

Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů termoplast-minerální plnivo

Martin Barták

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin BARTÁK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů termoplast-minerální plnivo**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše dosavadního stavu poznání a přehled používaných aplikací se zaměřením na systémy termoplast – minerální plnivo.

- **definice nanokompozitu**
- **materiály**
- **příprava**
- **vlastnosti a použití**

2. Na základě této rešerše se pokuste nastínit směry budoucího vývoje v dané oblasti.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího BP

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

30. listopadu 2005

Termín odevzdání bakalářské práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006


prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan




prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Předložená práce obsahuje rešerši současného stavu výzkumu a vývoje vlastností, přípravy a aplikací nanokompozitů s termoplastickými polymerními matricemi a minerálními vrstevnatými plnivy. Zaměřuje se především na zhodnocení přínosu nanokompozitů oproti konvenčním materiálům spočívajícím ve zlepšení mnoha vlastností. Je podán též přehled metod přípravy nanokompozitů a technik používaných k jejich charakterizaci.

Klíčová slova:

DMA, interkalace, matrice, mechanické vlastnosti, modul, nanokompozit, ohnivzdornost, plnivo, SEM, TEM, tepelná stabilita, termoplast, WAXD, vrstevnatý křemičitan.

ABSTRACT

Submitted work contains a review of the present state of research and development properties, preparation and applications of nanocomposites in comparison with thermoplastic polymer matrices and mineral layered fillers. It is focused mainly on the benefit of nanocomposites against conventional materials, which consists in improvements of many properties. Moreover, a survey of nanocomposite preparation methods and technics used for their characterisation is given.

Keywords:

DMA, intercalation, matrix, mechanical properties, modulus, nanocomposite, fire retardant properties, filler, SEM, TEM, thermal stability, thermoplastic, WAXD, layered silicate.

Rád bych poděkoval Ing. et Ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, poskytnuté informace, připomínky a trpělivost, které mi věnoval v průběhu vypracování mé bakalářské práce.

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 DEFINICE NANOKOMPOZITU	10
1.1 KOMPOZITY.....	10
1.1.1 Rozdělení kompozitů podle rozměrů zpevňující fáze.....	10
1.2 NANOKOMPOZITY.....	11
1.2.1 Rozdělení nanokompozitů.....	11
2 MATERIÁLY	14
2.1 TERMOPLASTICKÉ POLYMERNÍ MATRICE	14
2.1.1 Polyetylen (PE)	14
2.1.2 Polyetylen (PP).....	14
2.1.3 Polykarbonát (PC).....	14
2.1.4 Nylon.....	15
2.1.5 Polyvinyl chlorid (PVC)	15
2.1.6 Etylvinyl acetát (EVA).....	15
2.2 NANOPLNIVA.....	15
2.2.1 Montmorillonit (MMT).....	16
2.2.2 Cloisite®	19
2.2.3 Princip působení plniva v nanokompozitech	20
3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	21
3.1 INTERKALACE	21
3.2 METODY PŘÍPRAVY	23
3.2.1 Interkalace polymeru nebo před-polymeru v roztoku.....	23
3.2.2 In situ interkalační polymerizace	24
3.2.3 Interkalace v tavenině	24
4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	26
4.1 TECHNIKY POUŽÍVANÉ K CHARAKTERIZACI STRUKTURY NANOKOMPOZITU	26
4.1.1 Zobrazovací techniky	26
4.1.2 Spektroskopické techniky	28
4.1.3 Konfokální fluorescenční spektroskopie	31
4.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	33
4.2.1 Dynamická mechanická analýza (DMA)	33
4.2.2 Halpin-Tsai-Nielsen modul pružnosti.....	36
4.2.3 Modul v tahu	37
4.3 TEPelné VLASTNOSTI	39
4.3.1 Tepelná stabilita	39
4.3.2 Ohnivzdornost	42
4.4 DALŠÍ VLASTNOSTI.....	43
4.4.1 Bariérové vlastnosti proti přenosu plynů a par	43
4.4.2 Optická propustnost	45

ZÁVĚR.....	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	53
SEZNAM OBRÁZKŮ	56
SEZNAM TABULEK.....	58
SEZNAM PŘÍLOH.....	59

ÚVOD

Kompozitní materiály se staly objektem výzkumu a vývoje v celosvětovém měřítku. Poptávka po kompozitech na trhu neustále vzrůstá. Kompozitní materiály se v dnešní době používají i na místech, kde to dříve nebylo z různých důvodů možné. Řízená výroba kompozitů se neustále zdokonaluje a umožňuje tak vyrobit vhodný materiál přesně podle potřeb zákazníka. Významným pokrokem ve zlepšování vlastností kompozitů bylo zavedení nanoplniv a příprava nanokompozitů. Nanokompozitní materiály se v současnosti hojně využívají v mnoha odvětvích a to sice od velice specifických oborů jako je letecký, kosmický průmysl nebo medicína až po zcela běžné obory typu automobilový, elektrotechnický, průmyslová výroba, stavebnictví, textilní průmysl, kosmetika, sport a dokonce i domácnost nebo papírenství.

V automobilovém průmyslu se z nanokompozitních materiálů vyrábí například katalyzátory, samočisticí nepoškrabatelné laky, nárazníky a střechy některých automobilů. V elektronice se kompozity využívají pro výrobu vysokokapacitních záznamových médií, logických obvodů na molekulární úrovni, zobrazovacích zařízení s vysokým rozlišením, fotomateriálů, fotočlánků, palivových článků a vysokokapacitních baterií.

Při vývoji moderních vojenských zbraní, vozidel, lodí a letounů se staly kompozitní materiály dnes již téměř nepostradatelnými. Pracuje se na prototypch bombardérů, stíhacích letounů, helikoptér, vrtulníků, tanků a vznášedel, které jsou z více než 50% postavené z kompozitů. Navíc tato technologie zlepšuje u většiny prototypů jejich „neviditelnost“ (stealth) na radarech. Ve stavebnictví jsou kompozity využívány k výrobě nosníků zdí, izolačních materiálů nové generace, samočisticích fasádních nátěrů a antiadhezních obkladů. Ve sportu se využívají kompozitní materiály k výrobě hokejových holí, lyží a hůlek, tenisových raket a rybářských prutů.

Kompozity se používají ve stále větší míře hlavně díky tomu, že jejich jednotlivé vlastnosti (zejména mechanické) můžeme poměrně snadno upravovat, skládají se totiž ze dvou nebo více složek. I když jednotlivé složky nemají požadované vlastnosti, správným postupem výroby a kombinací těchto složek lze významně ovlivnit výsledné vlastnosti.

Předkládaná bakalářská práce se zaměřuje na jednu z oblastí kompozitů a to sice na kompozity s částicovým vrstevnatým jílovitým plnivem a termoplastickou polymerní maticí (nanokompozity).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEFINICE NANOKOMPOZITU

1.1 Kompozity

Kompozitní materiály jsou heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, mezi nimiž je rozlišitelné rozhraní. Jednotlivé fáze pak mají většinou jiné chemické složení a také odlišné fyzikální a mechanické vlastnosti. Spojitá fáze je matrice a druhou nespojitou fází tvoří částice plniva různého tvaru a typu, tato fáze se obvykle nazývá zpevňovací. Správná kombinace matrice, typu a tvaru zpevňovací fáze a vhodná volba jejich vzájemného objemového poměru pak určuje výsledné vlastnosti daného kompozitu. Velkou výhodou kompozitních materiálů oproti klasickým materiálům je variabilita ve smyslu úpravy jejich vlastností. Pouhou změnou objemového poměru fází lze velice snadno získat kompozit s odlišnými vlastnostmi [1].

Matrice má oproti plnivu nižší pevnost, zato je však pružnější. U matrice se také zpravidla efektivně využívá nižší hustoty, než jakou má zpevňující fáze kvůli snížení celkové hmotnosti kompozitu. Matrice je hlavním nositelem všech důležitých mechanicko-fyzikálních a chemických vlastností. Základní funkcí matrice je přenos vnějšího zatížení na zpevňující fázi. Matrice také spojuje částice plniva, chrání ji před mechanickým či chemickým poškozením. Dále matrice odděluje jednotlivé částice zpevňující fáze a brání rozvoji křehkého porušení kompozitu. Role matrice se obecně zvyšuje s klesajícím obsahem zpevňující fáze. Plnivo má obvykle mnohem vyšší pevnost a modul pružnosti zhruba o řád vyšší než matrice. Zpevňující fáze přenáší většinu vnějšího zatížení. Volba tvaru a zejména typu plniva pak výrazně ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu [2].

1.1.1 Rozdělení kompozitů podle rozměrů zpevňující fáze

Kompozity lze podle rozměrů zpevňující fáze dělit následovně:

Makrokompozity:

Makrokompozity obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm a jsou používány především ve stavebnictví (železobeton, tj. beton zpevněný ocelovými lany nebo pruty, polymerbetony obsahující drcené kamenivo a pryskyřici). Za makrokompozity

lze považovat i plátované kovy, vícevrstvé materiály a konstrukce (např. chodníky a vozovky).

Mikrokompozity:

V průmyslu mají největší význam mikrokompozitní materiály, u kterých největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí 10^0 až 10^2 μm . Oproti kovům a jejich slitinám mají mikrokompozitní materiály menší hustotu a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tj. dosahují velké měrné pevnosti (σ_{pt}/ρ) a měrného modulu (E/ρ).

Nanokompozity:

Za nanokompozity považujeme materiály, jejichž částice výztuže mají nejméně jeden příčný rozměr od 1 nm.

1.2 Nanokompozity

Nanokompozity představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu, jež se začíná v posledních letech stále více uplatňovat. Nanokompozity jsou dvoufázové materiály tvořené polymerní maticí a zpevňující fází, jejíž alespoň jeden rozměr spadá do oblasti nanometrů (10^{-9} m), odtud je odvozen název nanokompozit [3].

Plniva mohou mít obecně jeden (synteticky připravené nebo z přírodních zdrojů získané hlinitokřemičitanové nanodestičky), dva (zejména uhlíkové nanotrubičky, nanovlákná) či tři (syntetické siloxany, silica) rozměry v nanometrech.

1.2.1 Rozdělení nanokompozitů

Nanokompozity lze rozdělit dle několika hledisek. Mezi nejdůležitější způsoby rozdělení nanokompozitů patří rozdělení podle typu polymerní matrice, tvaru zpevňující fáze a symetrie fyzikálních vlastností.

Podle typu polymerní matrice [4]:

Termoplasty, kterými jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyetylen (PE), polykarbonát (PC), polyetylen tereftalát (PET) a další, jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty nad jistou charakteristickou teplotu. Touto teplotou může být teplota tání (T_m) u semikrystalických polymerů jako PP, PE, polyéter éterketon (PEEK), polyamid (PA), atd. nebo teplota skelného přechodu (T_g) u amorfních polymerů jako jsou polymetyl metakrylát (PMMA), PS, PC, atd. Po ochlazení pod tuto charakteristickou teplotu tekuté polymery opět přejdou do pevného skupenství. Charakteristickým strukturním znakem termoplastů jsou dlouhé molekuly a polymerační stupeň v rozmezí 10^3 až 10^6 . Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, které zaručují kohezní pevnost polymerního tělesa jsou většinou slabé, van der Waalsovské interakce, vodíkové můstky, atd.

Termosety, jakými jsou například epoxidy, bismaleimidy, polyimidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenol formaldehyd, jsou obvykle dodávány ve formě více či méně viskózních tekutin s konzistencí řídkého medu tvořené relativně malými molekulami. Tyto “monomery“ či “oligomery“ jsou polymerizovány (vytvrzeny) chemickou reakcí vedoucí ke vzniku chemických vazeb mezi těmito malými molekulami po dodání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzení probíhá buď za pokojové teploty nebo za zvýšených teplot. Způsob, kterým vytvrzování probíhá do značné míry ovlivňuje vlastnosti výsledného termosetu. Jelikož při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými malými molekulami, vzniká místo dlouhých lineárních molekul, které jsou charakteristické pro termoplasty, třidimenzionální polymerní síť s různou hustotou. V ideálním případě je celý makroskopický termosetový výrobek vlastně jedinou obrovskou makromolekulou. Tento fakt způsobuje, že vytvrzený termoset zůstává v pevné fázi i po zahřátí, což zvyšuje jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, i když to na druhé straně zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost.

Termoplasty mají mezi aplikacemi nanokompozitů naprostou převahu. Kromě technologie výroby ovlivňuje volba termoplastické nebo termosetové matrice především způsob tvarování, recyklaci a spojování jednotlivých komponent do konečného produktu.

Podle tvaru zpevňující fáze [1]:

Z hlediska tvaru zpevňující fáze lze nanokompozity rozdělit na tři druhy. Přičemž volba tvaru plniva značně ovlivňuje výsledné vlastnosti nanokompozitu.

Pokud mají částice plniva všechny tři rozměry v nanometrech, hovoříme o izodimenzionálních částicích. Tyto částice mají kulovitý tvar.

Částice plniva, které mají dva rozměry v nanometrech a třetí rozměr je delší, mají tvar vlákna. Jsou ve značném rozsahu studované zejména na zpevnění poddajných materiálů s výjimečnými vlastnostmi.

Částice plniva s jedním rozměrem v nanometrech mají deskovitý tvar. Oproti pouhým několika nanometrům tloušťky jsou několik set až tisíc nanometrů široké a dlouhé. Jedná se tedy o vrstevnaté nanokompozity.

Podle symetrie fyzikálních vlastností [4]:

Termín izotropní indikuje, že materiálové vlastnosti jsou ve všech směrech stejné (nejsou funkcí orientace). To znamená, že všechny roviny procházející jedním bodem tělesa vyrobeného z tohoto materiálu jsou rovinami symetrie materiálových vlastností.

Jako ortotropní označujeme materiál, který má tři vzájemně kolmé roviny symetrie materiálových vlastností. Jelikož jsou vlastnosti určovány strukturou, lze říci, že stejné roviny jsou i rovinami symetrie struktury kompozitu. V nejjednodušším případě to znamená, že těleso má jiné vlastnosti v jednom směru a jiné ve směru kolmém. Částicové kompozity lze ve většině případů považovat za makroskopicky izotropní, i když lokálně může mít jejich odezva neizotropní charakter (neizometrický tvar částic plniva).

Jestliže vlastnosti materiálu nevykazují žádné roviny symetrie, hovoříme o anizotropním materiálu. V teorii kompozitů se setkáváme s pojmem kvaziizotropní materiál, který znamená, že daný kompozit je možno v makroskopickém měřítku (celý dílec) považovat za izotropní. Mikroskopicky je však takový materiál anizotropní. Je zřejmé, že s klesající symetrií vlastností narůstá počet materiálových konstant (parametrů), které je nutno znát k úplnému popisu vztahů mezi napětím a deformací daného kompozitního tělesa.

2 MATERIÁLY

2.1 Termoplastické polymerní matrice

Termoplasty jsou široce používány jako matrice ve vrstevnatých křemičitých nanokompozitech. Mezi nejdůležitější patří: [5], [6]

2.1.1 Polyetylen (PE)

Nanokompozity s PE matricí mohou být syntetizovány interkalací polymeru nebo před-polymeru v roztoku, in situ interkalační polymerizací nebo polymerizací v tavenině.

Tyto nanokompozity vykazují vyšší deformační teploty, zvýšenou ohnivzdornost, zvýšené moduly, lepší bariérové vlastnosti a snížený koeficient tepelné roztažnosti, což je předurčuje k použití v aplikacích automobilového průmyslu a vzhledem k jejich nízké hmotnosti také pro vysoko-tepelné aplikace například v letectví.

2.1.2 Polyetylen (PP)

PP má široké použití v aplikacích jako balení, vlákna, automobilový průmysl, netrvanlivé zboží a v pozemním stavitelství.

2.1.3 Polykarbonát (PC)

PC jsou důležité ve strojírenství pro své unikátní vlastnosti jako jsou propustnost, tuhost, tepelná stabilita a rozměrová stabilita. Pro tyto vlastnosti nalézají použití v mnoha aplikacích jako například kompaktní disky, zvukotěsné stěny, kojenecké krmicí láhve, elektrické komponenty, ochranné přilby a skla světlometů.

2.1.4 Nylon

Nylon je používán k výrobě vláken zubních kartáčků, vláken pro některé oděvy jako jsou například pláštěnky a je také používán v automobilovém průmyslu pro výrobu samomazných převodovek a ložisek.

V nanokompozitech zvyšuje tepelnou stabilitu, tuhost, odolnost vůči chemikáliím a rozpouštědlům, ohnivzdornost, zlepšuje bariérové vlastnosti a snižuje úbytky hmotnosti.

2.1.5 Polyvinyl chlorid (PVC)

PVC má vysokou chemickou odolnost a odolnost vůči oděru, je často používán v trvanlivých aplikacích jako jsou například roury, okenní profily, obklady, izolace kabelů a podlahoviny.

2.1.6 Etylenvinyl acetát (EVA)

EVA je hojně používaný materiál při výrobě kabelů. Často obsahuje velké množství anorganického plniva, jako je například trihydroxid hlinitý (ATH).

EVA v nanokompozitech zvyšuje tuhost, zlepšuje bariérové vlastnosti, zvyšuje tepelnou stabilitu, ohnivzdornost a odolnost vůči chemikáliím a rozpouštědlům.

2.2 Nanoplňiva

Používání přírodních nanoplňiv má ekologický, ale také ekonomický význam. Jejich přítomnost v nanokompozitu sebou nese mnoho výhod a zlepšení. Jako příklad lze uvést, že při používání jílového nanoplňiva je dosaženo mezifázového povrchu 500-800 m²/g, což oproti běžným typům sazí s povrchem 50-100 m²/g nebo uhličitanu vápenatému s povrchem 10 m²/g znamená několikanásobně vyšší hodnoty. Díky obrovskému mezifázovému povrchu mezi maticí a nanoplňivem i při velice malém obsahu nanoplňiva (běžně 3–5 hmot.%) dochází ke značným zlepšením mechanických a fyzikálních vlastností. Mezi ně patří zvýšení modulu pružnosti, zlepšení bariérových vlastností pro

vodní páru, rozpouštědla a plyny (především O_2 a CO_2), dále zvýšení rozměrové stability, retardace hoření a další [3].

Předmětem bakalářské práce jsou termoplasty, kde se pro přípravu nanokompozitů nejčastěji používají vrstevnaté křemičitany (jeden rozměr v nanometrech) jako jsou hectorit, saponit a zejména pak montmorillonit a jeho modifikace (reprezentované např. Cloisite®).

2.2.1 Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit byl objeven v roce 1847 v městečku Montmorillon v prefektuře Vienne ve Francii, ale byl nalézán na mnoha místech po celém světě nazývaný různými jmény [7]. Montmorillonit je velice měkký hlinitokřemičitanový minerál, který se formuje do mikroskopických krystalů a tvoří jíly. Montmorillonit je členem rodiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura), což znamená, že se skládá ze dvou vrstev tetraedrů SiO_4 , které sendvičově obklopují jednu vrstvu oktaedru $Al_2(OH)_6$. Částice montmorillonitu mají deskovitý tvar a průměr pouhý zhruba $1 \mu m$ [8]. Toto seskupení se u minerálu periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvami je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými iony alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationy se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} , ... za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou nerovnováhu náboje v mřížce.

Montmorillonit stejně jako ostatní jíly při přidavku vody začne bobtnat. Voda v mezivrstevním prostoru však způsobuje, že montmorillonit bobtná mnohem více než jiné druhy jílu. Velikost takového nabobtnání velkou měrou závisí na typu kationu obsaženého v montmorillonitu. Přítomnost sodíku jako převládajícího kationu může vyústit v nabobtnání až na několiknásobek původního objemu montmorillonitu [8].

Charakteristika montmorillonitu:

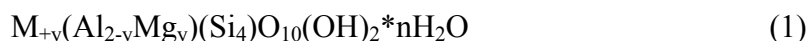
- Chemické složení: $(Na, Ca)(Al, Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6 - nH_2O$
- Název: Hydrated Sodium Calcium Aluminum Magnesium Silicate Hydroxide

- Třída: silikáty
- Podtřída: fylosilikáty
- Skupina: smektické jíly
- Barva: bílá, šedá nebo růžová s odstíny žluté a zelené
- Lesk: matný
- Krystalický systém: monoklinický
- Krystalické vlastnosti: nevyskytuje se ve velkých jednotlivých krystalech, je nalézán ve stlačeném (destičkovém) stavu
- Štěpnost: ideální
- Tvrdost: 1-2
- Hustota: 2,3 – 3 g.cm⁻³
- Další charakteristiky: při přidavku vody bobtnají krystaly až několikanásobně [9]

Vhodné vlastnosti montmorillonitu:

- Jemnost částic (většina částic má plošné rozměry 300-600 nm)
- Struktura „balíčku karet“ (využitelnost v hybridních systémech polymer-montmorillonit)
- Iontovměnná schopnost (v mezivrstvách výměna kationů vč. organických)
- Vysoký povrchový náboj částic montmorillonitu
- Aktivní místa na povrchu montmorillonitu (OH skupiny na Si, Al)
- Kyselost ve smyslu Lewisovy/Broenstedtovy teorie

Teoretické složení montmorillonitu:



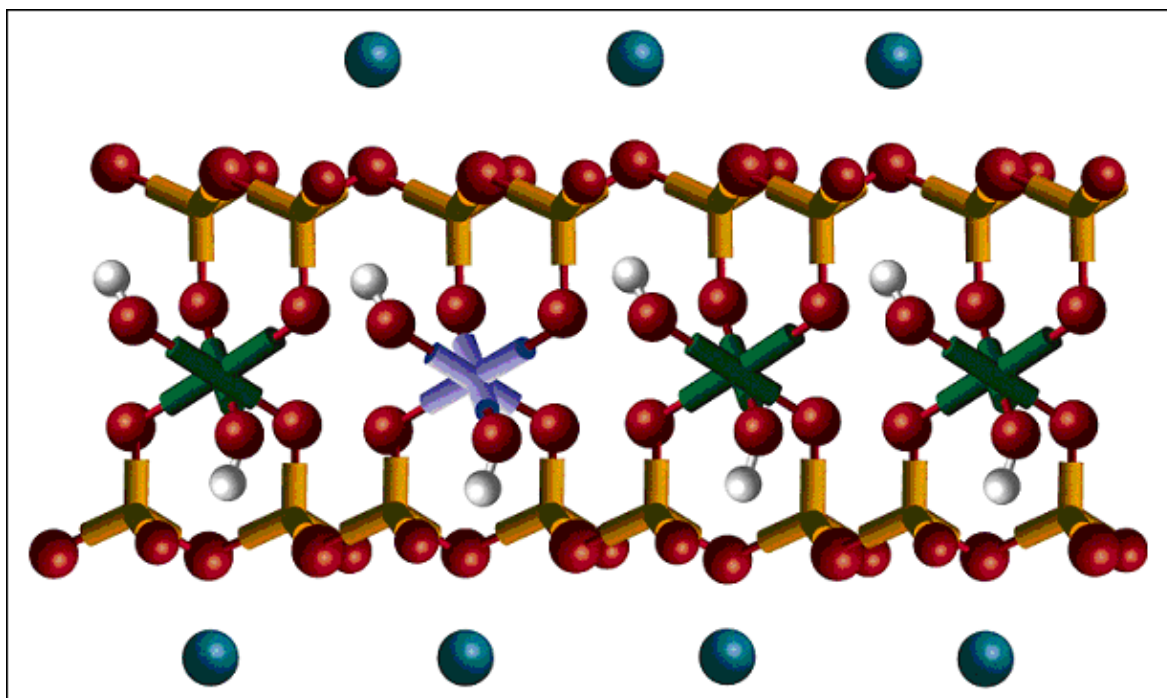
Tento přesný vzorec se však v přírodě nevyskytuje, protože centrální kovové iony (Al^{3+} a Si^{4+}) ve vnitřní krystalické mřížce bývají substituovány za iony s nižší valencí jako např. iony hořčíku, železa, manganu a příležitostně i lithia. Substitucí vzniká nábojová nerovnováha na rovném povrchu každé destičky. Tato nábojová nerovnováha se neutralizuje adsorbací hydratovatelných kationů, nejvýznamnější jsou kationy sodíku a vápníku.

Příklad vzorce používaného montmorillonitu:

Tento vzorec montmorillonitu odpovídá jílu nalezenému v lokalitě Ivančice v České republice.

Teoretická struktura montmorillonitu:

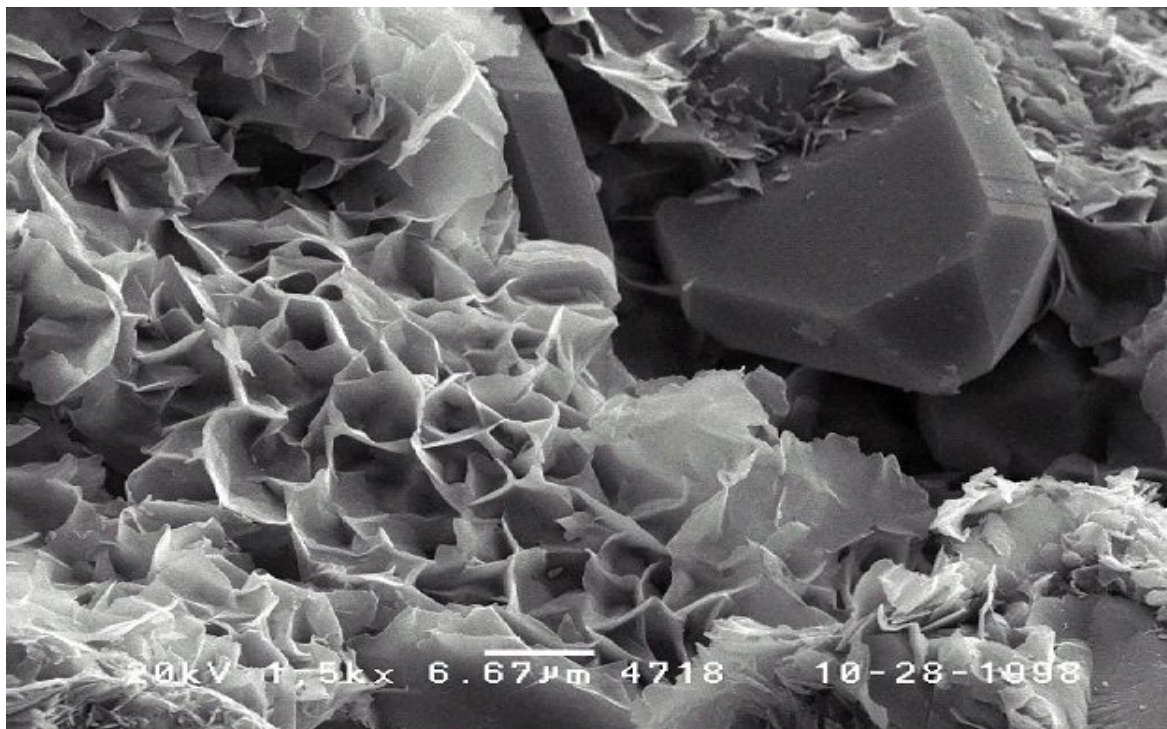
Na obrázku (obr. 1) je zobrazena teoretická struktura montmorillonitu.



Obr. 1. Teoretická (idealizovaná) struktura montmorillonitu. Odlišnou barvou je vyznačeno centrum oktaedru, kde Al^{3+} může být nahrazen Fe^{3+} nebo Mg^{2+} . Převzato z [10].

Příklad morfologie používaného montmorillonitu:

Na obrázku (obr. 2) je zobrazena morfologie jednoho z běžně používaných montmorillonitů.



Obr. 2. Morfologie jednoho z běžně používaných montmorillonitů. Převzato z [11].

2.2.2 Cloisite®

Cloisite® jsou jíly komerčně vyráběné americkou firmou sídlící v Texasu, která se jmenuje Southern Clay Products, Inc. Jedná se o aditiva skládající se z organicky modifikovaných vrstevnatých hořečnatých, hlinitých a křemičitých nanodestiček. Tyto nanodestičky jsou široké asi 1 nm a dlouhé přibližně 70–150 nm.

Povrch nanodestiček je modifikován organickými chemikáliemi tak, aby umožnil úplnou disperzi a poskytoval dobrou mísitelnost s termoplasty, pro které byly navrženy z důvodu zlepšení jejich vlastností [12]. Příklady materiálových listů vybraných produktů řady Cloisite® jsou uvedeny v přílohách práce P I až P VI.

Zlepšení vlastností termoplastů přidávkem Cloisite® [12], [13]:

- Zvýšení modulu pružnosti v ohybu a tahu
- Zlepšení některých bariérových vlastností (vlhkost, rozpustnost,...)
- Zvýšení rozměrové stability
- Zvýšení odolnosti vůči deformaci teplem
- Zvýšení retardace hoření

- Zlepšení recyklačních vlastností
- Zjednodušení barvení plastů
- Snížení přilnavosti fólií
- Zlepšení fyzikálních vlastností produktů v některých speciálních aplikacích

2.2.3 Princip působení plniva v nanokompozitech

Nositelem tuhosti částicových kompozitů je jak plnivo, tak i polymerní matrice. Role matrice se zvyšuje obecně s klesajícím obsahem plniva. Zvýšení tuhosti má u nanokompozitů dva mechanismy. Primárním mechanismem ztužení u částicových kompozitů je prostá náhrada části objemu nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem. Strmost, s jakou roste modul pružnosti s obsahem plniva, je dána především tvarem a velikostí částic s poměrně malým efektem vlastního modulu pružnosti plniva, zvláště v oblasti prakticky využívaných obsahů běžných plniv jako vápenec (CaCO_3), hydroxid hlinitý (Al(OH)_3), mastek atd. (40-50 hmot.%). U neizometrických plniv s částicemi ve tvaru jiném než kulovém (mastek, Mg(OH)_2 , krátká skleněná vlákna, atd.) se především u vyšších obsahů plniv nad 20 hmot.% objevuje výrazný efekt orientace částic plniva, který je výraznější než efekt orientace struktury polymerní matrice. Modul pružnosti takových kompozitů roste s obsahem plniva rychleji než v případě kompozitů s izometrickými částicemi (CaCO_3 , Al(OH)_3). V případě, že velikost částic plniva neklesá pod 500 nm, je ztužení matrice v důsledku snížení segmentální pohyblivosti řetězců v blízkosti povrchu částic plniva při běžném obsahu plniva pouze sekundární co do důležitosti. Na významu tento efekt nabývá především u vysoce plněných plastů s obsahem plniv nad 40 obj.% [4].

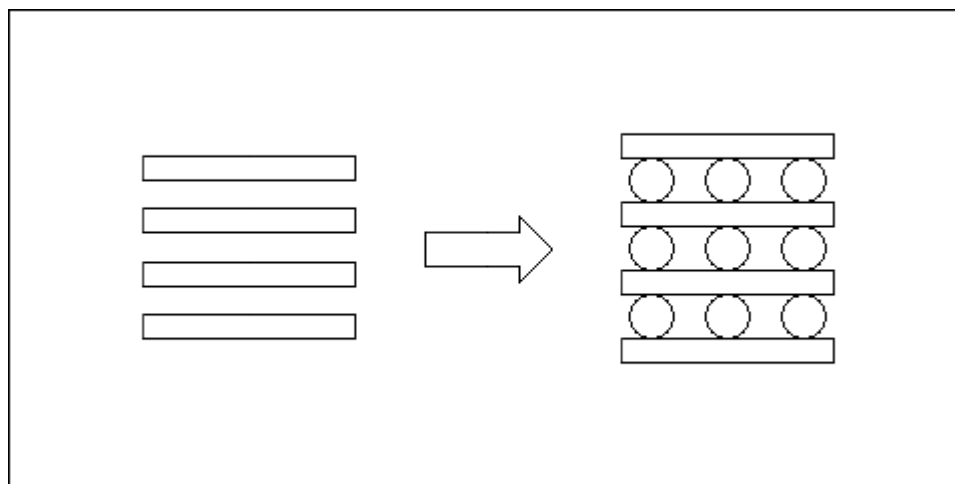
V případě, kdy je maximální velikost částic menší než 0,5 μm (500 nm), je v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí (nad 50 m^2/g plniva) efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva primárním. Tento jev je základem vysokého relativního nárůstu modulu pružnosti již při velmi malém obsahu plniva v nanokompozitech. Přestože je této oblasti věnována pozornost jak v teoretických tak v experimentálních pracích, nebyl dosud jednoznačně tento jev popsán a vztahy mezi strukturálními parametry a modulem pružnosti nejsou dosud uspokojivě obecně kvantifikovány [4].

3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ

3.1 Interkalace

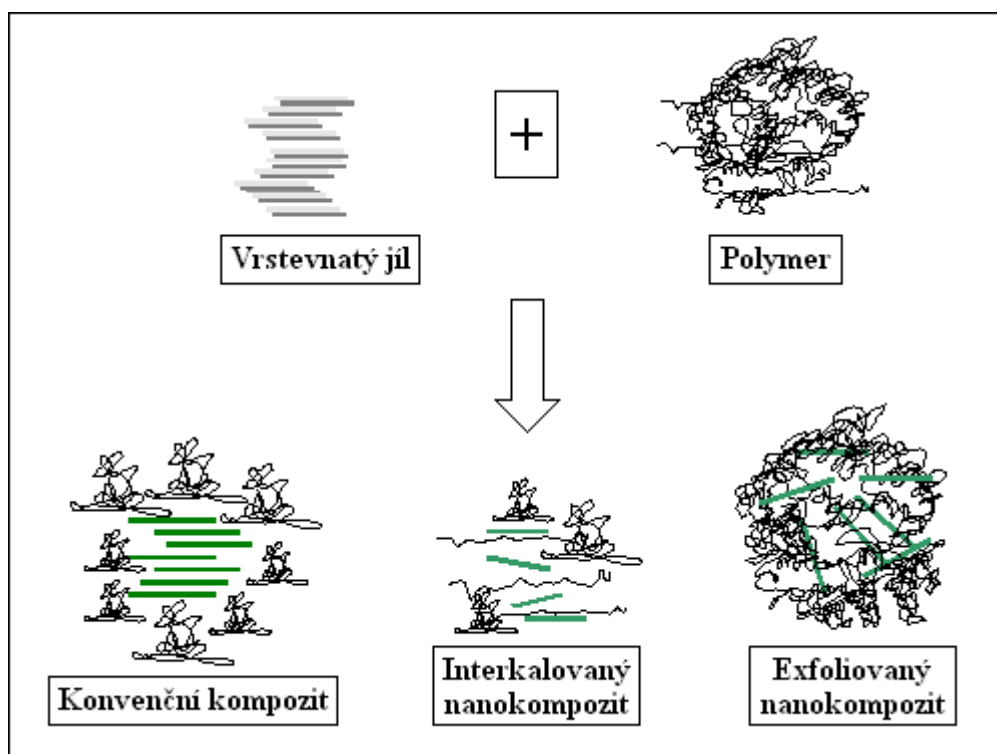
Interkalace představuje stále ještě poměrně novou metodu řízené výroby nanomateriálů s předem danými vlastnostmi. Je založena na tom, že se polymerní molekuly matrice vsunou mezi vrstvy vhodných jílových minerálů. Tím se zvětší mezivrstevní prostor. Přitom je podstatné, že narozdíl od běžně používaného mechanického rozptýlení (dispergace) anorganických částic do již hotového polymeru, je v tomto případě polymerní složka syntetizována v těsném kontaktu s anorganickou nanostrukturou. Vyztužující částice tedy zůstanou při vzniku polymerní matrice na svém původním místě.

Vsunutí atomů nebo molekul do krystalické struktury se obecně nazývá interkalace a výsledná struktura interkalát. Polymerací za přítomnosti anorganických nanočástic, tedy vznikne polymerní interkalát. Princip interkalace je znázorněn na obrázku (obr. 3) [14].



Obr. 3. Proces interkalace, vkládání atomů nebo molekul mezi vrstvy hostitelské krystalické struktury. Převzato z [14] a upraveno.

Syntézou vrstevnatého jílu s polymerní maticí v závislosti na jejich vlastnostech, zvoleném interkalárním činidle, podmínkách a metodě přípravy lze získat tři hlavní typy kompozitů. Jedná se o konvenční (fázově oddělené) kompozity, interkalované nanokompozity a exfoliované (rozvrstvené) nanokompozity. Jednotlivé typy kompozitů jsou zobrazeny na obrázku (obr. 4).



Obr. 4. Tři hlavní typy kompozitů vzniklých spojením vrstevnatého jílu a polymerní matrice: konvenční (fázově oddělený) kompozit, interkalovaný nanokompozit a exfoliovaný (rozvrstvený) nanokompozit. Převzato z [15] a upraveno.

V konvenčních (fázově oddělených) kompozitech není polymerní matrice schopna interkalace mezi vrstvy jílu, takže částice jílu působí jako mikroplnivo. V případě interkalovaných nanokompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy křemičitých agregátů, které poněkud expandují, ale zůstávají pohromadě. V exfoliovaném (rozvrstveném) nanokompozitu jsou jednotlivé vrstvy plniva zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matrici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění. Obvykle je obsah plniva exfoliovaného nanokompozitu mnohem menší než u interkalovaného nanokompozitu [16].

Zatímco v přírodních jílech se v mezivrstevním prostoru nacházejí kationy kovů a proměnlivý obsah vody, v interkalovaných jílech je vyplněn molekulami či komplexními ionty. Vlastnosti produktu potřebné pro danou aplikaci se pak řídí koncentrací a druhem molekuly a zejména vhodnou kombinací hostitel – host. Interkalace tak představuje cestu k

vývoji nových materiálů s předem danými vlastnostmi. Vývoj selektivních sorbetů a katalyzátorů je založen na interkalaci velkých komplexních kationů do mezivrstevního prostoru vrstevnatých silikátů. Tyto kationy působí v mezivrstvi jako pilíře vytvářející dutiny pro sorpci velkých organických molekul z vodního prostředí, jako jsou polychlorované bifenyly či aromatické uhlovodíky. Selektivitu je možné řídit rozměrem kationu. Pro kontrolu porozity je také významná uspořádanost pilířů, která vyžaduje určitou souhru ve vzájemném působení hostitele a hosta, ale tento problém ještě není vyřešen [17].

Interkalace může dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jílu, kdy jsou silikátové vrstvy hostitelské struktury od sebe natolik vzdálené, že již nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Tento proces se nazývá exfoliace. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní matici. Cílem této technologie je optimalizace mechanických vlastností, jako je pevnost, tvrdost, pružnost a zlepšení tepelné stability. Tyto nanokompozity jsou perspektivní jako plastové konstrukční materiály, které oproti klasicky připraveným plastům vykazují vyšší pevnost, tvrdost a tvarovou stálost [17].

3.2 Metody přípravy

Metody přípravy nanokompozitů se dělí do tří hlavních skupin podle materiálů použitých na počátku a techniky zpracování.

3.2.1 Interkalace polymeru nebo před-polymeru v roztoku

Tato metoda je založena na systému s rozpouštědlem, ve kterém je polymer nebo před-polymer rozpustný a vrstvy křemičitanu v něm bobtnají. Vrstevnatý křemičitan je nejprve nabobtnán v rozpouštědle jako je například voda, chloroform nebo toluen. Když se pak roztoky polymeru a vrstevnatého křemičitanu smíchají, polymerní řetězce interkalují a vytlačí rozpouštědlo z mezivrstvy křemičitanu. Po odstranění rozpouštědla se interkalovaná struktura zachová [18].

Termodynamika této metody se dá popsat tak, že si proces vyžaduje zápornou změnu Gibbsovy energie. Hnací silou pro interkalaci polymeru do vrstevnatého křemičitanu v roztoku je entropie získaná desorbci molekul rozpouštědla, které kompenzují sníženou entropii stísněných interkalovaných řetězců [19].

Tato metoda je vhodná pro interkalaci polymerů s nízkou nebo žádnou polaritou do vrstevnatých struktur a usnadňuje výrobu tenkých vrstev s polymer-orientovanými interkalovanými vrstvami jílu. Avšak z hlediska průmyslové výroby si tato metoda vyžaduje použití značného množství organických rozpouštědel, které poškozují životní prostředí a jsou ekonomicky značně nákladné [18].

3.2.2 In situ interkalační polymerizace

Při této metodě je vrstevnatý křemičitan nabobtnán v tekutém monomerním roztoku, takže utváření polymeru může nastat mezi interkalovanými destičkami křemičitanu. Polymerace může být započata teplotou, zářením, difuzí vhodného iniciátoru nebo katalyzátorem upevněným skrz kationovou výměnu uvnitř mezivrstvy před nabobtnáním.

Nylon-6 nanokompozit připravený in situ interkalační polymerizací otevřením kruhu monomeru ϵ -kaprolaktamu katalyzovaného amonnými kationy ω -aminokyselin při 100°C vykazuje prudké zlepšení mechanických vlastností v tahu a tepelných vlastností již při nízkých obsazích plniva. Čím je vyšší počet uhlíkových atomů v ω -aminokyselinách (2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 18), tím větší je pak rozsah interkalace monomeru ϵ -kaprolaktamu [20].

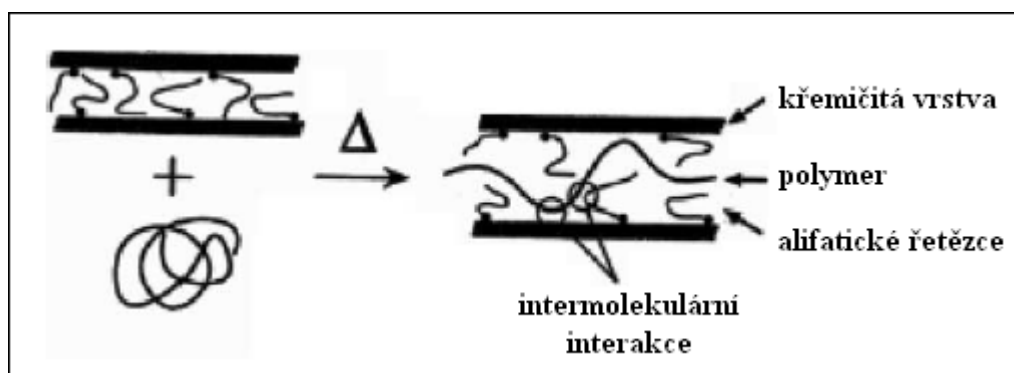
3.2.3 Interkalace v tavenině

Poslední dobou se interkalace v tavenině stává hlavním způsobem přípravy nanokompozitů s vrstevnatým jílovitým plnivem a termoplastickou polymerní maticí [18].

Tato metoda zahrnuje zahřátí směsi polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého křemičitanu (OMLS) nad teplotu měknutí polymeru. Při zahřívání se polymerní řetězce rozptylují mezi vrstvy křemičitanu. Rozsah získaných nanokompozitů se

strukturami od interkalovaných po exfoliované pak závisí na stupni proniknutí polymerních řetězců mezi vrstvy křemičitanu. Experimentální výzkumy signalizují, že výsledná interkalace kriticky závisí na funkčnosti křemičitanu a polárních interakcích mezi OMLS a polymerní maticí [18].

Obrázek (obr. 5) představuje schematické znázornění tvorby nanokompozitu interkalací v tavenině.



Obr. 5. Schematické zobrazení interkalace roztaveného polymeru a OMLS. Převzato z [19] a upraveno.

Tato metoda má oproti metodě interkalace polymeru v roztoku i proti in situ interkalační polymerizaci hned několik výhod. Více se specifikuje na polymery a umožňuje tak používat ty polymery, které byly metodami interkalace polymeru v roztoku a in situ interkalační polymerizací pro výrobu nanokompozitů nevhodné. Vede k tvorbě nových dříve nedosažitelných hybridů, je mnohem šetrnější k životnímu prostředí díky absenci organických rozpouštědel, je kompatibilní se současnými průmyslovými procesy, jako je vytlačování a vstřikování a v neposlední řadě je také ekonomicky příznivější pro průmyslovou výrobu z hlediska odpadů [18].

4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ

4.1 Techniky používané k charakterizaci struktury nanokompozitu

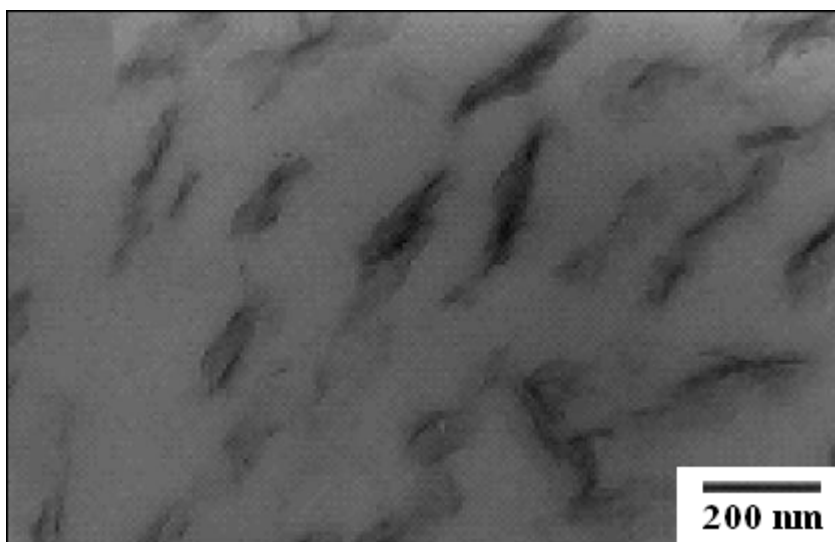
Strukturu nanokompozitu lze stanovit několika technikami. Ze zobrazovacích technik se nejčastěji používá transmisní elektronová mikroskopie (TEM), případně skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Spektroskopickou techniku reprezentuje širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD). Konfokální fluorescentní spektroskopie je pak technika, ve které se spojuje zobrazovací i spektroskopická technika.

4.1.1 Zobrazovací techniky

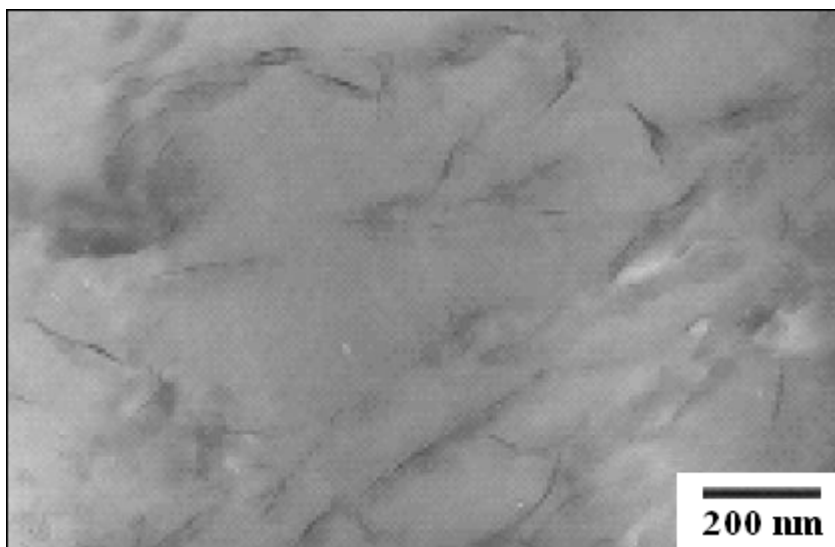
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM poskytuje kvalitativní pochopení vnitřní struktury, prostorového uspořádání, rozptýlení nanočástic v polymerní matrici a informace o defektech ve struktuře skrze přímou vizualizaci. Avšak má značnou nevýhodu v tom, že se musí velice dbát na to, aby příčný řez vzorku při analýze naprosto přesně odpovídal příčnému řezu výrobku [18].

Obrázky (obr. 6) a (obr. 7) jsou typické obrázky získané z TEM zobrazující příklady struktur PMMA/SPN a PS/SPN nanokompozitu.



Obr. 6. TEM: Struktura PMMA/SPN nanokompozitu. Převzato z [21] a upraveno.

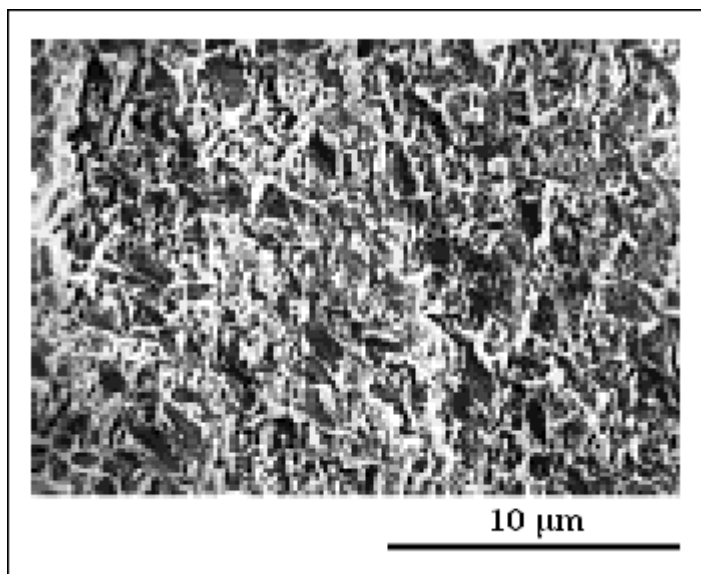


Obr. 7. TEM: Struktura PS/SPN nanokompozitu. Převzato z [21] a upraveno.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM se používá ke zkoumání povrchů materiálů při vysokých zvětšeních. Poskytuje pseudo trojrozměrné obrázky a má tu výhodu, že není ovlivněna mnoha odchylkami, které jsou obecným problémem zobrazovacích technik. Rozsah zvětšení se obvykle pohybuje v rozmezí od 20-ti násobku až do 50 000-ci i více násobku. Kvůli izolačním vlastnostem a složení je pro většinu polymerních materiálů praktický rozsah zvětšení od 10 000-ci násobku do 20 000-ci násobku. K získání obrázků jednotlivých separovaných fází nanokompozitu se musí vzorek ve formě tabletky zmrazit ponořením do tekutého dusíku, rozlámat a opatřit vodivou vrstvou obsahující těžké atomy, nejčastěji zlato [22].

Obrázek (obr. 8) pochází ze SEM a ukazuje strukturu povrchu tabletky PS/MMT nanokompozitu.



Obr. 8. SEM: Struktura povrchu PS/MMT nanokompozitu. Převzato z [23] a upraveno.

4.1.2 Spektroskopické techniky

Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD)

WAXD se díky své jednoduchosti a dostupnosti nejčastěji používá ke zjištění struktury nanokompozitu a příležitostně také ke studiu kinetiky polymerů interkalovaných v tavenině [24].

Sledováním polohy, tvaru a intenzity bazálních odrazů od rozptýlených křemičitých vrstev můžeme určit strukturu interkalovaného nebo exfoliovaného nanokompozitu. U exfoliovaného nanokompozitu rozsáhlá separace vrstev spojená s delaminací z původních křemičitých vrstev v polymerní matrici vede až k potencionálnímu úbytku spojitě rentgenové difrakce z rozptýlených křemičitých vrstev. U interkalovaných nanokompozitů konečné oddálení vrstev spojené s interkalací vede k výskytu nových bazálních odrazů odpovídajících vyšším vrcholům na grafu [18].

Systematické studium rozšiřování vrcholů a poklesů intenzity je vzhledem k prostorovému rozptýlení vrstev velice obtížné, a proto nelze vyvozovat konečné závěry ohledně struktury nanokompozitů založené výhradně na WAXD analýze. Tato analýza poskytuje výsledky spíše zkušební, na jejichž základě však posléze lze nanokompozit dále snadněji a kvalitněji zkoumat [18].

WAXD je také vhodnou metodou k popisu mezivrstevního prostoru jak u původních křemičitých plniv, tak i u interkalovaných nanokompozitů.

Mezivrstevní vzdálenost se stanovuje z Braggovy rovnice:

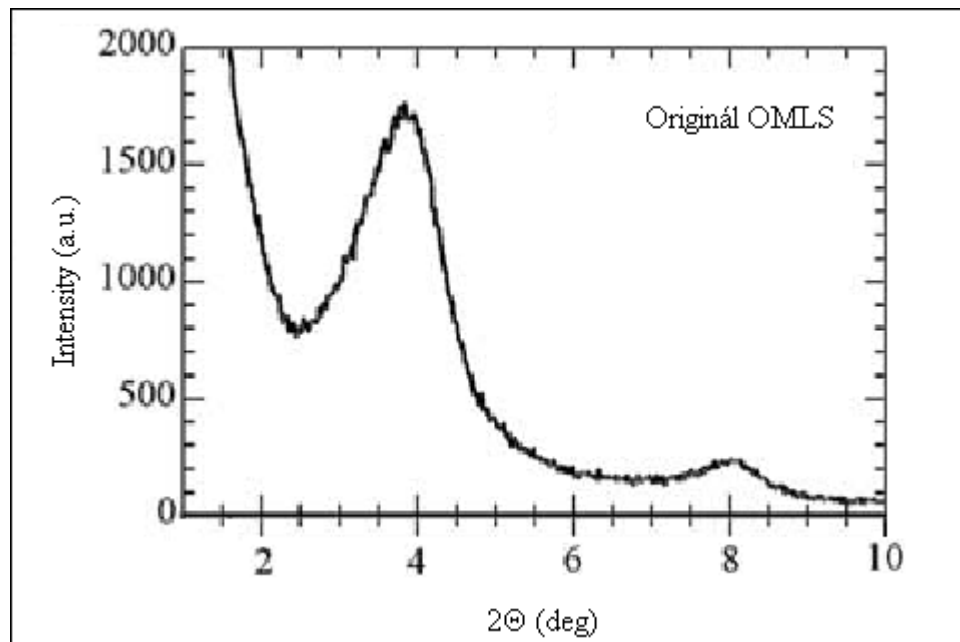
$$\lambda = 2d \sin\Theta, \quad (3)$$

kde: λ odpovídá vlnové délce použitého rentgenového záření

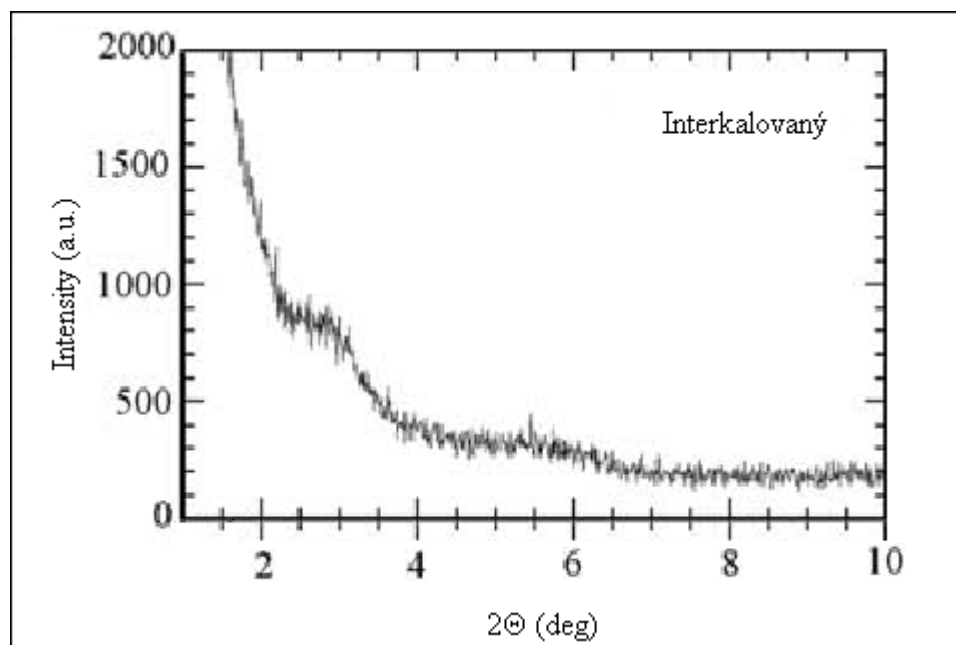
d je mezivrstevní vzdálenost a

Θ je změřený úhel difrakce.

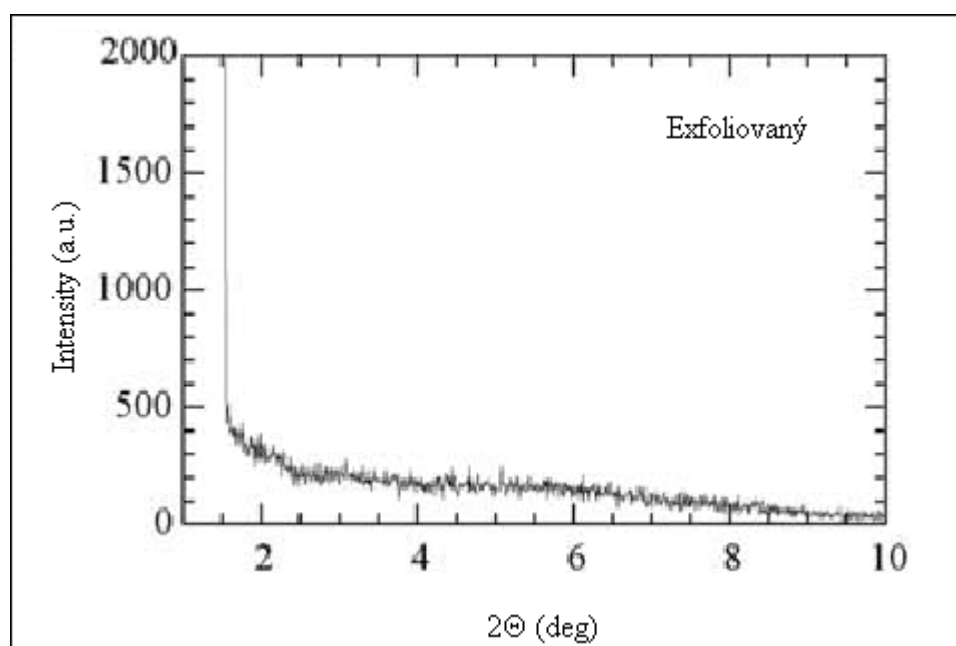
Obrázky (obr. 9), (obr. 10) a (obr. 11) ukazují příklad grafů získaných WAXD analýzou výchozího OMLS, interkalovaného a exfoliovaného nanokompozitu.



Obr. 9. WAXD analýza: výchozí OMLS. Převzato z [25] a upraveno.



Obr. 10. WAXD analýza: interkalovaný nanokompozit. Převzato z [25] a upraveno.



Obr. 11. WAXD analýza: exfoliovaný nanokompozit. Převzato z [25] a upraveno.

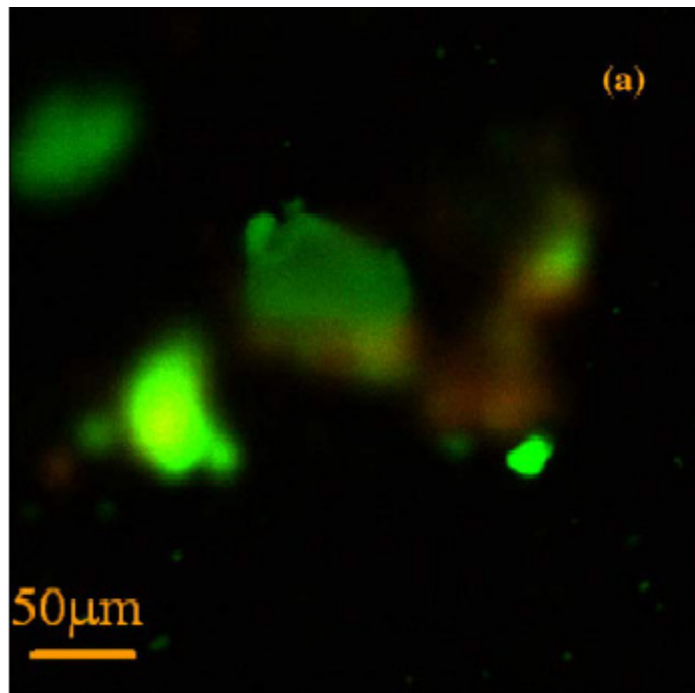
Jak TEM tak i WAXD jsou nezbytné nástroje k vyhodnocení struktury nanokompozitu. Nicméně TEM poskytuje kvalitativní informace o vzorku jako o celku,

zatímco nízké úhly vrcholů u WAXD poskytují kvantitativní vyjádření změn ve vzdálenosti vrstev [26].

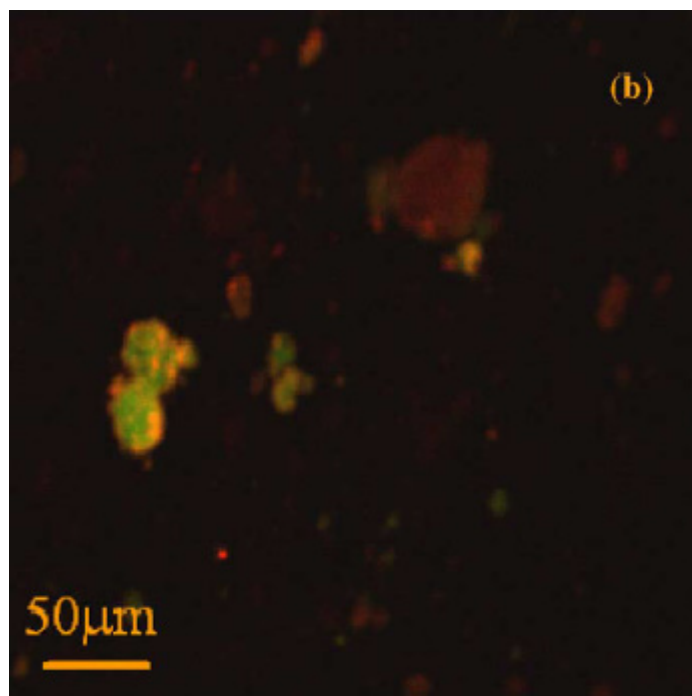
4.1.3 Konfokální fluorescentní spektroskopie

Konfokální fluorescentní spektroskopie je technikou, ve které se spojuje zobrazovací a spektroskopická technika. Používá se ke studiu rozhraní matrice a plniva, velikosti plniva a jeho rozptýlení v matrici, což souvisí se schopností kompozitních materiálů přenášet molekuly barviva směrem k více polárním anorganickým místům. Fluorescence je zde založena na absorpci a emisi světla barvivy interkalovanými do plniva. Optické vlastnosti nanokompozitů jsou značně ovlivněny prostředím, ve kterém je chromofor umístěn a lze je získat ze spektrálních záznamů interakcí mezi chromoforem a anorganickou matricí [27].

Na obrázcích (obr. 12) a (obr. 13) je zachyceno porovnání fluorescence nanokompozitu s polypropylenovou matricí, plnivem Cloisite® Na⁺ a roztokem rhodaminu s velkými fluorescentními částicemi o průměru asi 20 μm a nanokompozitu s polypropylenovou matricí, plnivem Cloisite® 30B a roztokem rhodaminu s menšími fluorescentními shluky o průměrech mezi 0,5 a desítkami μm [27].



Obr. 12. Fluorescence nanokompozitu s polypropylenovou matricí, plnivem Cloisite®Na⁺ a roztokem rhodaminu. Převzato z [27].



Obr. 13. Fluorescence nanokompozitu s polypropylenovou matricí, plnivem Cloisite®30B a roztokem rhodaminu. Převzato z [27].

4.2 Mechanické vlastnosti

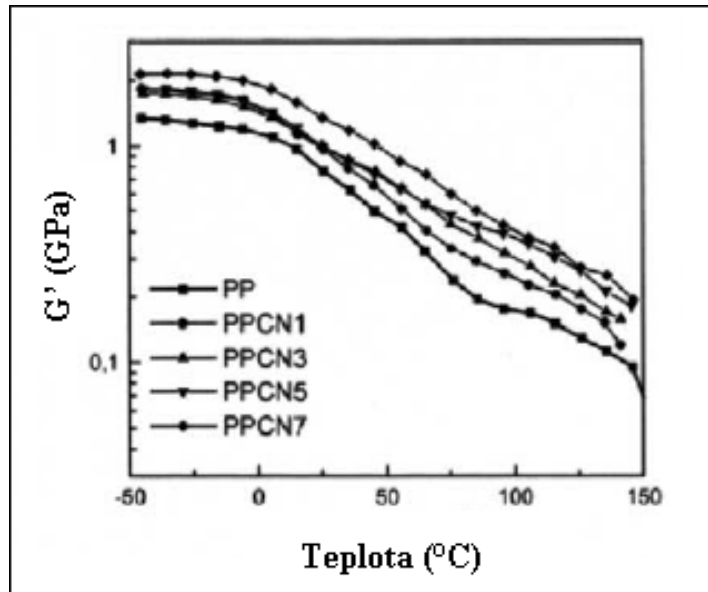
4.2.1 Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA měří odezvu daného materiálu na cyklickou deformaci jako funkci teploty. Výsledky DMA se skládají ze tří částí: a) akumulčního modulu (G'), b) ztrátového modulu (G'') a c) $\tan \delta$, což je poměr (G''/G'), který se používá pro určení výskytu přechodu molekulární pohyblivosti, podobně jako je teplota skelného přechodu (T_g) [25].

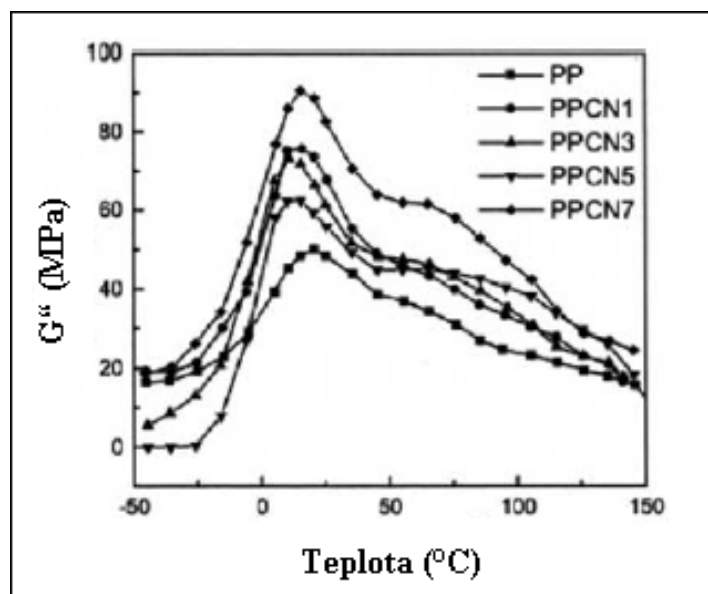
DMA byla použita ke studiu teplotní závislosti akumulčního modulu PMMA při tvorbě nanokompozitu za různých experimentálních podmínek [28].

Bylo zjištěno, že směsi PMMA/SPN nevykazují prakticky žádné změny v teplotní závislosti na G' ani $\tan \delta$. Po začlenění N,N-dimethylaminoethyl akrylátu (AEA), N,N-dimethylaminopropyl akrylamidu (PAA) a akrylamidu (AA) do PMMA však dojde k patrnému zvýšení G' při všech teplotách. Toto chování ukazuje, že přídavek kopolymeru má silný účinek na elastické vlastnosti odpovídajících matic. Na druhé straně vrcholky $\tan \delta$ se posouvají směrem k nižším teplotám než je tomu u odpovídajících nejílovitých směsí [29].

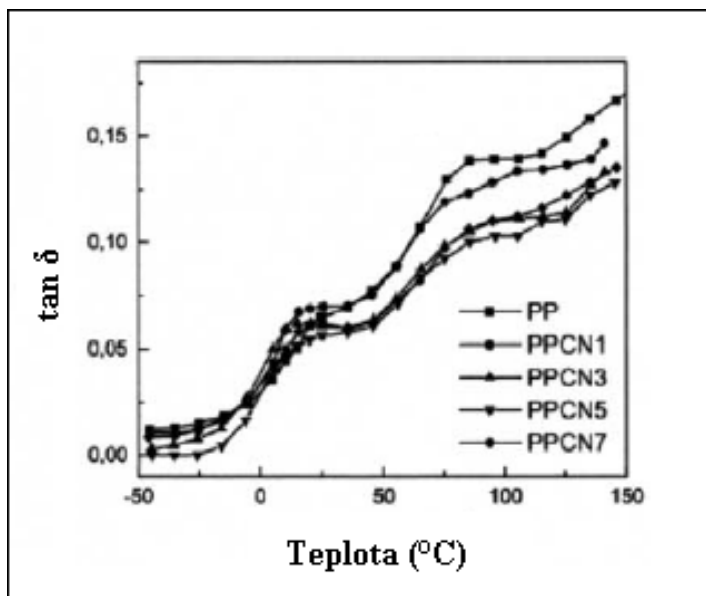
Dynamické mechanické vlastnosti čistého PP a polypropylenového jílového nanokompozitu (PPCN) připraveného s ko-interkalovaným organofilickým jílem (EM-MMT) jsou zobrazeny na obrázcích (obr. 14), (obr. 15) a (obr. 16) [30].



Obr. 14. DMA: akumulční modul (G') PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.



Obr. 15. DMA: ztrátový modul (G'') PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.



Obr. 16. DMA: $\tan \delta$ PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.

Tyto výsledky jasně ukazují, že začlenění EM-MMT do matrice PP vede ke značnému zvýšení tuhosti a snížení $\tan \delta$. Křivka G' ukazuje zvýšenou kaučukovitost, což dokazuje, že přídavek EM-MMT způsobuje ztužující efekt, který je při vysokých teplotách nezanedbatelný. Toto chování dále dokazuje zvýšení tepelně-mechanické stability těchto materiálů při vysokých teplotách [30].

Značné zvýšení G' je také pozorováno v nylon-6 OMLS nanokompozitech, které souvisí se silnou interakcí mezi matricí a OMLS [31].

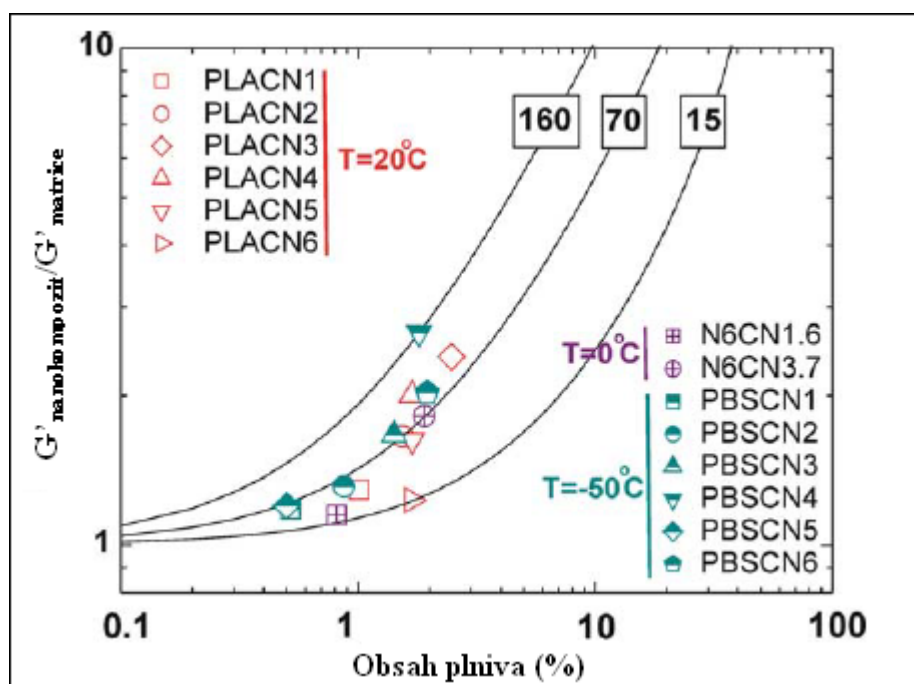
Zvýšení G' související s rozměrem rozptýlených částic jílovitého plniva dochází také u polylaktidového jílového nanokompozitu (PLACN) [32].

Pod teplotou skelného přechodu dochází ke zvýšení G' pro většinu interkalovaných PLACN. Navíc za vysokých teplot u všech PLACN dochází ve srovnání s PLA matricemi k většímu zvýšení G' . Je tomu tak díky mechanickému vyztužení částicemi jílovitého plniva a rozsáhlou interkalací při vysoké teplotě [33].

Nad teplotou skelného přechodu, když materiály začnou měknout se stává efekt vyztužení částicemi jílovitého plniva opravdu významným kvůli omezenému pohybu polymerních řetězců, což je doprovázeno pozorovatelným zvýšením G' .

4.2.2 Halpin-Tsai-Nielsen modul pružnosti

Závislost $G'_{\text{nanokompozit}}/G'_{\text{matrice}}$ na obsahu jílovitého plniva různých typů nanokompozitů pod teplotou skelného přechodu je shrnuta na obrázku (obr. 17), který ukazuje Einsteinův koeficient k_E , jež je odvozen použitím Halpinova a Tsaiova teoretického vyjádření modifikovaného Nielsenem, představující poměr délky a šířky (L/D) rozptýlených částic jílovitého plniva bez interkalace [34].



Obr. 17. Závislost $G'_{\text{nanokompozit}}/G'_{\text{matrice}}$ na obsahu jílovitého plniva různých nanokompozitů. Čísla v rámečcích znázorňují Einsteinův koeficient k_E . Převzato z [25] a upraveno.

Halpin-Tsai-Nielsenovo vyjádření modulu nanokompozitů ($G'_{\text{nanokompozit}}$) je dáno:

$$\frac{G'_{\text{nanocomposit}}}{G'_{\text{matrice}}} = \frac{1 + XY\phi_{jil}}{1 - X\psi\phi_{jil}}, \quad (4)$$

kde:

$$X = k_E - 1 \quad (5)$$

$$Y = \frac{(G'_{jíl} / G'_{matrice}) - 1}{(G'_{jíl} / G'_{matrice}) + X} \quad (6)$$

$$\psi = 1 + \left[\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right] \phi_{jíl} \quad (7)$$

Zde je $G'_{matrice}$ a $G'_{jíl}$ akumulační modul matrice respektive jílu. X je konstanta závisající na typu struktury nanokompozitu a související s poměrem délky a šířky částic plniva. $\phi_{jíl}$ a ϕ_m je objemová frakce jílovité výztuže respektive maximální naplnění objemové frakce jílu (obecně rovnající se 0,63) [34].

Při předpokladu, že hodnota $G'_{jíl}$ je rovna 170 GPa je možno použít rovnice 4, 5, 6 a 7 [35].

Jinak jsou hodnoty k_E odhadovány výběrem vhodné hodnoty, která se nejlépe hodí k experimentálně získaným údajům $G'_{nanokompozit} / G'_{matrice}$ a $\phi_{jíl}$.

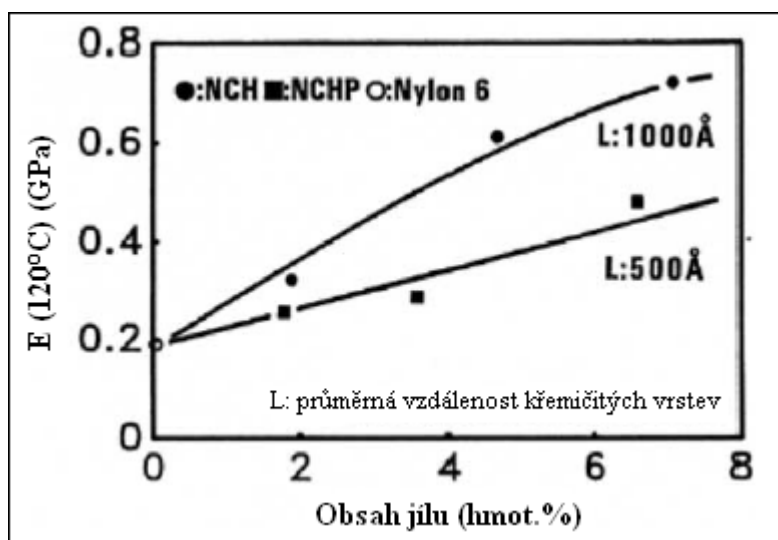
Z obrázku (obr. 17) lze snadno vypořadovat, že polybutylen jantaranový jílový nanokompozit (PBSCN) ukazuje silné zvýšení G' ve srovnání s jinými nanokompozity majícími stejný obsah jílovitého plniva v matrici [25].

4.2.3 Modul v tahu

Nanokompozity s vrstevnatým jílovitým plnivem značně zvyšují modul v tahu, který představuje tuhost materiálu v tahu.

Zvýšení modulu v tahu u nanokompozitů přímo závisí na průměrné vzdálenosti rozptýlených částic jílovitého plniva a tudíž i na jejich poměru délky a šířky.

Obrázek (obr. 18) představuje závislost modulu v tahu E změřeného při 120°C exfoliovaného nylon-6 nanokompozitu s různým obsahem jílovitého plniva získaném in situ interkalační polymerizací ϵ -kaprolaktamu v přítomnosti protonovanou kyselinou aminodekanovanou modifikovaného montmorillonitu a saponitu [36].



Obr. 18. Efekt přidavku jílovitého plniva na modul v tahu nylon-6/MMT nanokompozitů připravených vytlačováním v tavenině. Převzato z [36] a upraveno.

Tabulka (tab. 1) ukazuje jasné zlepšení mechanických vlastností modulu v tahu čisté nylon-6 matrice, exfoliovaného nanokompozitu připraveného in situ interkalační polymerizací otevřením kruhu ϵ -kaprolaktamu v přítomnosti protonovanou kyselinou aminodekanovanou modifikovaného montmorillonitu NCH (Nylon 6-clay hybrid) a exfoliovaného nanokompozitu připraveného in situ interkalační polymerizací otevřením kruhu ϵ -kaprolaktamu aktivovaného kyselinou fosforečnou v Na-montmorillonitu (1potNCH) [37].

Tab. 1. Mechanické vlastnosti nylon-6, NCH a 1potNCH. Převzato z [37] a upraveno.

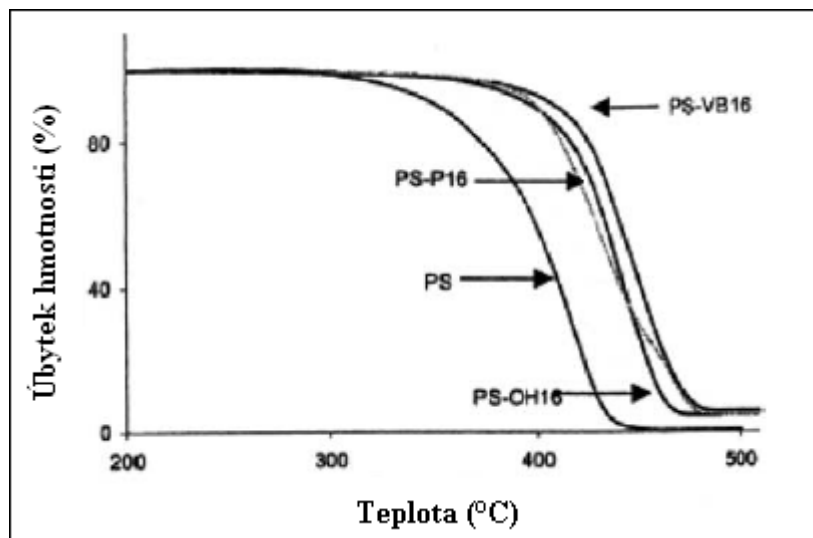
Mechanické vlastnosti	nylon-6	NCH (MMT=4,7 hmot.%)	1potNCH (MMT=4,1 hmot.%)
Modul v tahu (GPa) při 23°C	1,11	1,87	2,25
Modul v tahu (GPa) při 120°C	0,19	0,61	0,67
Tahové napětí (MPa) při 23°C	68,6	97,2	102
Tahové napětí (MPa) při 120°C	26,6	32,3	34,7

4.3 Tepelné vlastnosti

4.3.1 Tepelná stabilita

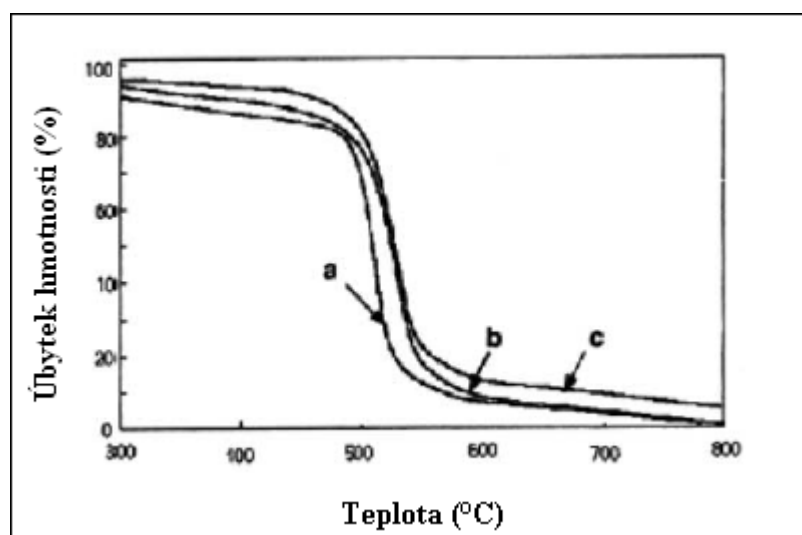
Ke zjištění tepelné stability polymerních materiálů včetně nanokompozitů se používá termogravimetrická analýza (TGA). TGA je založená na měření úbytku hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase. Termogravimetrická analýza se provádí buď pod průtokem inertního plynu, pak se jedná o tepelnou degradaci nebo ve vzduchu či kyslíku, pak se jedná o oxidační degradaci. Případně se může také provádět v kombinaci, kdy se jedná o tepelně-oxidační degradaci [38].

Na obrázku (obr. 19) je srovnání TGA analýzy tří nanokompozitů s PS matricí a výchozího polystyrenu. Je na něm vidět zvýšená tepelná stabilita nanokompozitů oproti výchozímu polystyrenu zhruba o 50°C [16].



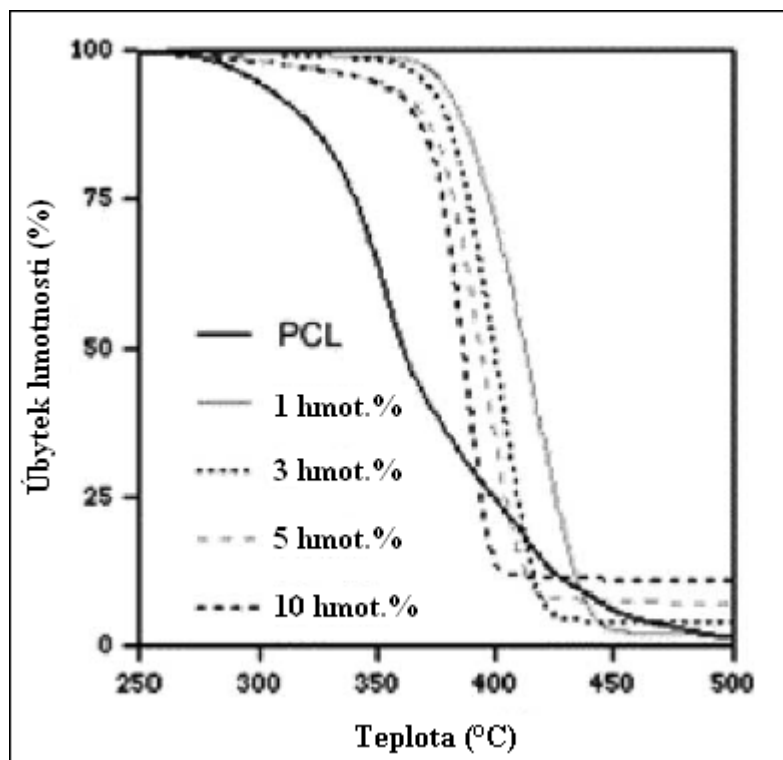
Obr. 19. TGA: nanokompozity s PS matricí a výchozí polystyren. Převzato z [16] a upraveno.

Obrázek (obr. 20) ukazuje výsledky TGA analýzy čistého PSF a nanokompozitů obsahujících 1% a 5% OMLS. Přibližné teploty rozkladu těchto tří materiálů jsou 494°C, 498°C a 513°C. Je na něm stejně jako na předchozím obrázku vidět znatelné zvýšení tepelné stability díky přidavku vrstevnatého jílovitého plniva [39].



Obr. 20. TGA: a) čistý PSF, b) nanokompozit s 1 hmot.% vrstevnatého jílovitého plniva, c) nanokompozit s 5 hmot.% vrstevnatého jílovitého plniva. Převzato z [39] a upraveno.

Na obrázku (obr. 21) je zobrazena závislost úbytku hmotnosti na teplotě pod tokem vzduchu pro čistý PCL a PCL nanokompozity obsahující 1, 3, 5 a 10 hmot.% MMT. Jak interkalované, tak i exfoliované nanokompozity ve srovnání s čistým PCL zaznamenávají vyšší tepelnou stabilitu a také projevují o 25°C vyšší teplotu rozkladu při 50% hmotnostech ztráty [40].



Obr. 21. TGA: čistý PCL a PCL nanokompozity obsahující 1, 3, 5 a 10 hmot.% MMT. Převzato z [40] a upraveno.

Mechanismus tepelné degradace je u jednotlivých polymerních materiálů často odlišný. Například když jsou tepelně degradovány polyimidové exfoliované nanokompozity v atmosféře dusíku, je jejich tepelná stabilita vyšší zhruba jen o 25°C. Naproti tomu u exfoliovaných polydimethyl siloxan nanokompozitů (PDMS) stejným postupem zvýšíme tepelnou stabilitu o 140°C. Je vidět, že chemická povaha nanokompozitu a jeho mechanismus tepelné degradace hraje podstatnou roli [41].

Mechanismus zlepšení tepelné stability nanokompozitů však není ještě dostatečně prozkoumán. Obecně se uvádí, že ke zlepšení tepelné stability nanokompozitů dochází díky zlepšení jejich bariérových vlastností [5].

4.3.2 Ohnivzdornost

Ohnivzdorné vlastnosti jsou nejčastěji zkoumány pomocí kuželové kalorimetrie. Jedná se o metodu měření důležitých parametrů chování materiálu během hoření v plameni, jako je například rychlost uvolňování tepla (HRR), vrchol rychlosti uvolňování tepla, produkce kouře a CO₂.

Pokusy probíhají tak, že se vzorek nanokompozitu vystaví tepelnému toku určité intenzity a graficky se zaznamenává HRR v čase.

Ohnivzdornost nanokompozitů byla a je předmětem četných studií. V roce 1976 Unitika Ltd (Japonsko) poprvé prezentovala možné ohnivzdorné vlastnosti nylon-6 vrstevnatých křemičitých nanokompozitů [42].

V roce pak 1997 J.W. Gilman a kolektiv zveřejnili své detailní výzkumy ohnivzdorných vlastností nylon-6 vrstevnatých křemičitých nanokompozitů [43].

V tabulce (tab. 2) jsou znázorněny data získaná kuželovou kalorimetrií třech různých typů polymerů a jejich nanokompozitů s MMT [44].

Z tabulky (tab. 2) lze vyčíst, že vrcholy HRR se sníží úměrně přídatku vrstevnatého křemičitého plniva. Konkrétní snížení vrcholů HRR vyjádřené v procentech je 32% pro nylon-6 nanokompozit 2 hmot.%, 63% pro nylon-6 nanokompozit 5 hmot.%, 48% pro PS nanokompozit 3 hmot.%, 70% pro PP-g-MA nanokompozit 2 hmot.% a 75% pro PP-g-MA nanokompozit 4 hmot.%.

Mechanismus ohnivzdornosti nanokompozitů je založen na tom, že se při hoření na povrchu nanokompozitu vytvoří vysoce účinná uhlíkato-křemičitá zuhelnatina, která izoluje materiál pod povrchem a zpomaluje jeho rozklad [44].

Tab. 2. Data získaná kuželovou kalorimetrií Nylon-6, PS a PP-g-MA polymerů a jejich nanokompozitů s MMT za tepelného toku 35 kW/m^2 . Převzato z [44] a upraveno.

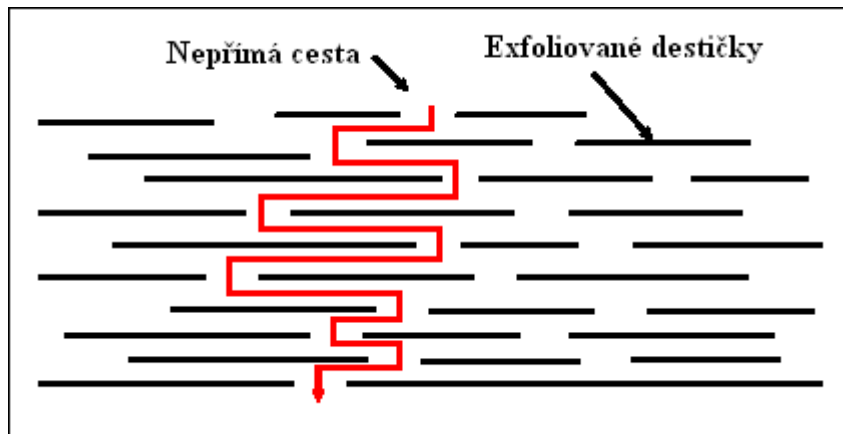
Vzorek	Vrchol HRR (kW/m^2)	HRR (kW/m^2)
Nylon-6	1010	603
Nylon-6 nanokompozit 2 hmot. %	686	390
Nylon-6 nanokompozit 5 hmot. %	378	304
PS	1120	703
PS nanokompozit 3 hmot. %	567	444
PP-g-MA	1525	536
PP-g-MA nanokompozit 2 hmot. %	450	322
PP-g-MA nanokompozit 4 hmot. %	381	275

4.4 Další vlastnosti

4.4.1 Bariérové vlastnosti proti přenosu plynů a par

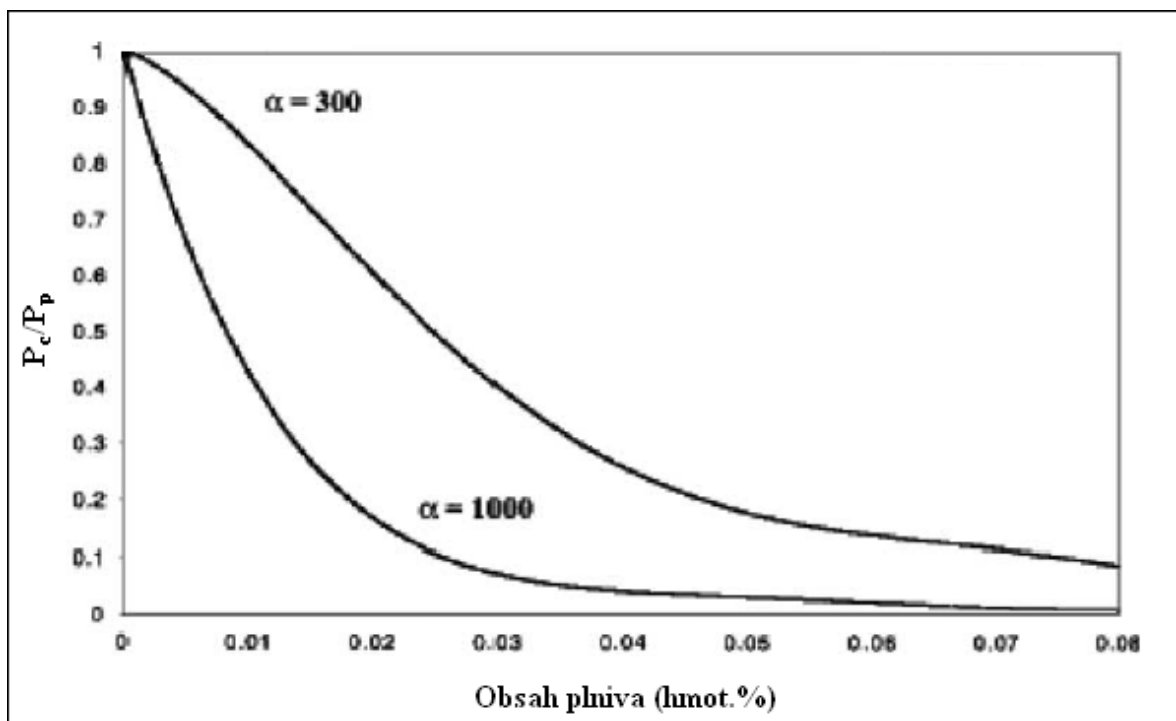
Vrstevnaté křemičité plnivo zlepšuje bariérové vlastnosti vytvořením „nepřímé cesty“, která zpomaluje postup molekul plynů skrz matrici. Tato cesta je zobrazena na obrázku (obr. 22).

Evidentní prospěch tvoření takovéto cesty lze jasně pozorovat v nanokompozitech s polyimidovou matricí, kde dochází ke značnému zlepšení bariérových vlastností spolu se snížením koeficientu tepelné roztažnosti [45].



Obr. 22. Nepřímá cesta propustnosti plynů skrz PLS nanokompozit. Převzato z [46] a upraveno.

Propustnost vodní páry pro PUU/OMLS nanokompozity je zobrazena na obrázku (obr. 23), kde zlomek P_c/P_p je relativní koeficient propustnosti, P_c je koeficient propustnosti nanokompozitu a P_p je koeficient propustnosti čistého PUU [47].



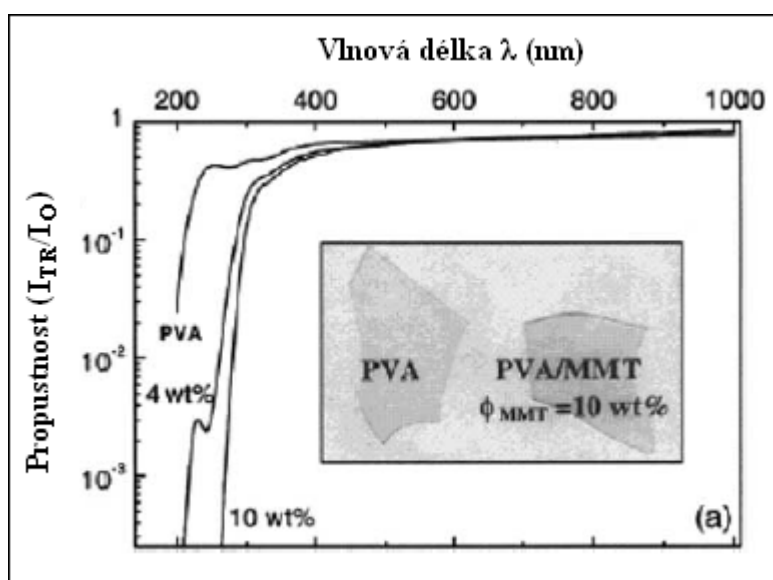
Obr. 23. Propustnost vodní páry pro PUU nanokompozity s průřezovými poměry = 300 a 1000. Převzato z [47] a upraveno.

Z obrázku (obr. 23) vyplývá, že stejně jako u nanokompozitů s polyimidovou maticí i u PUU/OMLS nanokompozitů dochází k významnému snížení propustnosti plynů a par oproti jejich výchozím polymerům. I přes to, že zlepšení bariérových vlastností v nanokompozitech je dobře známé, závislost na faktorech jako je relativní orientace a disperze (interkalované a exfoliované nanokompozity) není ještě dostatečně kvalitně prozkoumána.

4.4.2 Optická propustnost

Vzhledem k tomu, že jednotlivé vrstvy křemičitých plniv mají tloušťku necelý 1 nm, tak po rozptýlení do polymerní matrice je výsledný nanokompozit ve viditelném světle opticky propustný.

Obrázek (obr. 24) zobrazuje UV/viditelné spektrum propustnosti světla čistého polyvinyl acetátu (PVA) a PVA/MMT nanokompozitů obsahujících 4 a 10 hmot.% MMT. Spektrum ukazuje, že viditelná oblast není ovlivněna přítomností křemičitých vrstev plniva a PVA si zachovává vysokou propustnost světla. Avšak u UV vlnových délek dochází k silnému rozptylu a/nebo pohlcení vedoucímu k nízké propustnosti UV světla. Stejně jako PVA mnoho dalších nanokompozitů taktéž vykazuje optickou propustnost [48].



Obr. 24. UV/viditelné spektrum propustnosti PVA a PVA/MMT nanokompozitů obsahujících 4 a 10 hmot.% MMT. Převzato z [48] a upraveno.

ZÁVĚR

Nanokompozity založené na jílových nanoplňvech jsou středem intenzivních výzkumných prací s ohledem k velkému potenciálu jejich uplatnění u běžně využívaných polymerů (polyetylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren), popřípadě v některých významných konstrukčních plastech (PA, ABS, PET, PC) a jejich masových aplikacích v obalovém průmyslu, ve stavebnictví, v automobilovém průmyslu a zemědělství. Důvodem jsou předpokládané a v některých případech již dosahované vlastnosti.

Již velice malý přídavek vrstevnatého křemičitého plniva (1-5 hmot.%) dokáže velice zlepšit některé vlastnosti původních polymerních materiálů. Mezi tyto zlepšené vlastnosti patří především elastické a viskoelastické moduly pružnosti, tepelná stabilita, ohnivzdornost, bariérové vlastnosti proti přenosu plynů a par, optická propustnost a další vlastnosti. Na druhé straně mají nanokompozity ve srovnání s nemodifikovanými plasty i jisté nežádoucí vlastnosti, které je potřeba zkoumat a posléze odstraňovat.

Významnou roli při postupném zavádění nanokompozitů na trh hrají ekonomické parametry těchto materiálů dané širokou dostupností vrstevnatých jíků z tradičních přírodních zdrojů. V této oblasti se výzkum soustředí na nalézání nových řešení snižujících náklady na výrobu nanokompozitů a zároveň na objevování dalších možných levných zdrojů surovin jako alternativu za montmorillonit.

Pravděpodobně stále významnější roli však budou hrát synteticky připravovaná nanoplňiva, kvůli mnohem větší čistotě proti přírodním jíům a potenciálním novým užitečným vlastnostem. Předmětem výzkumu jsou také nové modifikace v současnosti již průmyslově používaných plniv, které by poskytovali nanokompozitům další vhodné vlastnosti a s tím související hledání nových tříd modifikátorů, které by vznik nových modifikací umožňovali.

Studiu mechanických vlastností nanokompozitů se věnuje značná část vědecké populace a tudíž méně probádanou vlastností nanokompozitů zůstává tepelná degradace, která u některých typů nanokompozitů nastává již při teplotách kolem 150°C. Mechanismus tepelné degradace je navíc u jednotlivých polymerních materiálů často odlišný a stále zůstává výzvou k jeho výzkumu.

Nanokompozity s většinou polymerních matic vykazují po rozptýlení vrstev křemičitého plniva vyšší tepelnou stabilitu ve srovnání s jejich výchozími polymery.

Avšak nanokompozity s matricemi nejvíce používaných polymerů (PP a PE) vykazují nižší stabilitu než jejich čisté polymery. Takže sice lze získat naplněním těchto polymerních matic vrstevnatým křemičitanem zlepšení spousty vlastností, ale trvanlivost ve venkovních aplikacích je stále výzvou a nejlepší cestou by bylo upravit tyto nanokompozity modifikací jílu, než se snažit zvýšit funkčnost trvanlivosti termoplastických matic.

Trvanlivost některých nových průmyslově použitelných nanokompozitů například s polyuretanovou maticí dosud nebyla zhodnocena v žádném prostředí. Takže další oblastí výzkumu, které je v současnosti i v budoucnu nutné se věnovat, je vyhodnocování trvanlivosti nově vyvíjených materiálů za různých podmínek a v různých prostředích.

Co se týče biodegradability nanokompozitů, není dosud žádný důkaz o mechanismu biologického narušování v přítomnosti jílu. Biodegradabilní nanokompozity jsou v současnosti teprve rozvíjející se třídou materiálů a jsou považovány za materiály nové generace. Naproti tomu degradabilita nanokompozitů pod UV zářením je stále vážným problémem, který může limitovat jejich použitelnost.

V oblasti charakterizace struktury nanokompozitů se začíná uplatňovat konfokální fluorescenční spektroskopie jako metoda spojující zobrazovací techniku a spektroskopickou charakterizaci.

Asi největší výzvou do budoucna jsou nanokompozity, které by měly kromě svých obvyklých ještě další užitečné funkce, jedná se o tzv. inteligentní materiály. Zajímavou funkcí u obalové fólie na potraviny by byla například změna barvy jejího povrchu po zkažení potraviny v důsledku narušení vakuovaného obalu a následné oxidace vzdušným kyslíkem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PETERS S.T. *Handbook of Composites*. 2nd ed. Springer – Verlag, 1998. 1136 s. ISBN 0-412-54020-7.
- [2] *Laminar Composites*. 1st ed. Elsevier, 1999. 314 s. ISBN 0-7506-7124-6.
- [3] WYPYCH, GEORGE. *Handbook of Fillers: A Definitive User's Guide and Databook*. 2nd ed. ChemTec Publishing, 2000. 909 s. ISBN 1-884207-69-3.
- [4] JANČÁŘ, JOSEF. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [5] PANDEY, J.K., REDDY, K.R., KUMAR, A.P., SINGH, R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, č. 88, s. 234-250.
- [6] *Nanocor®: Technical* [online]. Dostupný z WWW:
<http://www.nanocor.com/benefits_tech.asp>.
- [7] *Answers.com: Montmorillonite* [online]. Dostupný z WWW:
<<http://www.answers.com/topic/montmorillonite?method=22>>.
- [8] *Wikipedia: Montmorillonite* [online]. Dostupný z WWW:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>>.
- [9] *Mineral gallery: The mineral montmorillonite* [online]. Dostupný z WWW:
<<http://www.galleries.com/minerals/silicate/montmori/montmori.htm>>.
- [10] Mechanical engineering: Eye on the future: Nanotechnology [online]. Dostupný z WWW:
<<http://www.memagazine.org/backissues/april01/features/prospect/prospect.html>>
- [11] *Mineralogy database: Montmorillonite* [online]. Dostupný z WWW:
<<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285>>.
- [12] *Nanoclay.com: Cloisite* [online]. Dostupný z WWW:
<<http://www.nanoclay.com>>.

- [13] *Jim chambers & associates: Cloisite nanoclays* [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.users.bigpond.com/jim.chambers/Cloisite.htm>>.
- [14] LAPČÍK, EUBOMÍR, RAAB, MIROSLAV. *Nauka o materiálech II*. 2. vyd. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004. 132 s. ISBN 80-238-6527-7.
- [15] GILMAN J.W., MORGAN A.B., GIANNELIS E.P., WUTHENOW M., MANIAS E. Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites. Part 2. Flame Retardancy, 10th Annual BCC (Business Communications Co., Inc.) Conference. Proceedings. May 24-26, 1999, Stamford, CT, Business Communications Co., Inc., Norwalk, CT, s. 1-11.
- [16] ZHU, J., MORGAN, A.B., LAMELAS, F.J., WILKIE, C.A. Fire properties of polystyrene–clay nanocomposites. *Chem Mater*. 2001, č. 13, s. 3774–80.
- [17] *Pi-voda: Technika* [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>>.
- [18] SINHA, R.S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Material Science*. 2005, č. 50, s. 962-1079.
- [19] VAIA, R.A., GIANNELIS, E.P. Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*. 1997, č. 30, s. 7990-7999.
- [20] USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amine acid by ϵ -caprolactam. *J Mater Res*. 1993, č. 8, s. 1174-1778.
- [21] OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIM, Y.H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer*. 2000, č. 41, s. 3887-3890.
- [22] *Impact analytical: Scanning Electron Microscopy* [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.impactanalytical.com/sem.html>>.

- [23] FAN., J., LIU, S., CHEN, G., QI, Z. SEM Study of a Polystyrene/Clay Nanocomposite. *J Appl Polym Sci.* 2002, č. 83, s. 66–69.
- [24] VAIA, R.A., JANT, K.D., KRAMER, E.J., GIANNELIS, E.P. Microstructural evaluation of melt-intercalated polymer-organically modified layered silicate nanocomposites. *Chem Mater.* 1996, č. 8, s. 2628-2635.
- [25] SINHA, R.S., OKAMOTO, K., OKAMOTO, M. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* 2003, č.36, s. 2355-2367.
- [26] MATHIAS, L.J., DAVIS, R.D., JARRETT, W.L. Observation of α - and γ -crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid-state ^{15}N nuclear magnetic resonance. *Macromolecules.* 1999, č. 32, s. 7958-7960.
- [27] ALOISI, G.G., CONSTANTINO, U., LATTERINI, L., NOCCHETTI M., CAMINO, G., FRACHE, A. Preparation and spectroscopic characterisation of intercalation products of clay and of clay-propylene composites with thiamine B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2006, č. xx, s. 1-6.
- [28] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Engng R.* 2000, č. 28, s. 1-63.
- [29] OKAMOTO, M., MORITA, S., KIM, Y.H., KOTAKA, T., TATEYAMA, H. Dispersed structure change of smectic clay/poly(methyl methacrylate) nanocomposites by copolymerization with polar comonomers. *Polymer.* 2001, č. 42, s. 1201-1206.
- [30] LIU, X., WU, Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer.* 2001, č. 42, s. 10013-10019.
- [31] OKAMOTO, M., NAM, P.H., HASEGAWA, N., USUKI, A. Uniaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposites. *Macromol Mater Engng.* Submitted for publication.
- [32] SINHA, R.S., MAITI, P., OKAMOTO, M., YAMADA, K., UEDA, K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties. *Macromolecules.* 2002, č. 35, s. 3104-3110.

- [33] MAITI, P., NAM, P.H., OKAMOTO, M., KOTAKA, T., HASEGAWA, N., USUKI, A. Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of propylene/clay nanocomposites. *Macromolecules*. 2002, č. 35, s. 2042-2049.
- [34] HALPIN, J.C., KARDOS, J.L. The Halpin–Tsai equations: a review. *Polym Engng Sci*. 1976, č. 16, s. 344-352.
- [35] SOMOZA, A.M., TARAZONA, P. Density functional application for hard-body liquid crystal. *J Chem Phys*. 1989, č. 91, s. 517-527.
- [36] KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. *J Mater Res*. 1993, č. 8, s. 1185-1189.
- [37] KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*. 1993, č. 31, s. 1755-158.
- [38] Impact analytical: Thermogravimetric Analysis [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.impactanalytical.com/tga.html>>.
- [39] SUR, G.S., SUN, H.L., LYU, S.G., MARK, J.E. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer*. 2001, č. 42, s. 9783-9789.
- [40] LEPOITTEVIN, B., DEVALCKENAERE, M., PANTOUSTIER, N., ALEXANDRE, M., KUBIES, D., CALBERG, C., JEROME, R., DUBOIS, P. Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*. 2002, č. 43, s. 4017-4023.
- [41] ORIAKHI, C.O., ZHANG, X., LERNER, M.M. Synthesis and luminescence properties of a poly(*p*-phenylenevinylene)/montmorillonite layered nanocomposite. *Appl. Clay Sci*. 1999, č. 15, s. 109-118.
- [42] FUJIWARA, S., SAKAMOTO, T. Flammability properties of Nylon-6/mica nanocomposites. *Kokai patent application, no. SHO511976-109998*. 1976.

- [43] GILMAN, J.W., KASHIWAGI, T., LICHTENHAN, J.D. Flammability studies of polymer-layered silicate nanocomposites. *SAMPE J.* 1997, č. 33, s. 40-45.
- [44] GILMAN, J.W., JACKSON, C.L., MORGAN, A.B., HARRIS, JR. R., MANIAS, E., GIANNELIS, E.P., WUTHENOW, M., HILTON, D., PHILLIPS, S.H. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Propylene and polystyrene nanocomposites. *Chem Mater.* 2000, č. 12, s. 1866-1873.
- [45] YANO, K., USUKI, A., OKADA, A. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid films. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem.* 1997, č. 35, s. 2289-2294.
- [46] Barrier enhancement using additives: Fillers, Pigments and Additives for Plastics in Packaging Applications. Pira International Conference. Brussels, Belgium. Dcember 5-6, 2005.
- [47] XU R., MANIAS E., SNYDER A.J., RUNT J. New biomedical poly(urethane uera)-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* 2001, č. 34, s. 337-339.
- [48] STRAWHECKER, K.E., MANIAS, E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites. *Chem Mater.* 2000, č. 12, s. 3843-2949.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AA	akrylamid
ABS	akrlonitryl butadienstyren
AEA	N, N-dimetylaminoetyl akrylát
Al ³⁺	kation hlinitý
Al(OH) ₃	hydroxid hlinitý
Al ₂ (OH) ₆	hydroxid hlinitý
ATH	trihydroxid hlinitý
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
CO ₂	oxid uhličitý
DMA	dynamická mechanická analýza
E	modul v tahu
EM-MMT	ko-interkalovaný organofilický jíł
EVA	etylenvinyl acetát
Fe ²⁺	kation železnatý
ϕ	objemová frakce
G'	akumulační modul
G''	ztrátový modul
GPa	gigapascal
hmot.%	hmotnostní procenta
HRR	rychlost uvolňování tepla
λ	vlnová délka
Mg ²⁺	kation hořečnatý
Mg(OH) ₂	hydroxid hořečnatý
μm	mikrometr

MMT	montmorillonit
MPa	megapascal
NCH	hybrid nylon-jíl (Nylon 6-clay hybrid)
nm	nanometr
OMLS	organicky modifikovaný vrstevnatý křemičitan
O ₂	molekula kyslíku
PA	polyamid
PAA	N, N-dimethylaminopropyl akrylamid
PBSCN	polybutylen jantaranový jílový nanokompozit
PC	polykarbonát
PCL	poly ε-kaprolakton
PDMS	polydimethyl siloxan
PE	polyetylen
PEEK	polyéter éterketon
PET	polyetylen tereftalát
PLA	polylaktid
PLACN	polylaktid jílový nanokompozit
PLS	polymer/jílový křemičitan
PMMA	polymetyl metakrylát
PP	polypropylen
PPCN	polypropylen jílový nanokompozit
PP-g-MA	maleinový anhydrid roubovaný polypropylenem
PS	polystyren
PSF	polysulfon
PUU	polyuretanová močovina

PVA	polyvinyl acetát
PVC	polyvinyl chlorid
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
Si ⁴⁺	kation křemičitý
SiO ₄	tetraedr oxidu křemičitého v hlinitokřemičitanech
SPN	dietylmetylamonný kation
°C	stupně Celsia
tan δ	poměr G''/G'
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
T _g	teplota skelného přechodu
TGA	termogravimetrická analýza
T _m	teplota tání
UV	ultrafialový (Ultra Violet)
WAXD	širokoúhlá rentgenová difrakce

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Teoretická (idealizovaná) struktura montmorillonitu. Odlišnou barvou je vyznačeno centrum oktaedru, kde Al^{3+} může být nahrazen Fe^{3+} nebo Mg^{2+} . Převzato z [10].	18
Obr. 2. Morfologie jednoho z běžně používaných montmorillonitů. Převzato z [11].	19
Obr. 3. Proces interkalace, vkládání atomů nebo molekul mezi vrstvy hostitelské krystalické struktury. Převzato z [14] a upraveno.	21
Obr. 4. Tři hlavní typy kompozitů vzniklých spojením vrstevnatého jílu a polymerní matrice: konvenční (fázově oddělený) kompozit, interkalovaný nanokompozit a exfoliovaný (rozvrstvený) nanokompozit. Převzato z [15] a upraveno.	22
Obr. 5. Schematické zobrazení interkalace roztaveného polymeru a OMLS. Převzato z [19] a upraveno.	25
Obr. 6. TEM: Struktura PMMA/SPN nanokompozitu. Převzato z [21] a upraveno.	26
Obr. 7. TEM: Struktura PS/SPN nanokompozitu. Převzato z [21] a upraveno.	27
Obr. 8. SEM: Struktura povrchu PS/MMT nanokompozitu. Převzato z [23] a upraveno.	28
Obr. 9. WAXD analýza: výchozí OMLS. Převzato z [25] a upraveno.	29
Obr. 10. WAXD analýza: interkalovaný nanokompozit. Převzato z [25] a upraveno.	30
Obr. 11. WAXD analýza: exfoliovaný nanokompozit. Převzato z [25] a upraveno.	30
Obr. 12. Fluorescence nanokompozitu s polypropylenovou maticí, plnivem Cloisite®Na ⁺ a roztokem rhodaminu. Převzato z [27].	32
Obr. 13. Fluorescence nanokompozitu s polypropylenovou maticí, plnivem Cloisite®30B a roztokem rhodaminu. Převzato z [27].	32
Obr. 14. DMA: akumulační modul (G') PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.	34
Obr. 15. DMA: ztrátový modul (G'') PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.	34
Obr. 16. DMA: $\tan \delta$ PP a PPCN připraveného s EM-MMT. Převzato z [30] a upraveno.	35
Obr. 17. Závislost $G'_{\text{nanokompozit}}/G'_{\text{matrice}}$ na obsahu jílovitého plniva různých nanokompozitů. Čísla v rámečcích znázorňují Einsteinův koeficient k_E . Převzato z [25] a upraveno.	36

Obr. 18. Efekt přidavku jílovitého plniva na modul v tahu nylon-6/MMT nanokompozitů připravených vytlačováním v tavenině. Převzato z [36] a upraveno.	38
Obr. 19. TGA: nanokompozity s PS matricí a výchozí polystyren. Převzato z [16] a upraveno.	40
Obr. 20. TGA: a) čistý PSF, b) nanokompozit s 1 hmot.% vrstevnatého jílovitého plniva, c) nanokompozit s 5 hmot.% vrstevnatého jílovitého plniva. Převzato z [39] a upraveno.	40
Obr. 21. TGA: čistý PCL a PCL nanokompozity obsahující 1, 3, 5 a 10 hmot.% MMT. Převzato z [40] a upraveno.	41
Obr. 22. Nepřímá cesta propustnosti plynů skrz PLS nanokompozit. Převzato z [46] a upraveno.	44
Obr. 23. Propustnost vodní páry pro PUU nanokompozity s průřezovými poměry = 300 a 1000. Převzato z [47] a upraveno.	44
Obr. 24. UV/viditelné spektrum propustnosti PVA a PVA/MMT nanokompozitů obsahujících 4 a 10 hmot.% MMT. Převzato z [48] a upraveno.	45

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Mechanické vlastnosti nylon-6, NCH a 1potNCH. Převzato z [37] a upraveno.	39
Tab. 2. Data získaná kuželovou kalorimetrií Nylon-6, PS a PP-g-MA polymerů a jejich nanokompozitů s MMT za tepelného toku 35 kW/m^2 . Převzato z [44] a upraveno.	43

SEZNAM PŘÍLOH

Přílohami bakalářské práce jsou materiálové listy plniva Cloisite® dostupné z WWW: <<http://www.nanoclay.com>>. Materiálové listy byly přeloženy do českého jazyka.

P I: Materiálový list – Cloisite® 10A

P II: Materiálový list – Cloisite® 15A

P III: Materiálový list – Cloisite® 20A

P IV: Materiálový list – Cloisite® 25A

P V: Materiálový list – Cloisite® 30B

P VI: Materiálový list – Cloisite® 93A

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST – Cloisite® 10A

Cloisite® 10A:

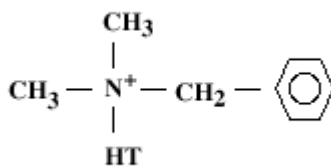
Cloisite® 10A je přírodní montmorillonit modifikovaný kvarterní amoniovou solí.

Tab. 1. Typické vlastnosti Cloisite® 10A.

Název	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmot. ztráty při pálení
Cloisite® 10A	2MBHT	125 meq/100 g	< 2 %	39 %

2MBHT: dimethyl, benzyl, hydrogenový tuk, kvarterní amoniový kationt

Schéma modifikátoru Cloisite® 10A:



HT – hydrogenový tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Aniont: Cl⁻

Tab. 2. Typická velikost částic Cloisite® 10A.

10 % menších než:	50 % menších než:	90 % menších než:
2μ	6μ	13μ

Charakteristika Cloisite® 10A:

- Barva: špinavě bílá
- Hustota: 1,90 g.cm⁻³
- Mezivrství: d₀₀₁ = 1,92 nm

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST – Cloisite® 15A

Cloisite® 15A:

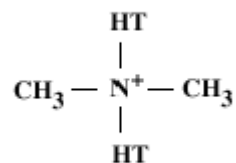
Cloisite® 15A je přírodní montmorillonit modifikovaný kvarterní amoniovou solí.

Tab. 3. Typické vlastnosti Cloisite® 15A.

Název	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmot. ztráty při pálení
Cloisite® 15A	2M2HT	125 meq/100 g	< 2 %	43 %

2M2HT: dimetyl, dihydrogenový tuk, kvarterní amoniový kationt

Schéma modifikátoru Cloisite® 15A:



HT – hydrogenový tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Aniont: Cl⁻

Tab. 4. Typická velikost částic Cloisite® 15A.

10 % menších než:	50 % menších než:	90 % menších než:
2μ	6μ	13μ

Charakteristika Cloisite® 15A:

- Barva: špinavě bílá
- Hustota: 1,66 g.cm⁻³
- Mezivrství: d₀₀₁ = 3,15 nm

PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST – Cloisite® 20A

Cloisite® 20A:

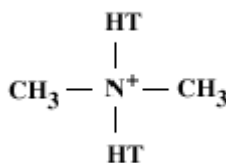
Cloisite® 20A je přírodní montmorillonit modifikovaný kvarterní amoniovou solí.

Tab. 5. Typické vlastnosti Cloisite® 20A.

Název	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmot. ztráty při pálení
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100 g	< 2 %	38 %

2M2HT: dimetyl, dihydrogenový tuk, kvarterní amoniový kationt

Schéma modifikátoru Cloisite® 20A:



HT – hydrogenový tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Aniont: Cl⁻

Tab. 6: Typická velikost částic Cloisite® 20A.

10 % menších než:	50 % menších než:	90 % menších než:
2μ	6μ	13μ

Charakteristika Cloisite® 20A:

- Barva: špinavě bílá
- Hustota: 1,77 g.cm⁻³
- Mezivrství: d₀₀₁ = 2,42 nm

PŘÍLOHA P V: MATERIÁLOVÝ LIST – Cloisite® 30B

Cloisite® 30B:

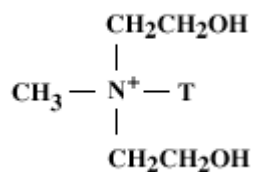
Cloisite® 30B je přírodní montmorillonit modifikovaný kvarterní amoniovou solí.

Tab. 9. Typické vlastnosti Cloisite® 30B.

Název	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmot. ztráty při pálení
Cloisite® 30B	MT2EtOT	90 meq/100 g	< 2 %	30 %

MT2EtOT: metyl, tuk, bis-2-hydroxyetyl, kvarterní amoniový kationt

Schéma modifikátoru Cloisite® 30B:



T – tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Aniont: Cl⁻

Tab. 10. Typická velikost částic Cloisite® 30B.

10 % menších než:	50 % menších než:	90 % menších než:
2μ	6μ	13μ

Charakteristika Cloisite® 30B:

- Barva: špinavě bílá
- Hustota: 1,98 g.cm⁻³
- Mezivrství: d₀₀₁ = 1,85 nm

PŘÍLOHA P VI: MATERIÁLOVÝ LIST – Cloisite® 93A

Cloisite® 93A:

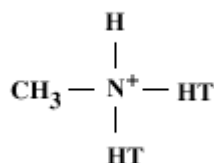
Cloisite® 93A je přírodní montmorillonit modifikovaný terciální amoniovou solí.

Tab. 11. Typické vlastnosti Cloisite® 93A.

Název	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmot. ztráty při pálení
Cloisite® 93A	M2HT	90 meq/100 g	< 2 %	40 %

M2HT: metyl, dihydrogenový tuk, terciální amoniový kationt

Schéma modifikátoru Cloisite® 93A:



HT – hydrogenový tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Aniont: HSO_4^-

Tab. 12. Typická velikost částic Cloisite® 93A.

10 % menších než:	50 % menších než:	90 % menších než:
2 μ	6 μ	13 μ

Charakteristika Cloisite® 93A:

- Barva: špinavě bílá
- Hustota: 1,88 g.cm⁻³
- Mezivrství: $d_{001} = 2,36$ nm