rate  $da/dn$  depends on the tearing energy  $T$  in each of the 4 regions in a characteristic manner.

As long as the value of tearing energy  $T$  is lower than  $T_0$ , crack growth proceeds at a constant rate  $r$  and the crack growth is independent of the dynamical loading, but

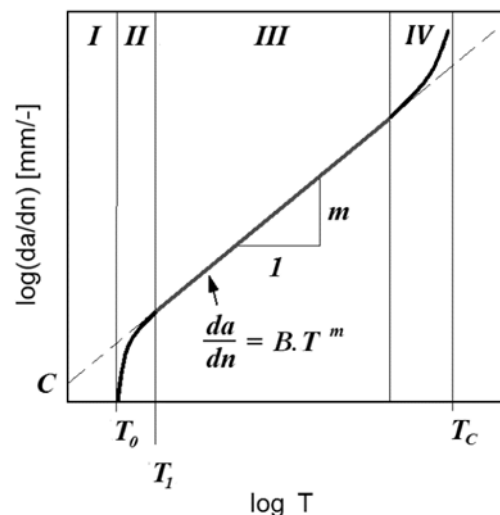


Fig. 4. Double logarithmic plot of crack growth rate  $da/dn$  vs. tearing energy  $T$  for rubber material<sup>15</sup>

affected by the environmental attack and the crack does not initiate.

$$T \leq T_0 \Rightarrow \frac{da}{dn} = r \quad (9)$$

The criterion of crack initiation is situated to the boundary point between region I and II.

$$T = T_0 \Rightarrow \frac{da}{dn} = A(T - T_0) + r = r \quad (10)$$

In the region II between  $T_0$  and  $T_1$  one finds a transition between a nucleation and propagation of crack growth. The crack initiates in the range of the instable crack growth:

$$T_0 \leq T \leq T_1 \Rightarrow \frac{da}{dn} = A(T - T_0) + r \quad (11)$$

After this transient state the crack propagates in a region between  $T_1$  and  $T_C$  of stable crack growth which is denoted as region III. The relationship between fatigue crack growth rate  $da/dn$  and tearing energy describe Paris & Erdogan<sup>16</sup> with the power-law:

$$T_1 \leq T < T_C \Rightarrow \frac{da}{dn} = B \cdot \Delta T^m \quad (12)$$

where  $B$  and  $m$  are material constants. The region III was utilised as the region that corresponds most closely to crack growth rates found in the engineering fatigue range.

In the last region IV the tearing energy  $T_C$  proceeds to the instable state of crack growth and the crack growth rate will become essentially infinite.

$$T \approx T_C \Rightarrow \frac{da}{dn} = \infty \quad (13)$$

The relationship of crack initiation and crack growth was demonstrated in ref.<sup>10,17</sup> in the dependence of rubber type and thereby of chemical specification of uncured rubber components regarding to the experimental fatigue analysis of NR (natural rubber) and SBR (styrene-butadiene rubber). The results show, that in strain crystallising rubber such as NR the crack growth is delayed somehow by strain-induced crystallization at the crack tip. On the other hand, non-strain crystallising rubber like SBR will follow time-dependent crack growth behaviour. With the next increase of loading amplitude i.e. increase of tearing energy, the crack growth characteristics of both analysed elastomers show also a difference of crack growth increase as well. Gent et al.<sup>14</sup> observed by experimental comparison of NR and BR (Polybutadiene rubber), that the initiation of cracks in BR starts at higher tearing energy than in NR. Whereas the follows crack growth shows a counter phenomenon of more rapidly propagation of crack in BR in comparison to the rubber

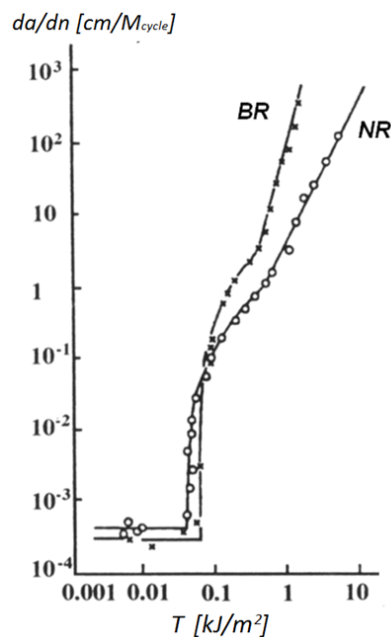


Fig. 5. Relation between crack growth rate  $da/dn$  and tearing energy  $T$  of NR and BR<sup>14</sup>

test specimen based on NR (s. Fig. 5). Could than the strain-induced anisotropy or nature matrix resistivity to the aging or loading conditions in comparison to the synthetically matrix be the reason for the significant different fracture behaviours? The results show the hypothetically relationship of crack initiation and propagation of rubber products based on nature or synthetic rubber. This phenomenon should be investigated according different fundamental rubbers (natural and synthetic) based on specific material structures and curing systems, whereas the localization of initiated cracks could pointed the structure of rubber matrix predisposed to lower resistivity to the fatigue failure. Besides the relationship of crack initiation and instable crack propagation at higher tearing energy should be investigated.

### Crack surface

The crack surface exactly reflects the crack growth rate. The dissipative processes are governed in viscoelasticity due to dynamic loading, the material forces as crack driving forces has to be applied and the relationship is focused to the vicinity of initiated crack tip<sup>18</sup>. The increase of tearing energy at high crack tip velocities in non-crystallising elastomers is due to viscoelastic dissipation in the vicinity of crack tip outside of the fracture process zone. This dissipation contribution can be ascribed to the decrease in the shear modulus in glass transition. Due to incompressible behavior in the

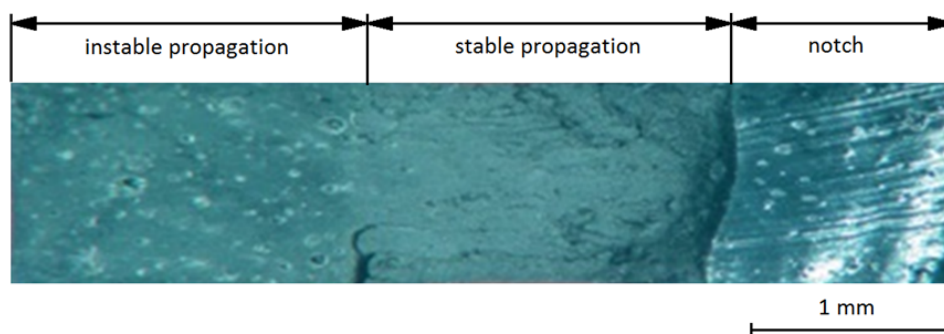


Fig. 6. Fracture surface with denoting of the stable and instable are of crack propagation defined due to the different roughness. The crack propagation proceeds from the right to the left

vicinity of the crack tip at low crack velocities respectively at low tearing energy, the volume of the material cannot increase as consequence of a positive hydrostatic stress unless cavity are formed. At high crack tip velocities respectively at high tearing energy, material dilatation is possible in the vicinity of the crack tip<sup>19</sup>. The fracture surfaces of rubber test specimens created by high velocity crack propagation are smooth on the macro-scale, whereas the fracture surfaces created by low crack tip velocity propagation are rather rough<sup>19</sup>. Therefore, the reason for instability in plot of the tearing energy against the crack tip velocity seems to be a transition in the fracture mechanism due to a change in volumetric behavior as a consequence of different deformation mechanisms of the material at short and long time. An exemplary fracture surface with the different roughness in the stable and instable crack propagation shows Fig. 6. This instability separates the stable and unstable crack propagation. In order to understand the processes within the fracture process zone the topography of fracture surface was by Horst et al.<sup>20</sup> investigated at various length scales. They described the fracture surface of filled rubber by different roughness exponents in different directions and denoted the surface as anisotropic. Horst et al.<sup>18</sup> founded the roughness exponents  $\zeta = 0,87 \pm 0,03$  along the crack front and  $\zeta = 0,70 \pm 0,06$  along the crack propagation direction within a certain range of length scale. Whereas Bouchaud et al.<sup>21,22</sup> founded the roughness exponents  $\zeta = 0,80$  for brittle materials. The crack surface observation in the all studies was performed on test specimen under the quasi-static loading conditions far from the initiated crack. There is no publication focused on observation and description of the crack surface formed under the dynamic loading conditions in the literature. Could the founded roughness exponents by Horst et al.<sup>18</sup> at quasi-static loading conditions correspond with the roughness of rubber crack surface created at dynamic loading conditions? What is the scale of roughness exponents for the instable crack growth at initiation of cracks?

### Concept of future experimental analysis of micro-crack initiation

Firstly, the analysis will be fundamentally described. It is necessary to establish an experimental measurement, which firstly is able to localize the micro-cracks in the structure of rubber test specimen, initiated after the aging process. Secondly it is necessary to create a new macro-crack due to fatigue crack growth analysis. The surface of created macro-cracks will contain exact localized micro-cracks. The microscopic description of the crack surface roughness exponent according to the crack growth rate in the location outside of micro-cracks in comparison to roughness exponent in location inside of micro-crack surface will exact evaluate the crack growth rate of micro-crack initiation. The microscopic observation of material structure of the micro-crack tip vicinity will explain the reason for the micro-crack initiation.

Secondarily we describe the analysis in more details. The initiation of instability is caused due to more main processes, which start with the micro-crack initiation. The aging at oxidative atmosphere is according to the first zone shown in the Fig. 4, the commonly proceeding process that influences the micro-crack initiation. The process of aging is linked to loss of mechanical properties over the whole life-time of the rubber product<sup>23</sup>. Huang et al.<sup>24</sup> studied the phenomenon of cyclic ageing on NR rubber. They found, that for NR rubber, aging at lower temperatures leads to a decrease in modulus, while at higher temperatures leads to an increase in modulus. Bauer et al.<sup>25</sup> studied the mechanical properties of skim tire based on BR rubber under the oxidative aging with fill gases 50/50 blend of N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> at various temperatures in the range from 50 to 70 °C. They demonstrated the degreasing of elongation-to-break and increasing of modulus versus time of aging in the whole range of temperatures. This degrading in mechanical behaviour leads to high inclination of rubber material to the failure and proves the initiation of micro-cracks. Heinrich et al. in ref.<sup>1</sup> characterized the geometry of crack tip independent on the

crack length in relation to the thickness of the test specimen as linear line, which is oriented orthogonally to the main strain according to the fracture theory formulated by Rivlin and Thomas<sup>10</sup>.

Thus for the experimental characterization of micro-crack initiation the pools of selected test specimens, according to the used following fatigue, fracture and impact analysis, shall to be aged in oxidative chamber of accelerated weathering testing instrument under the variation of temperature and pre-stress conditions.

X-ray computed tomography (CT) is the most important technique for a nondestructive visualizing interior features within solid objects, and for obtaining digital information on their 3D geometries. The using of tomography in the scale of micrometer allows to reconstruct the 3D geometry of test specimen and thus to localize the micro-crack position and geometry in the aged test specimens.

Generally the propagation of initiated micro-crack proceeds during strain at lower tearing energy and could firstly start with the high dynamic deformation of the object (for examples the contact of rolling tire with the profile of the road surface), which has considerable E-modulus in comparison with the deformed rubber part. After the proceeding of loading in the timing range of milliseconds the deformation is enable and strained rubber zone relaxes. This mechanism repeats in the frequency of real mechanical dynamic loading. The crack propagation corresponds with the applied process and is characterized due to the crack growth rate.

The dynamic crack growth behavior of vulcanized rubber is presently investigated in the SENT- as well as in pure-shear test specimens. The SENT test specimen is used in commercial studies of elasticity and fracture mechanics of rubber. But in classical studies of fracture mechanics of rubber the pure-shear test specimen featured prominently because of the amenability to a simple fracture mechanics analysis and large crack length used for characterization of its surface<sup>10,15</sup>. Stoček et al.<sup>26</sup> demonstrated that the values for tearing energies and also crack growth rates for short crack lengths in SENT- as well as in pure-shear test specimens are identical. On the other hand they observed different stable crack growth rate for short and large crack lengths at edge effect and in the pure-shear range, where the crack at large length propagates at higher rate. The definition of the pure-shear range in dependence of geometry ratio firstly was published in paper by Stoček et al.<sup>26</sup>. Thus a minimal allowed notch length in the test specimen, independent from its geometry, could be defined and the simple fracture mechanics analysis in pure-shear test specimens was possible effectively to use. The better qualitatively correlation with the orthogonally crack propagation to the main stress was evaluated in the pure-shear range of pure-shear test specimen in the comparison to the crack propagation in SENT test specimen<sup>27</sup>. Therefore the pure-shear test specimen and this method will also be recommended for determination of crack growth in rubber

and characterization of crack surface. There is only one commonly used test equipment for the quantitatively description of dynamic crack growth working under the real dynamic loading conditions concerning to the independent loading function, based on SENT as well as pure-shear test specimens – Tear Analyzer manufactured by company Coesfeld GmbH<sup>28</sup>.

According to the aim of the characterization of micro-crack initiation the fatigue crack growth analysis of test specimen pool under the real pulse-loading conditions is necessary to be analysed. The aged pure-shear test specimen shall to be used for the analysis. The crack growth rate and tearing energy over the complete analysis is necessary to observe.

Finally in order to understand precisely the influences of relationship between crack initiation and growth the structure of fracture surface, roughness profiles in the localized zone of initiated micro-crack and the surface far from this zone shall to be investigated by using of scanning electron microscopy (SEM), whereas the analysis is based on height-height correlation functions and observation of crack surface topology. The SEM derives from electron-sample interactions different information about the sample including external morphology as well as the chemical composition and for example crystalline structure. Thus the recognizing of structure component in rubber matrix, which is the reason for the micro-crack initiation can be performed. Areas ranging from approximately up to 1.5 nm could be imaged in a scanning mode using conventional SEM techniques.

## Conclusion

The work is concerning with a description of possible experimental characterization of micro-crack's initiation and relationship to the crack growth in unfilled and filler reinforced elastomers under the real atmospheric and dynamic loading conditions supported by scaling and characterization of initiated and propagated crack surface. The determination of the crack surface roughness is the one of the most important factor, which characterize the crack growth velocity according to the fracture mechanical treatment of failure due to fatigue loading. The crack surface roughness can efficiently be performed according to the mathematical approach based on evaluation of roughness exponents in different crack propagation directions. The roughness exponents will characterize the derivation of relationships between different crack growth velocities at crack initiation and its propagation according to the different analysis, aging and loading conditions. Due to using of this simple experimental method, it will firstly be possible to characterize the reasons for micro-crack initiation as well as to define its crack growth velocity. Experimental works along these lines are in progress and will be reported on elsewhere.

*This contribution was written with the support of the Operational Programme 'Education for Competitiveness' co-funded by the European Social Fund (ESF) and the national budget of the Czech Republic, project: Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104) and with the support of the Operational Programme 'Research and Development for Innovations' co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the national budget of the Czech Republic, project: Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).*

## REFERENCES

1. Heinrich G., Klüppel M., Vilgis T. A.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 195 (2002).
2. Klüppel M.: *Adv. Polym. Sci.* **164**, 1 (2003).
3. Dannenberg E. M.: *Rubber Chem. Technol.* **44**, 440 (1975).
4. Klüppel M., Schramm J.: An advanced micro-mechanical model of hyperelasticity and stress softening of reinforced rubbers. In: *Dorfmann, Muhr, editors, Constitutive models for rubber I*, Lisse: A.A. Balkema, pp. 211–220, 2000.
5. Raab A. L., Manas-Zloczower I., Foke D. L.: *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 131 (1997).
6. Heinrich G., Klüppel M.: *Adv. Polym. Sci.* **160**, 1 (2002).
7. Vilgis T. A.: *Polymer* **46**, 4223 (2005).
8. Reincke K., Klüppel M., Grellmann W.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* **62**, 246 (2009).
9. Klüppel M., Huang G., Bandow B.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* **61**, 656 (2008).
10. Rivlin R. S., Thomas A. G.: *J. Polym. Sci.* **10**, 291 (1953).
11. Rice J. R., Rosengren G. F.: *J. Mech. Phys. Solids* **16**, 1 (1968).
12. Horst T., Heinrich G., Schneider M., Schulze A., Rennert M., in: *Fracture Mechanics & Statistical Mech.*, (W. Grellmann et al., ed.). LNACM 70, pp. 129–165, 2013.
13. Lake G. J.: *Rubber Chem. Technol.* **68**, 435 (1995).
14. Gent A. N., Lindley P. B., Thomas A. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 455 (1964).
15. Lake G. J., Lindley P. B.: *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1233 (1965).
16. Paris P., Erdogan F.: *J. Basic Eng., Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, 528–534 (1963).
17. Person B. N. J., Albohr O., Heinrich G., Ueba H.: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R1071-R1142 (2005).
18. Horst T., Heinrich G.: *Polym. Sci., Ser. A* **50**, 5, 583 (2008).
19. Horst T.: *Spezifische Ansätze zur bruchmechanischen Charakterisierung von Elastomeren*, TUDpress, 2011.
20. Horst T., Reincke K., Ilisch S., Heinrich G., Grellmann W.: *Phys. Rev. E* **80**, 046120 (2009).
21. Bouchaud E.: *Surf. Rev. Lett.* **10**, 797 (2003).
22. Bouchaud E., Lapasset G., Planes J.: *Europhys. Lett.* **13**, 73 (1990).
23. Baldwin J. M., Bauer D. R., Ellwood K. R.: *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 103 (2007).
24. Huang D., LaCount B. J., Castro J. M., Ignatz-Hoover F.: *Polym. Degrad. Stab.* **74**, 353 (2001).
25. Bauer D. R., Baldwin J. M., Ellwood K. R.: *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 110 (2007).
26. Stoček R., Heinrich G., Gehde M., Rauschenbach A.: *Int. J. Plast. Technol.* **2–22** (2012).
27. Stoček R., Heinrich G., Gehde M., Kipscholl R.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* **65**, 49 (2012).
28. Eisele U., Kelbch S. A., Engels H.-W.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* **45**, 1064 (1992).

## A SOLVENT DISPERSION METHOD FOR THE PREPARATION OF SILICONE COMPOSITES FILLED WITH CARBON NANOTUBES

LENKA KUTĚJOVÁ<sup>a</sup>, JARMILA VILČÁKOVÁ<sup>a</sup>,  
ROBERT MOUČKA<sup>a</sup>, NATALIA E.  
KAZANTSEVA<sup>a</sup>, MARTIN WINKLER<sup>b</sup>,  
and VLADIMÍR BABAYAN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovčárnou 3685, 760 01 Zlin,

<sup>b</sup> Polymer Centre, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Nam. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin  
vilcakova@ft.utb.cz

Keywords: carbon nanotubes, carbon black, *N*-methyl-2-pyrrolidone, silicone elastomer, nanocomposites, electrical properties

### Abstract

This work deals with preparation of CNT based silicone composites with a view to control the value of percolation threshold. To this end, the effect of organic solvent *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) on dispersion of CNT in silicone (resulting in electrically conductive composites) was studied.

Nanocomposites preparation comprised several steps: (1) dispersing CNTs in aqueous solution of NMP; (2) mixing them into a low viscosity silicone matrix using sonication; (3) curing of homogeneously distributed CNT-based composition by curing agent. As a result, three types of composites differing in preparation method and with different CNT content (0–7 vol.%) were prepared. DC and AC conductivities as well as dielectric properties of nanocomposites were studied. The results obtained show that modification of CNT caused the increase of percolation threshold from 2 (for unmodified CNT) to 4 vol.%. Such a shift can be explained by the insulation/separation of individual CNTs. The separation of CNTs decreases the probability of percolation cluster formation, but increases the area of CNT-polymer matrix interface leading to the decrease of charge transport.

### Introduction

Conducting polymer composites typically consist of a polymer matrix into which conducting fillers are incorporated. These multifunctional materials have many potential applications that include electromagnetic interference shielding<sup>1–3</sup>, electrostatic dissipation<sup>4</sup> and heat dissipation<sup>5</sup>. Carbon nanofillers such as carbon black and

carbon nanotubes are electrically conductive and useful for improving polymer properties<sup>6</sup>. In recent years, many researchers have shown that carbon nanotubes have unique nanostructure and extraordinary physical and mechanical properties. They are widely used as nanofillers to improve electrical, thermal and optical properties of polymer composites. However, the effective utilization of the properties of nanotube composites depends on the quality of their dispersion and the level of interfacial bonding of nanocomposites<sup>7</sup>. Uniform dispersion and distribution of carbon nanotubes throughout the matrix is difficult to obtain due to their tendency to form agglomerates during synthesis because of strong van der Waals attraction among individual tubes. This together with their large aspect ratios leads to CNT clumping. In the polymer composites these agglomerates decrease the surface area and disturb the formative network structure which is essential for improving electrical properties. Therefore, the main task of processing is to dissolve such agglomerates to obtain uniform dispersion. This is required to realize the full potential of the nanotubes as reinforcing materials. The conductive filler is added to the matrix to provide a three-dimensional network of filler particles in the system which in turn enhances the electrical conductivity of the composite. This transition can be described by the well-known percolation theory<sup>8</sup>. The presence of conductive particles in an insulating material alters the electrical conductivity of such composite system. At low conductive filler content, the electrical conductivity remains at the level of the unfilled insulating matrix. As the conductive content increases, an abrupt and significant increase of conductivity by several orders of magnitude is observed at a critical value of the filler content, which is called the percolation threshold ( $\phi_c$ ). Percolation theory is frequently applied to describe the insulator-to-conductor transitions in composite made of conductive filler and an insulating matrix. It has been shown both experimentally and theoretically that  $\phi_c$  strongly depends on the aspect ratio (length to diameter ratio) of the filler particles. Common methods for the preparation of CNT filled polymer composites include *in situ* polymerization, shear mixing, melt blending, coagulation precipitation technique, sonication, oxidation, chemical functionalization of the tube surface and use of surfactants<sup>9</sup>. Sandler et al.<sup>10</sup> reported  $\phi_c$  of an epoxy matrix containing untreated CNTs around 0.5 wt.% which yields a conductivity of  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>. Moisala et al.<sup>11</sup> also prepared conductive epoxy composite with CNT with a percolation threshold of  $\phi_c \sim 0.0025$  wt.% using high shear mixing procedure proposed by Sandler et al.<sup>12</sup>. The epoxy with functionalized CNTs showed a lower percolation threshold:  $\phi_c \sim 0.1$ – $0.2$  wt.%. The percolation thresholds were found to occur at 0.25 and 0.5 wt.% of

CNT in polycarbonate prepared through melt blending and in polymethylmethacrylate prepared by coagulation, respectively. In this work, CNTs are generally dispersed in a solvent and then mixed with polymer solution by shear mixing and sonication. This method is considered as effective to prepare composites with CNT distributed homogeneously. However, it has to be pointed out that this method relies on the efficient dispersion of nanotubes in the solvent used. The choice of a solvent is generally made based on the solubility of the polymer as well. However, pristine carbon nanotubes cannot be homogeneously dispersed in most solvents. CNT are poorly soluble in nearly all classical solvents, with the exception of amide solvents such as *N,N*-dimethylformamide (DMF) or NMP. In several studies it has been demonstrated that it is possible to disperse considerable amounts of pristine CNT in bulk NMP (i.e. without adding any dispersing agents). McKernan and Blau found out that a single layer of NMP raises a big barrier between carbon nanotube interactions in CNT-NMP dispersion, preventing their aggregation into bundles<sup>13</sup>. The most promising organic solvent appears to be NMP with a reported dispersion limit of 0.01–0.02 g L<sup>-1</sup>. CNTs usually have weak affinities for most polymers.

Silicone elastomer has been used as a matrix for nanocomposites because of its solubility in a range of solvents including water. The advantages of silicones include good thermal stability, excellent resistance to oxygen, ozone and sunlight, flexibility, anti-adhesive properties, low chemical reactivity and low toxicity. Silicone elastomer has found many applications (e.g. in marine vessels and coating of metals). Incorporating CNTs into silicone elastomer (Sylgard 184) stems from the exceptional properties of these nanofillers and the related hope to engineers at the nanometric level with enhanced yield strength, electrical and thermal conductivity. Use of CNTs as reinforcement in PDMS nanocomposites can widen their use in potential applications in electronic packaging materials.

The present work describes an effective way of dispersing carbon nanotubes in Sylgard 184 (S184) by using of NMP as an organic solvent and subjecting the same to sonification. The experimental results are compared to those of CBs in the same PDMS. The effect of CNT distribution on the electrical conductivity (DC, AC) and dielectric properties of composites (S184/CNT, S184/CNT-NMP, and S184/CB) are discussed.

## Experimental

### Materials and sample preparation

Liquid silicone elastomer (S184) consisting of Part A (base) and Part B (curing agent) was provided by Dow Corning (Midland, USA). Commercially available multiwall CNTs (MWNT-2040, purity  $\geq 95\%$ , diameter of 20–40 nm, length 5–15  $\mu\text{m}$ , specific area of 40–300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, and density of 1.8 g cm<sup>-3</sup>) were purchased from Conyuan

Biochemical Technology (Taipei, Taiwan). Carbon black used in the study was high structure Vulcan (CABOT XC-72R Cabot, USA). NMP with purity  $\geq 99\%$  was used to modify CNTs (Sigma Aldrich, Saint Luis, MO, USA). Acetone and distilled water were used without further purification. Materials and samples were preconditioned in Climate chamber Discovery 250.

### Modification of carbon nanotubes by *N*-methyl-2-pyrrolidone

The CNTs (1 g) were dispersed in neat NMP (40 ml) by ultrasonic treatment. The ultrasonic treatment has been carried out at 40 % amplitude and 0.4 cycles for 1 hr. After sonication, the visual inspection confirmed the absence of aggregates in all dispersions. The dispersion was immediately vacuum-filtered through binder-free glass fiber filters with 125  $\mu\text{m}$  porosity. After filtration, the CNT-NMP was dried in drying oven (Binder, ED, USA) at 200 °C from 2 hrs to 1 day. As can be seen from Fig. 1 and Fig. 2 modified CNTs are dispersed better than raw CNTs.

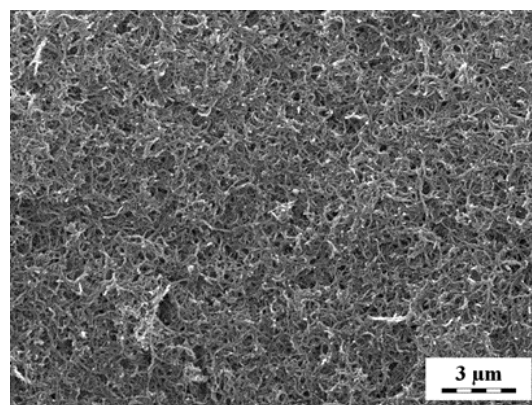


Fig. 1. SEM image of raw CNTs before surface modification

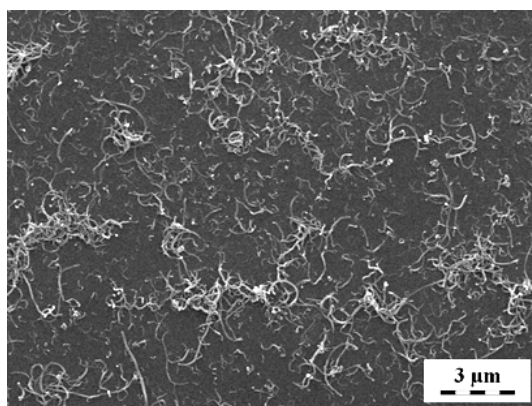


Fig. 2. SEM image of CNTs after modification by NMP

### Preparation of S184/CNT composite by Mechanical mixing

The first set of composites consisted of several samples with CNTs concentration varying from 0 to 3.4 vol.%. Calculated amounts of CNTs and S184 were placed into a beaker and stirred using mechanical mixer (IKA Labortechnik, Staufen, Germany) at 100 rpm for 1 hr. Then a curing agent was added and subsequently stirred at 100 rpm for 5 min. After that, the mixture was filled into the mold and placed into the vacuum desiccators where air bubbles were removed. Finally, the mold was closed and placed into drying oven where material cured at 70 °C for 12 hrs.

### Preparation of S184/CNT-NMP composite by Sonication

Several composites of different filler concentrations (0, 1, 2.2, 2.8, 4 and 4.5 vol.%) were prepared. The certain amount of CNT-NMP, 15 ml of acetone and S 184 were placed into 50 ml beaker and sonicated by an UZ Sonopuld HD 2070. The sonication frequency, power and time were 24 kHz, 400 W and 5 minutes, respectively. Then the beaker with the mixture was placed into the dish with hot oil (60 °C) and mixed using magnetic stirrer until evaporation of whole acetone. Prepared mixture was subsequently filled into the mold and placed into the vacuum desiccators for the removal of air bubbles. Finally, the mold was closed and placed into drying oven where material cured at 70 °C for 12 hrs.

### Preparation of S 184/CB composite by Mechanical mixing

As comparative systems, S 184 filled with different concentration of carbon black (1, 3, 5, 7, 8, 9 and 12 vol.%) were used. Calculated amount of carbon black and S 184 were placed into a beaker and stirred (IKA Labortechnik, Staufen, Germany) at 100 rpm for 1 hr. The curing agent was further added to the mixture and the latter was additionally stirred at 100 rpm for 5 min. The obtained mixture was then poured into the mold, evacuated and cured under the same conditions as in previous cases.

### Characterization of Electrical properties

To study the electrical properties of the obtained composites in DC and AC electric fields the samples of cylindrical shape were used. The current-voltage (I-V) characteristics were measured using programmable electrometer Keithley 6517A (USA). DC conductivity ( $\sigma_{DC}$ ) of the samples was determined from the measured I-V characteristics employing the following equation:

$$\sigma_{DC} = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{A} \quad (1)$$

where  $I$  [A] is electrical current,  $U$  [V] is voltage,  $A$  [cm<sup>2</sup>] is area of electrodes,  $d$  [cm] is thickness of the sample.

Measured data were fitted by the percolation theory, according to which is expressed as

$$\sigma_{DC} = \sigma_m (\varphi_c - \varphi_f)^q \quad (2)$$

where  $\sigma_{DC}$  [S cm<sup>-1</sup>] electrical conductivity of composite is,  $\sigma_m$  is electrical conductivity of matrix,  $\varphi_c$  is critical filler volume fraction,  $\varphi_f$  is filler volume fraction,  $q$  is experimentally determined exponent.

Dielectric properties of the composites were investigated by the impedance method. In the low frequency range from 10 Hz to 100 kHz an LCR bridge (Hioki 35-22, LCR Hi Tester, Japan) was employed, whereas at higher frequencies ranging from 1 MHz to 3 GHz the measurements were carried out by using Impedance Material Analyzer (Agilent E4991A, USA). The AC conductivity ( $\sigma_{AC}$ ) and the real and imaginary parts of permittivity ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) in low frequency region (from 10 Hz to 100 kHz) were calculated based on the values of impedance ( $Z$ ), capacity ( $C$ ), conductivity ( $G$ ) and loss factor ( $\tan\delta$ ) measured on LCR bridge as follows:

$$\sigma_{AC} = G \frac{d}{S} \quad (3)$$

$$\epsilon' = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{d}{S} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan\delta \quad (5)$$

where  $d$ ,  $A$  and  $\epsilon_0$  are thickness of the sample, area of electrodes and permittivity of vacuum, respectively. In the high frequency range (from 1 MHz to 3 GHz) the calculation of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  was done automatically by the Impedance Material Analyzer itself for the entire measured frequency band. To calculate the frequency dependence of  $\sigma_{AC}$  for the mentioned frequency range the following equation was used:

$$\sigma_{AC} = 2\pi f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (6)$$

where  $f$  is frequency.

## Results and discussion

### Current -Voltage characteristics

The current-voltage (I-V) dependencies of the composites with different amount of CNT, CNT-NMP and CB are shown in Figs. 3–5.

A semiconducting character of the composites in transition area causes non-linearity of the current-voltage (I-V) characteristics.

The non-linearity of I-V curves is quite pronounced for the composites with the low content of CNTs (~ 1–1.5 vol.%, Fig. 3) as well as for the composites containing



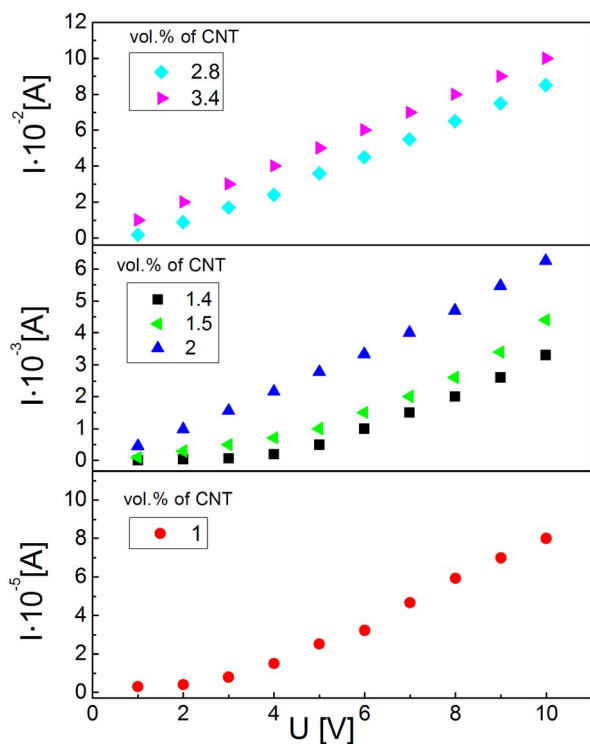


Fig. 3. I-V characteristic for the S184/CNT

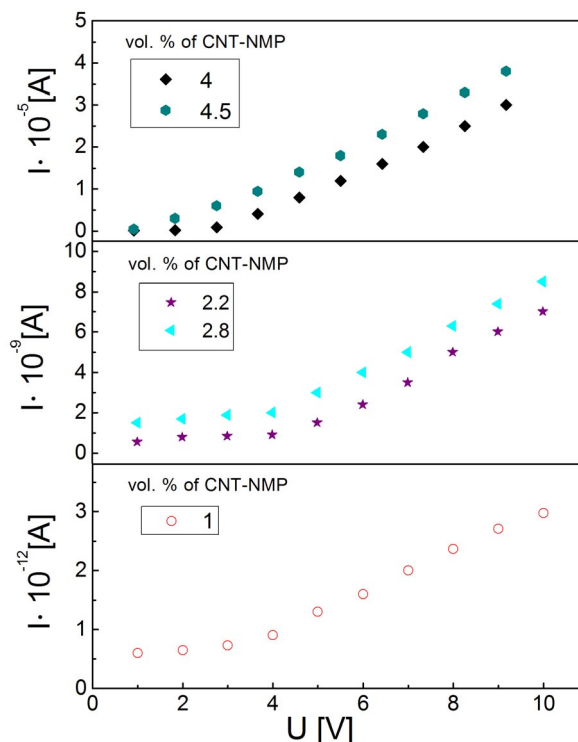


Fig. 4. I-V characteristic for the S184/CNT-NMP

1–3.4 vol.% of CNT-NMP (Fig. 4) and 1–8 vol.% of CB (Fig. 5). This can be explained by an activation conductance mechanism, where the presence of a certain number of conducting paths determines the increase of conductivity with increase of voltage: more electrons are activated and hop over the non-conducting silicone elastomer barriers between the conducting fillers islands/clusters. With increasing content of filler (~2–3.4 vol.% of CNT (Fig. 3), 4–4.5 vol.% of CNT-NMP (Fig. 4) and 9–12 vol.% of CB (Fig. 5) the I–V characteristics become linear. Thus, the ohmic charge transfer is given by direct contacts and the current increases with the voltage linearly.

#### DC electrical conductivity

We presume that once the volume fraction of CNT reaches a critical value, i.e. the percolation threshold, the new conductive structure starts to form. This indicates a phase transition from insulator to conductor state. The electrical conductivity of silicone polymer composites depends on the concentration of conductive filler. Fig. 6 shows the dependence of DC specific conductivity against conductive filler content measured at laboratory temperature 25 C for S184/CNT, S184/CNT-NMP and S184/CB composites. As regarding the pure silicone elastomer matrix, it is an electrical insulator with very low value of conductivity ( $\sigma_{DC}=5 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ ).

In the Fig. 6 we can see comparison of electrical properties of silicone elastomer with the non-dispersive (CNT) and dispersive (CNT-NMP) carbon nanotubes. Further, we studied conductive systems with particle filler (CB) in silicone elastomer.

The electrical measurements carried out on samples (S184/CNT) revealed that conductivity starts to rise at the filler content of about 1 vol.%. The values of electrical conductivity of the S184/CNT increased by more than nine orders of magnitude, i.e. from  $10^{-12}$  to  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  in the range of filler content of 1 to 3.4 vol.%. The electrical conductivity of S184/CNT showed slightly linear increase and reached  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  corresponding to conductive material when the CNTs content was 2.8 vol.%. The value of percolation threshold was reached at low content of conductive filler ( $\phi_c \sim 1 \text{ vol.}\%$ ), which is caused by poor dispersion and big bundles (agglomeration) where charge carriers are transported through conductive bundles of CNTs. A different behavior is noted for the carbon nanotubes modified by *N*-methyl-2-pyrrolidone, which caused insulation and separation of CNTs and exerted influence on the shift of percolation threshold to higher value ( $\phi_c \sim 4 \text{ vol.}\%$ ). This value of percolation threshold for CNT-NMP composite indicates good homogeneity and dispersion of CNTs in the silicone elastomer. The separation of CNTs decreases the probability of percolation cluster formation but increases the area of the

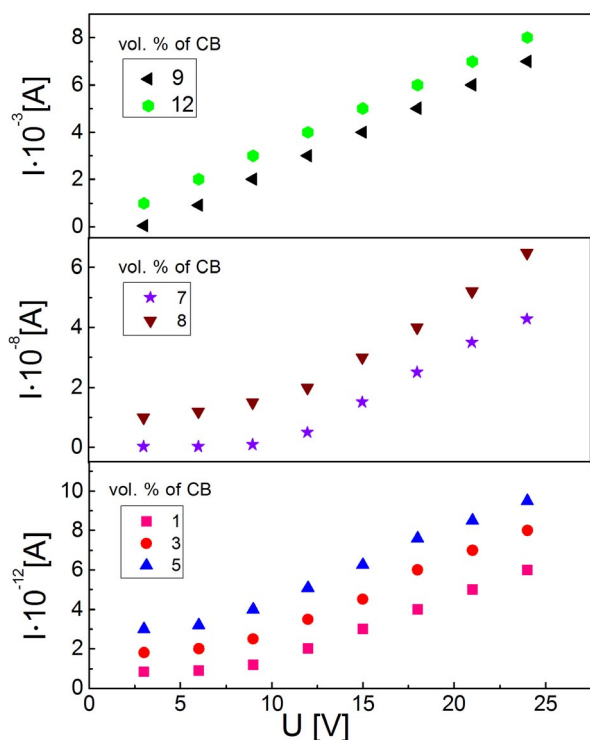
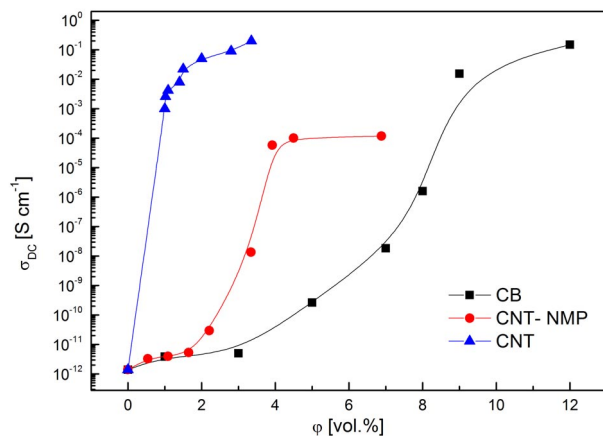


Fig. 5. I-V characteristic for the S184/CB

Fig. 6. The dependence of electrical conductivity  $\sigma_{DC}$  on the conductive filler content in the composite

CNT-polymer matrix interface. As can be seen, the good dispersion of CNTs shifts  $\phi_c$  to the higher value.

The percolation threshold of polymer composites with CB amounts to 9 vol.%. Such a high value of percolation threshold is caused by low aspect ratio of filler. Generally it is known that with an increase in the aspect ratio of filler the percolation threshold shifts to higher values.

### AC electrical conductivity

In Fig. 7 AC conductivity is presented as a function of applied frequency for all nanocomposites containing different conductive fillers (CNT, CNT-NMP, CB). AC conductivity for all systems has been calculated from the dielectric loss factor via eq. (6). For the composites AC conductivity is both frequency and CNT content dependent and increases by almost 8 orders of magnitude with increase in both frequency and volume content of fillers. AC spectra of specimens with filler concentrations below the percolation threshold display curve similarity and values proximity.

For system S184/CNT an abrupt increase of conductivity is observed (up to 6 orders of magnitude) in the specimens having CNT content in a range of 1.5 to 2 vol.%. This pronounced alternation is a first-hand indication that the percolation threshold has been already reached. AC conductivity spectra for the composites with 2.4 and 8 vol.% of filler (CNT, CNT-NMP and CB) content exhibit a wider plateau of the so called apparent DC conductivity.

Fig. 7 shows the frequency dependence of  $\sigma_{AC}$  for the composites containing different conductive fillers (CNT, CNT-NMP, CB) measured at room temperature. It can be seen that  $\sigma_{AC}$  increases linearly with the frequency, showing a typical behavior for non-conductive or semi-conductive materials. Again, the increase of conductivity at low frequencies with the incorporation of nanotubes is observed with a percolation threshold between 2.8 and 4 vol.% of CNT-NMP at 100 Hz (considered to be the DC conductivity) at room temperature. The conducting state of the composites becomes very pronounced above the percolation threshold. Composites containing 4–4.5 vol.% of CNT-NMP are definitely above the percolation threshold as the power law regime is particularly shifted to higher frequencies and thus the material behaves as an ohmic conductor with conductivity almost independent of frequency.

AC electrical conductivity of silicone elastomer with varying content of carbon nanotubes is shown in Fig. 7a).

The bulk electrical conductivity of silicone elastomer filled with 1 and 1.5 vol.% of CNTs increases with increase in frequency as expected for an insulating material with values of  $10^{-12}$  S  $\text{cm}^{-1}$  and  $10^{-11}$  S  $\text{cm}^{-1}$  at  $10^1$  and  $10^2$  Hz, respectively. A drastic increase in conductivity is observed for silicone elastomer at 2 vol.% of CNT ( $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) where the electrical conductivity is independent over a wide range of frequency indicating the formation of percolating path of CNT. Silicone elastomers with 2, 2.8 and 3.4 vol.% of CNT exhibit a frequency independent plateau up to a critical frequency above which the conductivity dispersion is observed.

### Dielectric properties

Additional frequency dependent measurements of the electrical properties are very useful for the investigation of

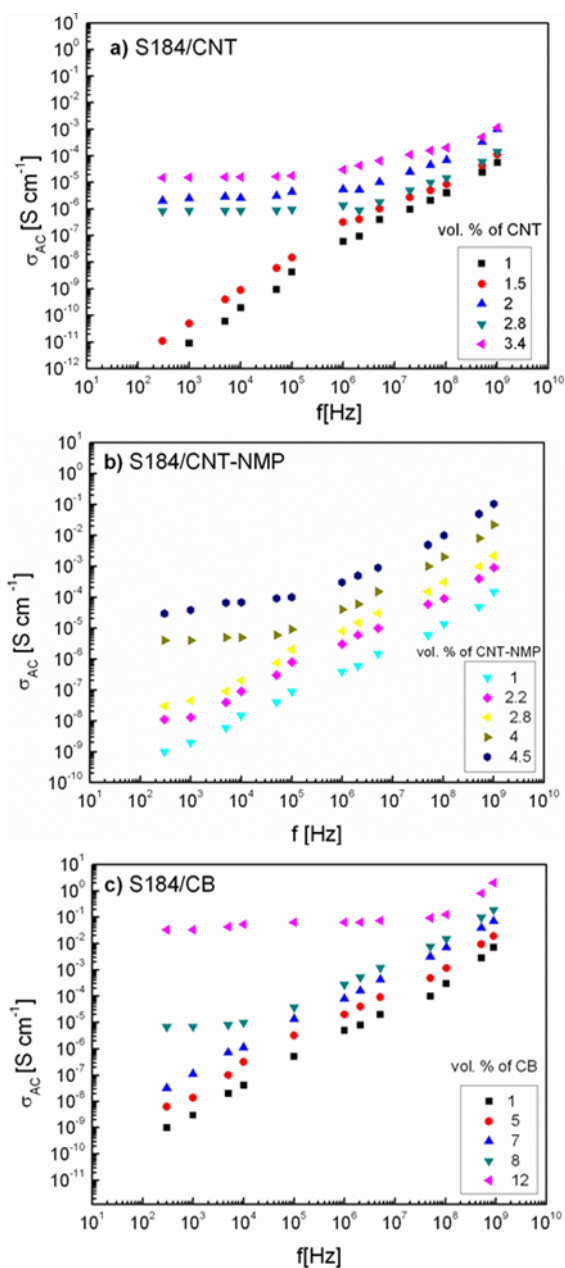


Fig. 7. The frequency dependence of electrical conductivity  $\sigma_{AC}$  for the: a) S184/CNT; b) S184/CNT-NMP; c) S184/CB

the conduction mechanisms of polymer composites. Electrical properties can be determined at various frequencies.

The frequency dependencies of the real part of the permittivity of conducting composites are shown in Fig. 8 characterizing the polarization of systems in an alternating field.

With the increase in content of CNTs from 1 to 3.4 vol. %  $\epsilon'$  increased. The highest value of  $\epsilon'$  for the composite filled with 2.8 vol.% of CNT reached  $\sim 116$ .

Real part of permittivity for S184/CNT-NMP composite is about 10 at approximately the same content of the filler (Fig. 8b). With increasing content of conductive filler this behavior changes. At low frequencies permittivity significantly increases with the increase in filler content but at a certain frequency a relaxation processes take place resulting in a drop of the permittivity with increasing frequency.

The difference in  $\epsilon'$  between the 184/CNT and S184/CNT-NMP composites increases rapidly, as the filler

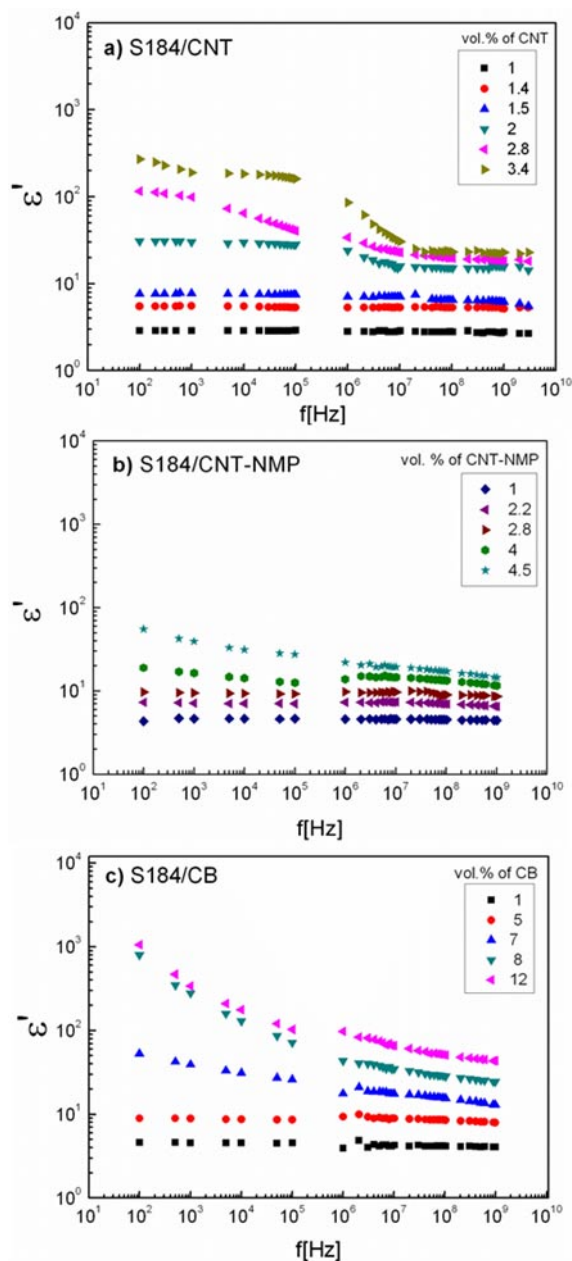


Fig. 8. The frequency dependence of real part of permittivity for the: a) S184/CNT; b) S184/CNT-NMP; c) S184/CB

concentration increases. At 2.8 vol.% of filler  $\epsilon'$  for S184/CNT and S184/CNT-NMP is 116 and 10 respectively. However, at 3.4 vol.% of filler  $\epsilon'$  of S184/CNT is about 270, whereas in S184 filled with 4 vol.% of CNT-NMP  $\epsilon'$  = 20. The systems of S184/CNT with poorly dispersed CNTs (with large bundles of CNTs) and those with well modified CNTs by NMP exhibit significant differences in the  $\epsilon'$  caused by the difference in number of charge carriers. The lower values of  $\epsilon'$  of materials (S184/CNT-NMP) were due to the organic solvent (NMP), which caused the insulation and separation of individual CNTs.

It is reasonable that higher  $\epsilon'$  can be obtained when the composites are filled with higher content of conductive filler due to the higher interfacial polarization at the conductive filler/ silicone elastomer interface.

The interfacial polarization can be more easily induced at lower frequency. Furthermore, the displacement current significantly lags behind the build-up potential as the frequency increased. Thus, it is reasonable that  $\epsilon'$  decreased with increasing frequency and exhibited a visible frequency-dependent dielectric response.

Fig. 8c shows dependencies of  $\epsilon'$  on frequency for the composites with CB. The  $\epsilon'$  is  $\sim 10$  for silicone elastomer filled with 5 vol.% of CB. It means that for composites filled with 5 vol.% of carbon black which is just a little higher than that for volume content of CNTs, the value of  $\epsilon'$  is the same. It is caused by the shape of filler in particular form. Aspect ratio can significantly influence behavior of polymer composites in AC electric field. The particular filler (CB) has  $L/D \approx 1$ , on other hand, fibrous filler (CNT) has  $L/D \approx 10^2\text{--}10^3$ , which can significantly influence the concentration of charge carriers at the end of fibrous filler and change values of  $\epsilon'$ .

## Conclusion

Conductive nanocomposites were obtained by incorporation of CNTs in silicone matrix. Nanocomposites with different concentrations of CNTs were characterized by means of electrical measurement of their DC and AC conductivities. It was established that the modification of CNT by NMP attended by ultrasonic agitation with liquid silicone lead to the homogenous dispersion of CNTs in silicone elastomer which doubles the value of percolation threshold of composites up to 4 vol.% of CNTs. This can be explained by individualization of CNTs thanks to technology developed. Additionally, the effect of aspect ratio of filler on percolation threshold in composites was studied. The results obtained proved the expectation that high aspect ratio of CNTs leads to lower value of percolation threshold compared to percolation threshold of composites filled with carbon black.

*The research was performed with the support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of Czech Republic, within the project Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111) and with the support of Operational Program Education for Competitiveness co-funded by the European Social Fund (ESF) and national budget of Czech Republic, within the framework of project Advanced Theoretical and Experimental Studies of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.07/2.3.00/20.0104).*

*The authors acknowledge two internal grants of TBU in Zlin No. IGA/FT/2012/024 and IGA/FT/2013/024 funded from resources of specific university research.*

## REFERENCES

- Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A.: *Science* 297, 5582, 787 (2002).
- Fukahori Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 60 (2005).
- Kirkpatrick S.: *Rev. Modern Phys.* 45, 574 (1973).
- Zallen R.: *The physics of amorphous solids*, xi, 304 p. Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- Celzard A., et al.: *Phys. Rev.*, B 53, 6209 (1996).
- Munsonmegee S. H.: *Phys. Rev.*, B 43, 3331 (1991).
- Martin C. A., et al.: *Compos. Sci. Technol.* 64, 2309 (2004).
- Coleman J. N., Khan U., Gun'ko Y. K.: *Adv. Mater.* 18, 689 (2006).
- Eitan A., et al.: *Chem. Mater.* 15, 3198 (2003).
- Song Y. S., Youn J. R.: *Carbon* 43, 1378 (2005).
- Song Y. S., Youn J. R.: *Polymer* 47, 1741 (2006).
- Wang Y., Wu J., Wei F.: *Carbon* 41, 2939 (2003).
- Wong S. S., et al.: *Nature* 394, 6688, 52 (1998).
- Park W. K., et al.: *Macromol. Res.* 13, 206 (2005).
- Funck A., Kaminsky W.: *Compos. Sci. Technol.* 67, 906 (2007).
- Curran S., et al.: *Synthetic Metals* 103, 2559 (1999).
- Andrews R., et al.: *Macromol. Mater. Eng.* 287, 395 (2002).
- Gojny F. H., et al.: *Compos. Sci. Technol.* 64, 2363 (2004).
- Xie H. F., et al.: *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys. 42, 3701 (2004).
- Du F. M., Fischer J. E., Winey K. I.: *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys. 41, 3333 (2003).
- Kwon J., Kim H.: *J. Polym. Sci.*, Part A: Polym. Chem. 43, 3973 (2005).
- Ramanathan T., Liu H., Brinson L. C.: *J. Polym. Sci.*, Part B: Polym. Phys. 43, 2269 (2005).
- Gong X. Y., et al.: *Chem. Mater.* 12, 1049 (2000).
- Harper C. A.: *Handbook of plastics, elastomers, and composites*. 3rd ed. McGraw-Hill, New York 1996.
- Kujawski M., Pearse J. D., Smela E.: *Carbon* 48, 2409 (2010).
- Ausman K. D., et al.: *J. Phys. Chem.*, B 104, 8911 (2000).

27. Giordani S., et al.: *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 243, 3058 (2006).
28. Giordani S., et al.: *J. Phys. Chem., B* 110, 15708 (2006).
29. Mac Kernan D., Blau W. J.: *Epl.* 83, 6 (2008).
30. Al-Saleh M. H., Sundararaj U.: *Carbon* 47, 1738 (2009).
31. Vilcakova J., et al.: *Molecules* 17, 13157 (2012).
32. Moon K. S., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 1294 (2000).
33. Paul A., Thomas S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 247 (1997).
34. Rupprecht L., Knovel (Firm), *Conductive polymers and plastics in industrial applications*, *Plastics Design Library*; Society of Plastics Engineers,; Norwich, N.Y.; Brookfield, Conn. p. viii, 285 p. ill. 22 cm (1999).

---

**CONTENTS**

---

<i>V. Babayan, N. E. Kazantseva, R. Moučka, J. Vilčáková, P. Sába</i>	RADIO ABSORBERS BASED ON POLYMER MAGNETIC COMPOSITES	s4
<i>P. Janota, M. Dvořáčková, I. Kuřitka</i>	METODA PRO TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY MATERIÁLŮ	s10
<i>M. Hribova, F. Rybníkar, J. Kucera, J. Sadílek</i>	ANNEALING OF UNIAXIALLY ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE	s16
<i>J. Kalous, L. Beníček, R. Čermák</i>	INFLUENCE OF HIGH PRESSURE ON THERMAL BEHAVIOR OF POLY(1-BUTENE) HOMOPOLYMERS	s21
<i>P. Mokrejš, S. Sukop, O. Krejčí</i>	CHARAKTERIZACE KERATINOVÝCH HYDROLYZÁTŮ PŘIPRAVENÝCH Z KUŘECÍHO PEŘÍ	s26
<i>G. Paravanova, B. Hausnerova, J. C. Beltran-Prieto</i>	RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CALCIUM CARBONATE SUSPENSIONS DETERMINED FROM CENTRIFUGATION	s32
<i>M. Rafajová, A. Minařík, P. Smolka, A. Mráček, J. Mašlík, M. Machovský</i>	FAKTORY DETERMINUJÍCÍ HYDROFOBITU MATERIÁLŮ NA BÁZI KŘEMÍKU	s35
<i>E. Rajnohová, A. Minařík, P. Smolka, A. Mráček, P. Urbanec</i>	MOŽNOSTI VYUŽITÍ TENZIOMETRICKÝCH METOD PRO CHARAKTERIZACI SAMO-ORGANIZAČNÍCH SCHOPNOSTÍ POLYSACHARIDŮ NA FÁZOVÉM ROZHRANÍ	s40
<i>P. Piyamanocha, T. Sedlacek, P. Filip, P. Saha</i>	CHARAKTERIZACE REOLOGICKÉHO CHOVÁNÍ SMĚSÍ HMW-PP/HMS-PP PRO PŘÍPRAVU PLASTOVÝCH PĚN	s44
<i>J. Hadač, P. Slobodian, P. Sába, P. Řiha</i>	EVALUATION RELAXED VOLUME OF <i>a</i> -PMMA AND <i>a</i> -PMMA/CB FROM HEATING	s50
<i>J. Hadač, P. Řiha, P. Slobodian, P. Saha, J. Kubát</i>	EFFECT OF AGING TIME ON A GLASS TRANSITION OF AMORPHOUS POLYMERS AT HEATING	s59
<i>P. Slobodian, M. Zatloukal, P. Saha</i>	MULTI-WALL CARBON NANOTUBE DISPERSION IN PMMA MATRIX STUDIED THROUGH RHEOLOGY	s66
<i>R. Stoček, O. Kratina, I. Kuřitka</i>	FOCUS ON FUTURE TRENDS IN EXPERIMENTAL DETERMINATION OF CRACK INITIATION IN REINFORCED RUBBER	s71
<i>L. Kutějová, J. Vilčáková, R. Moučka, N. E. Kazantseva, M. Winkler, V. Babayan</i>	A SOLVENT DISPERSION METHOD FOR THE PREPARATION OF SILICONE COMPOSITES FILLED WITH CARBON NANOTUBES	s78

---

**AUTHOR INDEX**

---

- Babayan V. s4, s78  
Beltran-Prieto J. C. s32  
Beníček L. s21  
  
Čermák R. s21  
  
Dvořáčková M. s10  
  
Filip P. s44  
  
Hadač J. s59  
Hadač J. s50  
Hausnerova B. s32  
Hribova M. s16  
  
Janota P. s10  
  
Kalous J. s21  
Kazantseva N. E. s4, s78  
Kratina O. s71  
Krejčí O. s26  
Kubát J. s59  
Kucera J. s16  
Kuřitka I. s10, s71  
Kutějová L. s78  
  
Machovský M. s35  
Mašlík J. s35  
Minařík A. s35, s40  
Mokrejš P. s26  
Moučka R. s4, s78  
Mráček A. s35, s40  
  
Paravanova G. s32  
Piyamanocha P. s44  
  
Rafajová M. s35  
Rajnohová E. s40  
Rybníkar F. s16  
  
Říha P. s50, s59  
  
Sadilek J. s16  
Sáha P. s4, s44, s50, s59, s66  
Sedlacek T. s44  
Slobodian P. s50, s59, s66  
Smolka P. s35, s40  
Stoček R. s71  
Sukop S. s26  
  
Urbanec P. s40  
  
Vilčáková J. s4, s78  
  
Winkler M. s78  
  
Zatloukal M. s66

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 108 (S), čís./no. Symposia • LISTY CHEMICKÉ roč./vol. 138, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 124 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze), ISSN 1803-2389 (CD verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: P. Chuchvalec • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, P. Holý, J. Horák, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Podešva, P. Rauch; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, J. Káš, M. Koman, J. Koubek, T. Mišek, K. Melzoch, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel. +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují • Redakce čísla Symposia (ISSUE EDITOR) I. Kuřitka, K. Vaculíková • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2014 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 180 Kč, roční plné předplatné 2014 (12 čísel) 1810 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 900 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 96 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 73 EUR (doručování via SCHS), 96 EUR + poštovné (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zaslány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: P. Holý • Dáno do tisku 25.4.2014.**