

Příprava plniv pro polymerní kompozity

Bc. Martina Charouzová

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina CHAROUZOVÁ**
Osobní číslo: **T090280**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Příprava plniv pro polymerní kompozity**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma modifikace minerálních plniv pro přípravu polymerních kompozitů a nanokompozitů.
2. Modifikujte vybrané plnivo podle postupů z odborných časopisů, případně upravte postup pro zadané plnivo podle našich podmínek.
3. Diskutujte a zpracujte výsledky.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **ULTRACKI, L. A.** Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Strawbury : Rapra Technology Limited, 2004. str. 434. Sv. 1. ISBN: 1-85957-437-8.
2. **Ciullo, P.A.** Industrial Minerals and Their Uses – A Handbook and Formulary. New Jersey : William Andrew Publishing/Noyes, 1996. str. 689. ISBN: 978-0-8155-1408-4.
3. **SEYMOUR, R. B.** Polymeric Composites (New Concepts in Polymer Science) (Hardcover). VSP Books, 1990. str. 194. ISBN-10: 9067641219.
4. Odborné články dostupné v databázích v Ústřední knihovně UTB ve Zlíně a na internetu.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Zádrapa

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

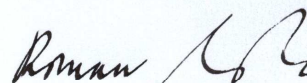
Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: CHAPOUZOVÁ MARTINA

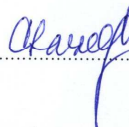
Obor: CHEMIE A TECHNOLOG. MATERIÁLŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 21.4.2011



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdaním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřená na úpravu minerálního plniva vermikulitu a následnou přípravu nanokompozitu. V případě vermikulitu se jedná o vrstevnatý jílový minerál a při modifikaci bylo využíváno jeho schopnosti přijímat do prostoru mezi jednotlivými vrstvami cizí molekuly a tím měnit své vlastnosti a následně při zamíchání do polymeru, i vlastnosti kompozitu. Jako polymerní matrice byl využit Surlyn[®]9020. V praktické části jsou popsány způsoby prováděné modifikace vermikulitu a příprava nanokompozitu. Jsou zde vyhodnocovány vlastnosti upraveného plniva a jeho vliv na mechanické vlastnosti připraveného nanokompozitu.

Klíčová slova: nanokompozitní materiály, nanoplňiva, jílové minerály, vermikulit, modifikace vermikulitu, interkalace, exfoliace

ABSTRACT

The master thesis deals with the modification of mineral fillers vermiculite and preparation of nanocomposites. Vermiculite is a layered clay mineral. Its advantage is ability to absorb foreign molecules to the space between its layers. This change of structure affects the final properties of vermiculite and moreover nanocomposites. As a polymer matrix was used Surlyn[®] 9020. In the practical part is described modification of vermiculite and preparation of the nanocomposite. Properties of modified fillers and its effect on the mechanical properties of nanocomposites are evaluated.

Keywords: nanocomposites, nanofiller, clay minerals, vermiculite, vermiculite modification, intercalation, exfoliation

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu práce panu Ing. Petru Zádrapovi za pomoc s přípravou vzorků, za cenné rady a postřehy, ale také za vstřícnost a trpělivost. Nemalé dík patří také mým nejbližším za psychickou podporu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	12
1.1 NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	13
1.2 PLNIVA DO POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ.....	14
1.2.1 Nanoplňiva	14
2 SILIKÁTY	15
2.1 DĚLENÍ SILIKÁTŮ.....	16
2.2 JÍLOVÉ MINERÁLY.....	17
2.3 VLASTNOSTI JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	18
2.4 OBLASTI VYUŽITÍ JÍLOVÝCH MINERÁLŮ.....	19
3 JÍLOVÉ NANOKOMPOZITY	21
3.1 PŘÍPRAVA JÍLOVÝCH NANOPLNIV.....	21
3.2 MODIFIKACE JÍLOVÝCH NANOPLNIV.....	22
3.3 VLASTNOSTI JÍLOVÝCH NANKOMPOZITŮ	24
3.3.1 Mechanické vlastnosti.....	24
3.3.2 Tepelné vlastnosti.....	24
3.3.3 Bariérové vlastnosti.....	25
4 VERMIKULIT	26
4.1 VERMIKULIT V NANOKOMPOZITECH.....	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 METODY HODNOCENÍ PLNIV	31
5.1 RENTGENOVÁ SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA.....	31
5.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	33
5.3 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	34
6 PŘÍPRAVA PLNIVA	35
6.1 MODIFIKACE VERMIKULITU.....	37
6.1.1 Příprava Na ⁺ formy vermikulitu.....	37
6.1.2 příprava HCl formy vermikulitu.....	42
6.2 PŘÍPRAVA ORGANICKY MODIFIKOVANÉHO PLNIVA.....	47
6.2.1 Použité organické modifikátory.....	48
6.2.2 Modifikace Na-vermikulitu pomocí CTAB.....	49
6.2.3 Modifikace HCl-vermikulitu pomocí MA.....	52

6.2.4	Porovnání organovermikulitů s komerčními plnivými.....	54
6.2.5	Hodnocení organovermikulitů metodou TGA	56
6.2.6	Stanovení organického modifikátoru metodou spalování.....	59
7	PŘÍPRAVA SMĚSI POLYMER-PLNIVO.....	60
7.1	HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NANOKOMPOZITŮ	61
7.1.1	RTG nanokompozitů.....	61
7.1.2	Optická mikroskopie.....	63
7.1.3	Tahové zkoušky.....	67
7.1.4	Plynopropustnost.....	74
	ZÁVĚR	76
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	78
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	83
	SEZNAM OBRÁZKŮ	84
	SEZNAM TABULEK.....	85
	SEZNAM GRAFŮ	86

ÚVOD

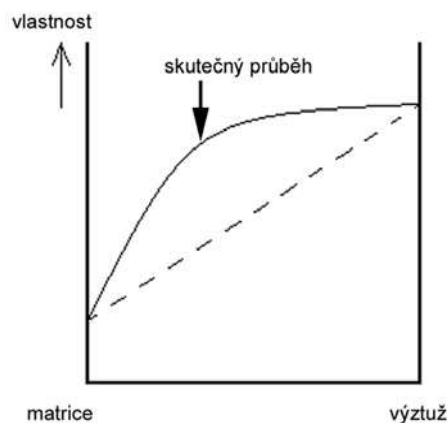
Použití polymerů není v mnohých speciálních aplikacích úplně jednoduché. Existují totiž jistá omezení při jejich používání ať už teplotní, bariérová, mechanická či mnohá další. Vlastnosti polymeru však můžeme do značné míry ovlivnit přidáním tzv. plniva. Tímto „obohacením“ polymeru vznikne kompozitní materiál, což je systém heterogenní, obsahující dvě nemísitelné fáze a jehož vlastnosti jsou vyšší než by odpovídalo poměrnému sečtení jednotlivých složek. V případě plniv nanometrových rozměrů potom mluvíme o nanokompozitních materiálech. Vhodnou kombinací plniva a polymeru můžeme připravit materiál s požadovanými vlastnostmi.

Jako plniva pro polymerní matrice se velice často využívají jílové minerály (fylosilikáty). Patří do skupiny silikátů, jejichž základními stavebními jednotkami jsou tetraedr SiO_4 a oktaedr $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$, které tvoří jednotlivé sítě uspořádané prostorově do vrstev. Tyto vrstvy jsou vázány slabými ne vazebnými interakcemi a unikátní vlastnosti jsou dány jejich schopností přijímat do své struktury organické molekuly, polymerní látky či komplexní ionty. Pomocí této modifikace může být jílový minerál použit pro požadovanou aplikaci. Další předností je jejich cena, ekologická nezávadnost a nulová toxicita. Polymerní kompozity obsahující jílové částice jsou dnes používány např. v obalových a izolačních materiálech, v automobilovém průmyslu nebo zemědělství.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

O kompozitních materiálech mluvíme jako o heterogenních systémech obsahujících dvě nemísitelné fáze, které se liší mechanickými, chemickými i fyzikálními vlastnostmi. Díky tomu je jejich společný účinek synergický. Tedy výsledné vlastnosti kompozitu jsou vyšší než by odpovídalo poměrnému sečtení jednotlivých složek (Obrázek 1). Jedna fáze je spojitá zvaná matrice, ta má funkci pojivovou a druhá fáze, zvaná výztuž (plnivo), je do matrice vložena a má funkci zpevňující. Výztuž může být ve formě částic nebo vláken a to krátkých nebo dlouhých. Výsledné vlastnosti kompozitu závisí tedy na vlastnostech matrice i výztuže, délce vláken, soudržnosti matrice a výztuže a na objemovém podílu matrice a výztuže [1].



Obrázek 1: Synergismus matrice a výztuže v kompozitním materiálu

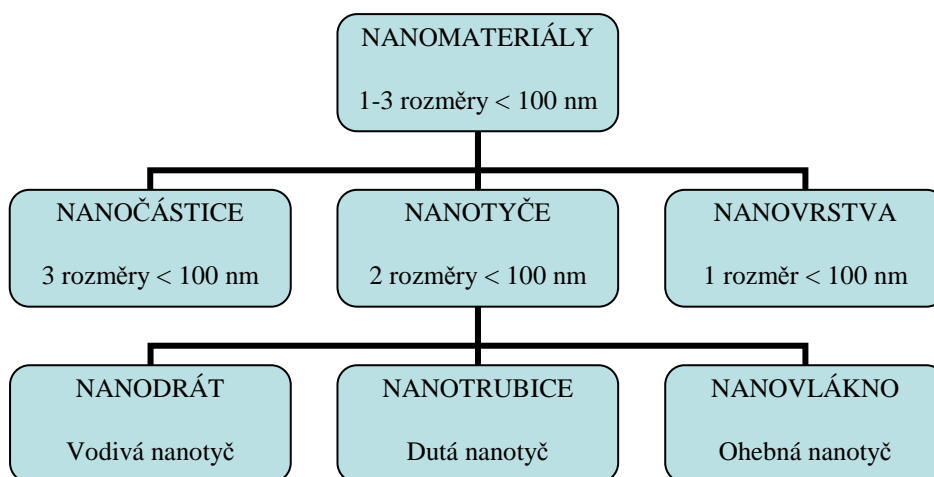
Podle současného chápání pojmu „kompozit“ musí být k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitní materiály splněny následující podmínky:

- podíl výztuže musí být vyšší než 5 %
- vlastnosti výztuže a matrice (mechanické, fyzikální i chemické) se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice
- kompozit musí být připraven smícháním složek

Kompozitní materiály se již dnes používají v mnoha odvětvích. K tomu, aby byl kompozit prakticky využitelný, je třeba zvolit správný typ plniva v matici kompozitu pro určenou aplikaci a správný způsob jeho přípravy. Dále je nutné, aby zůstalo spojení stabilní [2].

1.1 Nanokompozitní materiály

Zájem o technologie a materiály, jejichž funkční části mají rozměry v řádu jednotek či desítek nanometrů (nm), neustále roste. Nanočástice mohou být izometrické, mohou mít tvar vláken nebo vrstev. Hierarchický vztah mezi jednotlivými uskupeními nanomateriálů uvádí následující schéma (Obrázek 2).



Obrázek 2: Hierarchické rozdělení nanomateriálů v závislosti na tvaru částic

Vědní obor, který se věnuje studiu těchto materiálů, se nazývá nanotechnologie. Zasahuje dnes prakticky do všech oblastí lidské činnosti. Je to dáno pozoruhodnými vlastnostmi nanočástic, které v mikrometrové (μm) velikosti nepozorujeme. Za zakladatele této vědecké disciplíny je považován Richard P. Feynmann. A přesto, že svou přednášku na téma „There’s Plenty of Room at the Bottom” prezentoval již v roce 1959, od té doby zájem o nanotechnologie neustále roste a dá se říci, že o nanomateriálech mluvíme jako o materiálech 21. století. Při těchto nanorozměrech dochází k výrazným změnám vlastností materiálu, což je způsobeno tím, že hlavní roli již nepředstavují samotné makroskopické materiály, ale dominantními se stávají jejich nanometrická fázová rozhraní, tedy částice se začne chovat tak, jako by byla tvořená jen povrchem. Je však potřeba si také uvědomit jejich toxikologické riziko a vliv na životní prostředí. Jeden z nejvýraznějších jevů tohoto zvětšení povrchu je totiž silné zvýšení chemické reaktivity, jejímž důsledkem může být právě změna toxicity [3].

1.2 Plniva do polymerních kompozitů

Vzhledem ke zvyšujícím se nárokům na materiály je nezbytné vyvíjet a připravovat tyto materiály s co nejlepšími vlastnostmi a jejich širokým spektrem využití. Toho je možno docílit přidáním vhodného plniva do polymerní matrice. Plniva můžeme vhodně modifikovat vhodnou metodou přípravy či úpravou jeho povrchu [2].

Plniva můžeme dělit dle několika hledisek:

- a) složení (organická a anorganická)
- b) výskyt (přírodní a syntetická)
- c) afinita plniva k matrici (aktivní a pasivní)
- d) velikost částic (konvenční plniva a nanoplňniva)

1.2.1 Nanoplňniva

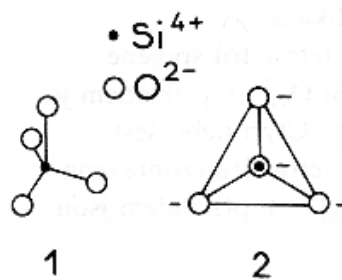
Jako nanoplňniva označujeme materiály, jejichž minimálně jeden rozměr je v rozmezí nanometrů (nm). Mezi nejčastěji používaná nanoplňniva do polymerních materiálů patří vrstevnaté jílové minerály a anorganické oxidy (keramické materiály, např. ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ aj.).

Jílové minerály jsou nejvýznamnější skupinou silikátů, jejichž velmi malé částice jsou tvořeny vrstevnou strukturou o tloušťce vrstvy okolo 1 nm a příčné délky těchto vrstev od 30 nm do několika μm a jsou vázány slabými Van der Waalovými silami. V důsledku velkého povrchu těchto nanoplňniv postačí jen několik procent pro výrazné zlepšení mnohých vlastností daných polymerů a to mechanických, chemických, tepelných i biologických.

Mechanicky zpracovávané jílové minerály mají nezanedbatelnou úlohu v kompozitních materiálech nejenom jako nanoplňniva, ale rovněž jako nanokompozitní výztuže. Nanokompozitní materiály a nanoplňniva mají v současnosti důležitou úlohu v mnoha aplikačních oblastech jako je letecký, automobilový, papírenský či textilní průmysl, stavební hmoty, medicína, kosmetika anebo materiály pro sportovní potřeby [4, 5].

2 SILIKÁTY

Základní stavební jednotkou struktury silikátů je tetraedr SiO_4 , který můžeme vidět na obrázku 3. Jeho tvar je definován vazebnou délkou $\text{Si} - \text{O}$ a vazebným úhlem $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$. Tyto minerály jsou nejhojnějšími nerosty a nejdůležitějšími součástmi hornin zemské kůry a také dalších pevných nebeských těles. Křemičitany včetně křemene tvoří přibližně 75 % zemské kůry. Nejrozšířenější křemičitany jsou součástí vyvřelin. Při zvětrávání těchto hornin mohou vznikat druhotné křemičitany s obsahem vody. Usazené horniny se z velké části skládají z křemene a z jílovitých minerálů. Přeměnou z nich znovu vznikají bezvodé křemičitany. U nás se jílové minerály těží jako doprovodné suroviny při povrchovém dolování uhlí a kaolinu [4, 6].



Obrázek 3: Prostorové uspořádání tetraedru SiO_4

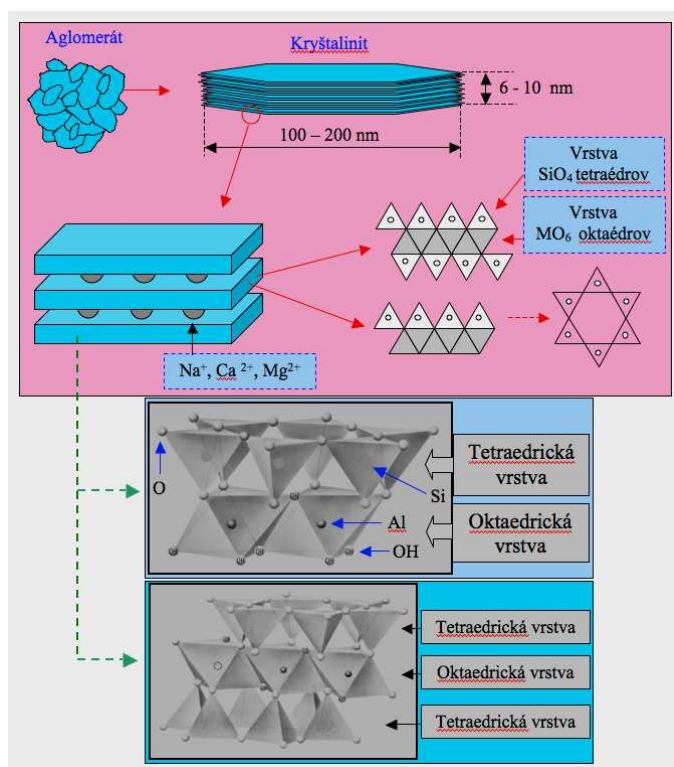
2.1 Dělení silikátů

Vzhledem k jejich různorodému složení a struktuře je dělíme systematicky do šesti tříd a to dle krystalové struktury:

1. Neosilikáty (ostrůvkové křemičitany)
2. Sorosilikáty (skupinkové křemičitany)
3. Cyklosilikáty (kruhové křemičitany)
4. Inosilikáty (řetězcové křemičitany)
5. **Fylosilikáty (vrstevnaté křemičitany)**
6. Tektosilikáty (skeletové křemičitany) [6]

2.2 Jílové minerály (Fylosilikáty)

Tento název je obecnějším termínem pro jednu ze tříd silikátů a to fylosilikátů. Fylos znamená v překladu list, což vystihuje jejich prostorovou strukturu, která je lístková a tyto lístky tvoří ucelené vrstvy. Jsou to nejčastěji využívané minerální nanoplňiva používané do polymerních materiálů. V přírodě vznikají v průběhu půdotvorného procesu zvětráváním primárních minerálů (např. křemen, živec, aj). Základními stavebními jednotkami fylosilikátů jsou vrstvy tvořené propojením tetraedrických (SiO_4) a oktaedrických (M(O,OH)_6) sítí. Propojení oktaedrických a tetraedrických sítí pak vytváří vrstvy typu 1:1 a 2:1. Tato čísla představují počet sítí, které vytváří jednu vrstvu. Mezi nimi se nachází tzv. mezivrstvy. U typu 1:1 dochází k propojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě a u typu 2:1 je jedna oktaedrická síť sendvičově obklopena dvěma tetraedrickými sítěmi (Obrázek 4). Jednotlivé vrstvy ve struktuře fylosilikátů mohou být elektricky neutrální nebo díky některým substitucím mohou mít určitý elektrický náboj. Na velikosti tohoto náboje závisí mechanismus vzájemné vazby vrstev ve struktuře. Je-li tento náboj malý, jsou vrstvy vázány slabými mezimolekulovými silami nebo vodíkovými můstky přes molekuly vody [6-8].



Obrázek 4: Propojení oktaedrických a tetraedrických sítí za vzniku vrstev 1:1 a 1:2

2.3 Vlastnosti jílových minerálů

Ve vlhkém prostředí jsou plastické, po vysušení či vypálení ztvrdnou, přičemž si zachovají svůj tvar a navíc získají mechanickou pevnost, odolnost proti působení okolního prostředí. Unikátní vlastnosti jsou dány jejich schopností přijímat do své struktury velké organické molekuly, polymerní látky či velké komplexní ionty pomocí ion-výměnné reakce a tím získat nové pozměněné vlastnosti. Pomocí této modifikace může být jílo použit pro požadovanou aplikaci. V současné době se tedy nejedná o náhodné získání nové vlastnosti, ale o cílené připravování jílových materiálů. Další předností je jejich cena, ekologická nezávadnost a nulová toxicita. Největší technologický význam mají skupiny kaolinů, smektitů a vermikulitu [9].

Fyzikálně-chemické vlastnosti jílových minerálů

1. **Reakce s organickými látkami** – vhodnou úpravou některých jílových minerálů, zejména smektitu a vermikulitu, lze vytvořit produkty schopné reakce s organickými látkami za vzniku tzv. organo-jílových komplexů. Toho se využívá např. při čištění a odbarvování, při krakování uhlovodíku, atd.
2. **Sorpcí vody** je zajištěna tvarová stálost, plastičnost, schopnost tvořit suspenze.
3. **Ion-výměnná reakce** je speciálním typem reakce, při které dochází k výměně jednoduchých kationtů a aniontů mezi elektrolytem a povrchem látky s opačným nábojem. Díky této vlastnosti jsou jíly schopny zadržovat ve své struktuře živiny (využívány v zemědělství).
4. **Chování za zvýšené teploty** – prvotně dojde k dehydrataci a následně k dehydroxylaci jílu. Některé jílové minerály dokonce při zahřívání výrazně zvětšují svůj objem. Jedná se o tzv. termickou expanzi a je typická pro vermikulit. Konkrétním využitím této vlastnosti fylosilikátů jsou lehčené stavební hmoty [10].

Úrovně morfologie částice jílového minerálu

1. **Vrstva** – nejmenší útvar. Je záporně nabitá a má tloušťku ~ 1 nm s příčnými rozměry dosahujícími desítek nm až několik μm v závislosti na typu silikátu, jeho zdroji a metodě zpracování.
2. **Krystal** - tvoří několik jednotek až desítek paralelně uložených vrstev, které jsou vzájemně elektrostaticky poutány snadno vyměnitelnými povrchovými kationty.
3. **Primární částice minerálu** - velikosti až několik μm , vznikají již méně pravidelným vrstvením krystalů. Tyto primární částice se shlukují až do agregátů [4].

2.4 Oblasti využití jílových minerálů

Jílové materiály jsou využívány v mnoha oblastech. Největší praktické využití našly tyto sloučeniny ve výrobě a zpracování polymerů, zejména jako součást stabilizačních směsí pro zpracování PVC, neutralizační aditiva, retardéry hoření, izolační materiály. Avšak dnes lze jejich použití rozdělit do čtyř hlavních proudů:

1. **Selektivní sorbenty a katalyzátory** - stručně lze říci, že jsou to látky, které jsou schopny zachytit pouze určitou nečistotu. Interkalovány do struktury jílu jsou zde velké komplexní ionty, které tvoří pilíře mezi vrstvami silikátu a vytváří dutiny pro zachytávání nečistot. Povaha pohlcovaných molekul určuje rozměr dutiny vzniklé interkalací jílu.
2. **Léčiva** – zde se využívá interkalace biochemicky aktivní látky, která je schopna se ze struktury jílu uvolňovat postupně a tím je zajištěn její neustálý přísun. Dalším plusem je zvýšená koncentrace aktivní látky v potřebném místě. K tomu, aby byla organická molekula biologicky aktivní, je potřeba její správná prostorová orientace. Pokud se tedy podaří ukotvit organickou molekulu v silikátové mezivrstvě ideálně, můžeme tím dosáhnout dokonce zvýšené účinnosti aktivní látky.

3. **Nové prvky pro optoelektroniku** – změnou orientace a polohy jednotlivých částí molekuly můžeme dosáhnout navíc i lepších elektronových vlastností. Struktura organických molekul je závislá na působení silového pole. Při interkalaci se tedy uplatňuje jak působení molekul hostitele a hosta, tak vzájemné působení molekul hosta. Silikátové vrstvy mohou sloužit jako nosiče opticky aktivní látky. Oproti původnímu stavu má organizovaná opticky aktivní látka změněné fotofyzikální a fotochemické vlastnosti.

4. **Nanokompozity** - je známo, že jednotlivé složky kompozitu se vzájemně ovlivňují a doplňují a společně tak vytváří vlastnosti výsledného produktu. Polymerní nanokompozit s jílovým materiálem vznikne interkalací jílových částic polymerními řetězci, které se obalí a zároveň spojí polymerní maticí. Silikátové vrstvy jsou od sebe v ideálním případě vzdáleny natolik, že „plavou“ v polymerní matici. Cílem tohoto typu nanokompozitů, je získat lepší mechanické vlastnosti. Největší pozornost je věnována plastovým konstrukčním materiálům a jejich vyšší pevnosti, tvrdosti, menší hořlavosti, atd. [5, 11, 12].

3 JÍLOVÉ NANOKOMPOZITY

Polymerní nanokompozity obsahující jílové částice jsou dnes používány např. v obalových a izolačních materiálech nebo v automobilovém průmyslu. Syntézu nanokompozitu s nemodifikovaným jílovým minerálem ve vodném prostředí lze uskutečnit jen u malé skupiny velmi polárních polymerů. Proto byly hledány metody modifikace (organofilizace) jílu, které by umožnily jejich použití pro méně polární až nepolární polymery. Cílem je nejen hydrofobizovat povrch vrstev silikátu, ale i zvětšit jejich vzájemnou vzdálenost a zabezpečit takové interakce mezi silikátem, modifikátorem a polymerem, aby výsledný nanokompozit byl termodynamicky stabilní. Organofilizace se provádí ve vodné suspenzi jílu nejčastěji výměnou iontů Na^+ za různé organické kationty, převážně amoniové, které mají obvykle dlouhý alkyl a občas i polární substituenty [13, 14].

Dělení jílových nanoplňiv

- **Konvenční** – jílové minerály jsou zde ve svém původním stavu, nejsou pozměněny polymerní maticí a působí jako mikroplnivo
- **Interkalované** – mezi vrstvy jílu pronikají molekuly polymeru, jílové vrstvy však zůstávají pohromadě
- **Exfoliované** – mezi vrstvy jílu pronikají molekuly polymeru, jílové vrstvy se však od sebe vzdálí natolik, že již nemůžeme mluvit o pravidelné struktuře

3.1 Příprava jílových nanoplňiv

Z hlediska termodynamického se jedná o dvoustupňový proces, kdy dojde nejdříve k oddálení vrstev silikátu a následně k solvataci nově vzniklého povrchu polymerem. Ztráta entropie polymerního klubka vměstnaného mezi vrstvy je přibližně kompenzována ziskem z jejich oddalování. Rozhodující roli pak hrají energie všech vzájemných interakcí mezi polymerem, plnivem i případným modifikátorem. Obtížné experimentální sledování těchto dějů si vynutilo aplikace různých simulačních metod, které poskytly informace o interakcích, dynamice a struktuře.

Metody přípravy jílových nanokompozitům

1. **Polykondenzace *in situ*** - jílový minerál, který je suspenzí, se smíchá s roztokem monomeru. Tento monomer vniká mezi vrstvy jílu, kde dochází k polymerační reakci. Tato metoda není univerzální.
2. **Míchání v tavenině** - je metodou později zavedenou, avšak dnes nejrozšířenější. Jedná se o proces vmíchání plniva do roztavené polymerní matrice. Vhodné reologické vlastnosti tavenin nanokompozitů umožňují použití běžných zpracovatelských technologií. Mícháním se však někdy nedosáhne takových zlepšení vlastností nanokompozitů jako metodou *in situ*.
3. **Míchání v roztoku** – vychází se z vodného nebo organického roztoku polymeru, ve kterém je suspendován silikát. Polymer se naadsorbuje na povrch silikátu a následně se kompozit vysuší. Na základě rychlosti sušení lze ovlivnit vznik exfoliované (pomalé sušení) či interkalované (rychlé sušení) struktury [4,15,16].

3.2 Modifikace jílových nanoplňiv

Nejčastěji využívanými plnivy v polymerních kompozitech jsou anorganické látky a jílové minerály, jak již bylo zmíněno. Sami o sobě však mají tyto látky velice malou soudržnost s organickými polymery. Tomu lze předejít chemickou modifikací daného plniva. Jako nejvhodnější se ukazuje modifikace organickou molekulou, která zajistí hydrofobnost plniva a tím také lepší interakci s polymerem. V případě jílových minerálních plniv mluvíme o organo – jílech [17].

Interkalace

Pod tímto pojmem se skrývá modifikace struktury jílu vpravením cizího atomu, molekuly či komplexu iontů (tzv. interkalantu, Obrázek 5). Interkalační reakce může probíhat při pokojové teplotě a normálním tlaku, při vyšších teplotách a tlacích nebo v mikrovlnném poli. Je to dáno charakterem interkalantu. Hostitelská struktura je v pevné fázi a do ní difundují molekuly hosta z roztoku nebo plynné fáze. Fyzikální a chemické vlastnosti výsledného interkalátu se řídí koncentrací a druhem hosta. Je také potřeba zvolit vhodnou kombinaci hostitele a hosta [4,20].



Obrázek 5: Grafické znázornění procesu interkalace jílového minerálu organickými molekulami [21]

Organofilizace

Jedná se o modifikaci jílu organickou molekulou. Reakce probíhá ve vodné suspenzi jílu nejčastěji výměnou Na^+ za organické kationty, převážně amoniové méně pak i s dusíkaté heterocyklické, fosfoniové a neiontové modifikátory. S rostoucí molární hmotností organického kationtu se zvětšuje vzdálenost mezi vrstvami a strmě klesá jejich vzájemná elektrostatická přitažlivost [18, 19].

Exfoliace

Jedná se o proces obohacování mezivrstev jílu cizími atomy. Vrstvy silikátu se od sebe natolik vzdálí, že již nevykazují pravidelnou strukturu. Výsledkem jsou agregáty tvořené několika silikátovými vrstvami.

Delaminace

Tento proces vede ke zdrobnění a ztenčení destičkových částic, což vede ke zvýšení povrchu. Výsledkem jsou jednotlivé vrstvy aluminosilikátů [4,22].

3.3 Vlastnosti jílových nanokompozitů

Od svých mateřských polymerů se dobře exfoliované nanokompozity s obsahem jílu do 5% liší již na pohled. Jsou transparentnější a vstřikované vzorky mají velmi hladký povrch. Rozhodující vliv na vlastnosti jílového nanokompozitu má již zmíněná modifikace jílu. Ve většině případů se vyskytují exfoliace a interkalace společně. Obtížnost charakterizace modifikace spočívá v široké distribuci velikostí a tvarů částic. Největší nerovnoměrností je však orientace anizotropních částic jílu vznikající vždy při formování výrobku nanokompozitu za toku taveniny [4].

3.3.1 Mechanické vlastnosti

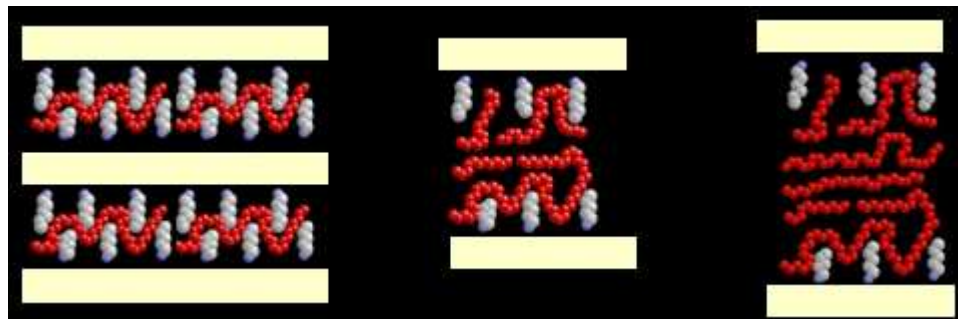
Vysoký modul jednotlivých vrstev jílu i jejich specifický povrch jsou hlavní příčinou výrazného ztužujícího efektu i při jejich nízké koncentraci v jílovém nanokompozitu. Pomocí teorií kompozitů (Halpin-Tsai, Mori-Tanaka) lze hodnotit vliv modulů a orientace plniva na rozsah ztužení. Na rozdíl od modulů, závislosti pevností v tahu na obsahu nanoplniv procházejí maximy, prodloužení při přetržení i rázové houževnatosti klesají většinou již od samého počátku. Obecný nedostatek nanokompozitů, tj. snižování houževnatosti s rostoucím obsahem ztužujícího silikátu, bývá odstraněn přípravou nanokompozitu směsí dvou polymerů [14].

3.3.2 Tepelné vlastnosti

Jednou z nejdůležitějších vlastností jílového nanokompozitu je zvýšení tvarové stálosti za tepla (HDT) o desítky °C. HDT vyjadřuje míru tuhosti materiálu a je definována jako teplota počínající deformace vzorku při standardním zatížení. Naproti tomu teplota skelného přechodu T_g , která je dána pohyblivostí krátkých segmentů polymeru i modifikátoru v nekystalických oblastech matrice, se zvyšuje (nebo i snižuje plastifikací modifikátorem) jen o několik °C. Lineární koeficient tepelné roztažnosti se zmenšuje s rostoucí koncentrací a hlavně orientací vrstev, avšak jen ve směru orientace vzorku. Nanokompozity mají i sníženou hořlavost způsobenou schopností silikátu přispívat k tvorbě uhlíkaté vrstvy. Ta vytváří izolační vrstvu snižující přestup tepla a bránící přístupu plynů k hořící zóně.

3.3.3 Bariérové vlastnosti

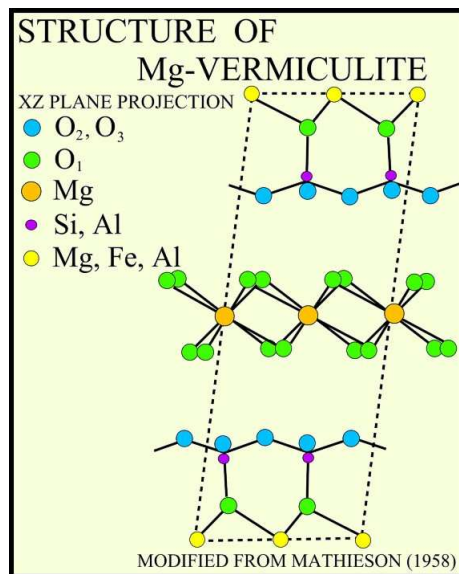
Další cennou vlastností jílového nanokompozitu je snížená permeabilita plynů, par a nízkomolekulárních kapalin. Hlavní příčinou je značné prodloužení difuzní dráhy kolem nepermeabilních vrstev jílu, zvláště jsou-li orientované rovnoběžně s povrchem vzorku (Obrázek 6). Menší roli hraje snížená pohyblivost segmentů polymerních řetězců v jejich blízkosti. Permeabilita nanokompozitu klesá s rostoucí koncentrací jílu, stupněm exfoliace a orientace [4].



Obrázek 6: Bariérové vlastnosti nanokompozitu s jílovým plnivem

4 VERMIKULIT

Je zástupcem třídy vrstevnatých jílových minerálů ze skupiny vermikulitů. Jeho vrstevnatou strukturu tvoří tetraedrické a oktaedrické sítě typu 2:1 spojené pomocí molekul vody (obrázek 7). V mezivrstvích jsou přítomny hydratované vyměnitelné atomy kyslíku, kationty anorganických kovů hořčíku, hliníku, železa a hydroxylové skupiny. U přírodních vermikulitů je nejčastějším mezivrstevním výměnným kationtem Mg^{2+} , jehož obsah může být zastoupen také K^+ , Li^+ , Ba^+ , Ca^+ nebo Na^+ [23].



Obrázek 7: Struktura vermikulitu

Procentuální zastoupení jednotlivých prvků obsažených ve vermikulitu je znázorněno v následujícím grafu (graf 1):



Graf 1: Procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vermikulitu

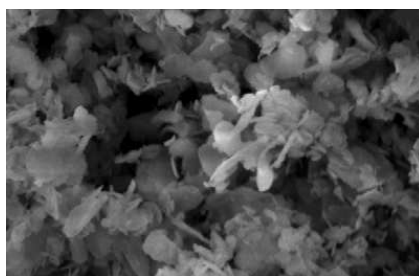
Vzdálenost vrstev vermikulitu závisí na velikosti kationtu a také na uspořádání molekul vody mezi vrstvami. Hodnota vzdálenost vrstev (d_{001}) vermikulitu získaná pomocí rentgenové difrakce se bude lišit v závislosti na složení výměnných iontů ve vrstvách. Uspořádání hydratovaných iontů hořčíku, které jsou pro vermikulit typické, odpovídá vzdálenosti d_{001} 1,4 nm. Přítomnost dalších typických kationtů odpovídá vzdálenosti vrstev d_{001} 1,2 nm (tj., baryum, sodík a stroncium), a 1,0 nm (tj. chlorid draselný a amonný). Hydratované kationty mezi vrstvami vermikulitu snadno podléhají iontové výměně. Voda přítomná mezi vrstvami je nezbytnou součástí vermikulitu. Pokud se vermikulit rychle zahřívá, dojde k přeměně vody na páru a mluvíme o expandovaném vermikulitu. Tlak této páry působí na silikátové vrstvy a tím je od sebe oddaluje. Struktura původně vločkového vermikulitu se začne protahovat a tvořit červovité útvary. Název *Vermikulit* pochází z latinského *vermiculus* – červíček na základě jeho tepelného chování. Maximální teplota pro použití je 1100 °C [24].

Využití vermikulitu

Vermikulit patří mezi jílové minerály s velkým technickým významem, zejména kvůli svým schopnostem, umožňujícím jeho využití jako plniva ve stavebních materiálech, jako součást izolačních materiálů, žáruvzdorných hmot apod. Zároveň je známo jeho využití pro absorpci průmyslových hnojiv a jako nosiče pesticidů a herbicidů či antibakteriálního nanostříbra atd. Méně jsou však v povědomí možnosti jeho aplikace jako sorpčního materiálu pro sorpci organických nepolárních látek z okolního prostředí. Sorpční materiály na bázi jílových minerálů jsou zkoumány již několik desítek let, pozornost je však zaměřena zejména na skupinu smektitů, zejména na montmorillonit, a dále na využití bentonitu, který obsahuje montmorillonit jako převažující složku. Jílové minerály jsou ve své přírodní podstatě hydrofilní, a tak nevykazují přílišnou afinitu k nepolárním organickým látkám. Jejich modifikací lze však dosáhnout vytvoření nových struktur, které sorpci nepolárních látek umožňují [25, 26].

4.1 Vermikulit v kompozitech

Použití vermikulitu v kompozitech předchází většinou jeho úprava různými metodami ať už mechanickými, chemickými či kombinací obou. Chemické metody nejčastěji využívají povrchově aktivní látky, iontově-výměnné reakce či přímého ohřevu v reaktivních parách. Pro aplikace v kompozitech je vhodné přírodní vermikulit upravit na určitou velikostní frakci tryskovým mletím, a tím získat homogennější formu pro další zpracování. Tryskovým mletím se zdrobní vermikulit celkově ne jen po vrstvách, jak by tomu bylo v případě prostým planárním mletím (Obrázek 8). Mletí suchou cestou pomocí stlačeného vzduchu připravuje velikostně jednotné a přitom nekontaminované vermikulitové částice. Jako další kladná vlastnost tryskově namletého prášku byla zjištěna morfologie částic. Jejich zohýbané kraje vrstev umožnily snazší následnou chemickou modifikaci [22].



Obrázek 8: Tryskově mletý vermikulit [5]

Chemickou modifikací, například použitím látek měnících povrchové napětí vrstvy, je připravován organo-vermikulitový prášek pro použití v polymerních nanokompozitech, pro sorpční aplikace a nebo pro barevné fólie. V těchto aplikacích jsou částice vermikulitu submikronových až nanometrických velikostí. Použitím vermikulitu jsou vylepšeny anebo přidány nové vlastnosti připravovaného kompozitu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

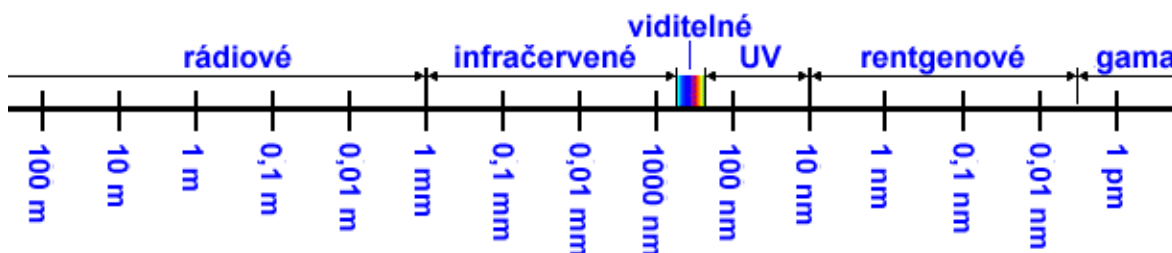
Cílem diplomové práce bylo:

1. Vypracovat literární studii zaměřenou na modifikaci jílových plniv pro přípravu polymerních kompozitů a nanokompozitů.
2. Upravit minerální plnivo – vermikulit, pomocí různých postupů získaných z vědeckých článků a jejich případná změna pro naše podmínky.
3. Vyhodnocení změny struktury vermikulitu po modifikaci pomocí rentgenové difrakce, infračervené spektroskopie a dalších, a porovnání struktury s komerčně dostupnými plnivými.
4. Příprava kompozitu s různě upraveným vermikulitem pro zjištění vlivu plniva na vlastnosti polymerní směsi.
5. Vyhodnocení vlivu plniv na vlastnosti připraveného kompozitu.

5 METODY HODNOCENÍ PLNIV

Pro vyhodnocení charakteru materiálu můžeme použít metody kvalitativní, které nám podají informace o složení vzorku, nebo kvantitativní, které určí obsah jednotlivých složek. Mezi kvalitativní metody patří např. chromatografie, optické metody a mezi kvantitativní spektrofotometrické, termické, elektrochemické. V této práci byly pro vyhodnocení struktury a složení plniva použity metody rentgenové difrakce, infračervená spektroskopie a termické metody.

Optické metody využívají elektromagnetické vlnění, což je kombinace vlnění magnetického a elektrického pole. Jeho hlavním zdrojem je Slunce. Získá-li atom kvantum energie, může tuto energii vyzářit v podobě elektromagnetického vlnění. Podle vlnové délky (resp. frekvence) elektromagnetického vlnění lze rozlišit několik druhů elektromagnetického záření (obrázek 12). Hranice mezi jednotlivými druhy elektromagnetického záření není ostrá, přechody jsou plynulé nebo se oblasti jednotlivých druhů záření i překrývají [27].



Obrázek 9: Rozdělení elektromagnetického vlnění podle vlnové délky [27]

5.1 Rentgenová spektrální analýza (RTG)

Patří mezi kvalitativní metody. Jedná se o elektromagnetické záření v oblasti vlnových délek 10^{-2} až 10 nm. Vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů dopadajících na povrch zkoumaného materiálu. RTG se využívá ve zdravotnictví, diagnostice, terapii nádorů, průmyslu, lze jí zjistit defekty materiálu a v polymerním průmyslu můžeme určit typ polymeru, stupeň krystalinity, obsah plniv, disperzi plniv v polymeru atd. [28].

Používají se dvě metody a to short angle X-ray spectroscopy (SAX) a wide angle X-ray spectroscopy (WAX). Jsou vhodné pro měření polymerních materiálů, anorganických látek

a dalších různorodých látek. Při metodě SAX se proměřuje vzorek pod malými úhly mezi 3° až $10^\circ 2\theta$. Při metodě WAX se vzorek proměřuje pod širokými úhly. Pomocí těchto metod lze určit orientaci a krystalinitu polymerního materiálu. Tento typ měření nese informaci o molekulární struktuře vzorku a vyhodnotí změny, které ve struktuře případně nastaly. Při proměřování vzorku metodou RTG je dobré kombinovat obě tyto metody a proměřit vzorek pod všemi úhly [29, 30].

Vlastnosti RTG:

- pronikavost
- ionizace prostředí
- luminiscentní účinky na některé látky
- fotochemické účinky na fotografickou desku
- biologické účinky

Rozklad RTG záření

- a) vlnová disperze - využívá difrakce na krystalu. Popisuje se pomocí Braggovy rovnice:

$$2d \sin \vartheta = n \lambda$$

- b) energetická disperze - k rozkladu dochází až v detektoru. Z dopadajících fotonů se vytvářejí impulsy, jejichž amplituda je úměrná energii dopadajících fotonů

Vyhodnocení RTG spektrální analýzy:

Kvalitativní analýza – identifikace spektrálních linií v RTG spektru, které se zobrazí jako závislost intenzity linie na úhlu 2θ (θ).

Kvantitativní analýza - bezstandardové metody: Naměřené intenzity záření se zpracovávají matematicky s využitím známých fyzikálních a instrumentálních charakteristik. Metoda fundamentálních parametrů.

-Metody využívající standardů (metoda srovnávacích standardů, metoda standardního přídávku, metoda vnitřního standardu, metoda standardizace difraktovaným zářením, zředovací metoda, metoda matematických korekcí [28, 31].

5.2 Infračervená spektroskopie (IR)

Patří mezi analytické kvalitativní metody a je určena k identifikaci a strukturní charakterizaci organických i anorganických sloučenin. Zaujímá oblast elektromagnetického záření v rozmezí vlnových délek 1000 nm až 1 mm. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0).

Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [32].

IR spektrometry

Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam. FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle [33].

FTIR Reflexní techniky

FTIR – Fourier Transform Infrared spectroscopy – IR paprsek se odráží od fázového rozhraní úplným vnitřním odrazem. Vzorek musí být v kontaktu s krystalem. Informace se snímá z povrchu vzorku.

ATR – Attenuated Total Reflection (princip úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu, který je z materiálu o vysokém indexu lomu)

DRIFT – Difuse Reflection (fokusace IR paprsku na pevný vzorek, část je absorbována, část je odražena a část rozptýlena) [34].

5.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

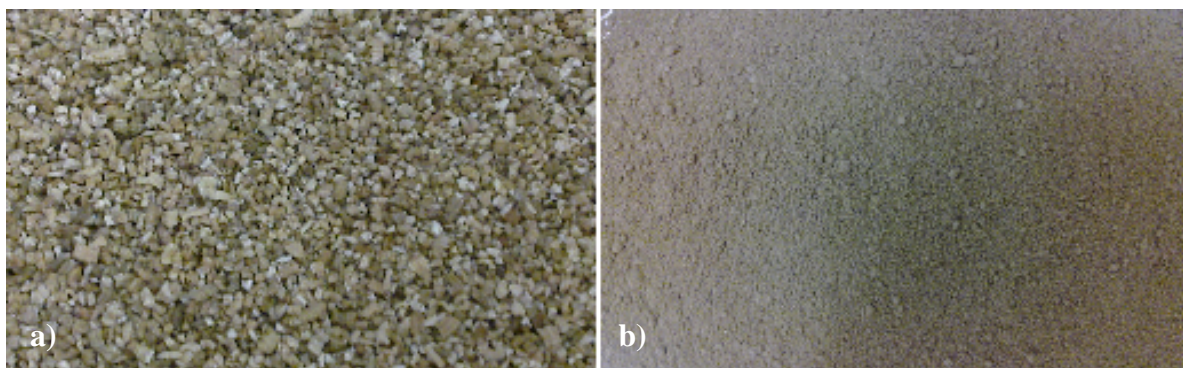
TGA je metoda založena na kvantitativním sledování úbytku hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Tuto metodu je vhodné použít pro identifikaci polymerů, kopolymerů či jejich směsí, k posuzování jejich stability či k určení vlivu přísad.

Důležité je dbát na dostatečné počáteční vyhřátí vzorku na pracovní teplotu. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která zobrazuje okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a času. Tvar křivky je přitom ovlivněn rychlostí ohřevu vzorku. Čím rychlejší je ohřev, tím je užší teplotní interval, ve kterém dochází ke změně hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu není nejvhodnější. Může totiž dojít k opomenutí malých změn na křivce a tím k opomenutí některých vlastností materiálu.

Termogravimetrii můžeme dělit na statistickou a na dynamickou. Při statistické metodě je vzorek vystaven působení konstantní teplotě po určitou dobu a při dynamické je vzorek vystaven stoupající (klesající) teplotě [35, 36, 37].

6 PŘÍPRAVA PLNIVA

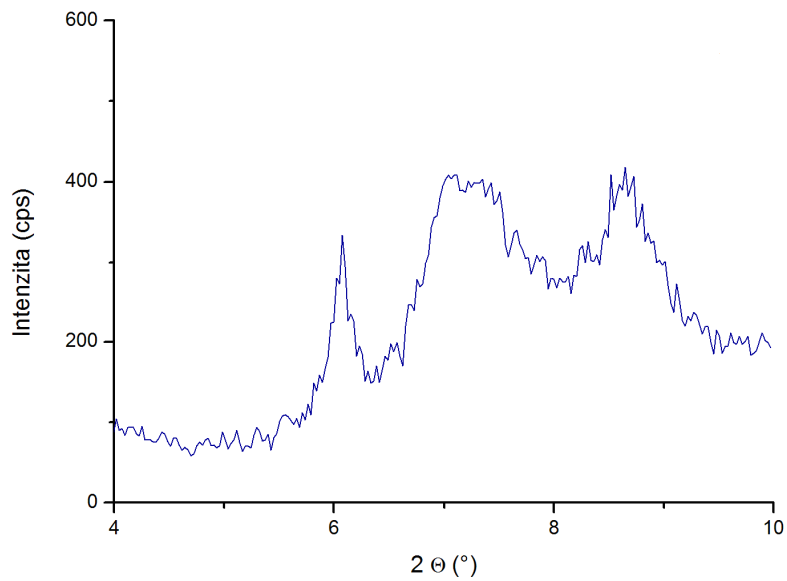
Plnivo použité v této práci pro úpravu byl vermikulit typ K-0, získaný od firmy MINKO Václav Zedník, výrobcem je německá firma Dämmstoff-fabrik Klein. Jedná se o expandovaný typ vermikulitu s rozměry částic v mm. Při přípravě expandovaného vermikulitu dochází vlivem teploty k vypařování vody a tím k oddalování vrstev. Jedná se tedy o tepelně upravený vermikulit vhodný k další modifikaci. Částice vermikulitu byly mlety na kulovém mlýnu a pomocí molekulových sít rozdělány na několik frakcí. Pro další práci byl použit vermikulit o velikosti frakce 25 - 40 μm . Mletím fylosilikátů dochází k porušení jejich pravidelného kladu vrstev a zároveň k úbytku krystalických domén důležitých pro jejich koherentní difrakci. Na rentgenových difrakčních záznamech jsou pak zaznamenány absorpční spektra s rozšířenými profily a malou intenzitou. Vzhled vermikulitu před mletím a po úpravě mletím a separaci na sítích jsou na Obrázku 13. [38]



Obrázek 10: Vzhled vermikulitu a) před mletím a b) po úpravě mletím

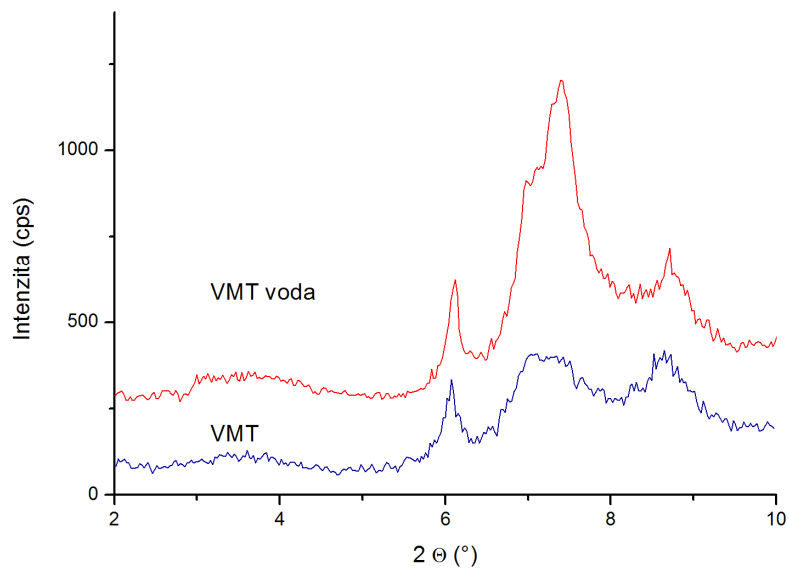
Jak již bylo řečeno, ve struktuře vermikulitu se nachází velké množství vyměnitelných kationtů Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} (viz. Kapitola 5. Vermikulit). To dokazuje i provedená rentgenová analýza dodaného expandovaného vermikulitu (Graf 2).

Neupravený vermikulit má vzdálenost mezi vrstvami (značeno d_{001}) různou v závislosti na druhu přítomného iontu. Z rentgenové difrakce expandovaného vermikulitu vidíme pík v oblasti kolem $6^\circ 2\theta$, což představuje vzdálenost vrstev $d = 1,45 \text{ nm}$. Toto absorpční spektrum odpovídá kationtům Mg^{2+} . Další absorpční spektrum je v oblasti kolem $7,3^\circ 2\theta$, což představuje vzdálenost vrstev $1,22 \text{ nm}$, toto absorpční spektrum odpovídá Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} iontům. Poslední absorpční spektrum v oblasti $7,8^\circ 2\theta$ odpovídá svými hodnotami vzdálenosti vrstev $1,02 \text{ nm}$ a NH_4^+ , K^+ iontům [24, 36].



Graf 2: RTG mletého expandovaného vermikulitu

Na rozdíl od expandovaného vermikulitu je struktura vermikulitu dispergovaného ve vodě na základě porovnání RTG spekter na první pohled rozdílná (viz. graf 3). Hydratace vrstev vermikulitu a jeho následné sušení sjednotilo jeho strukturu v porovnání s expandovaným vermikulitem. Na difraktogramu se to projevilo zvýšením intenzity píků.



Graf 3: RTG expandovaného vermikulitu a vermikulitu dispergovaného ve vodě

6.1 Modifikace vermikulitu

Plniva v polymerech slouží ke zlepšení mechanických, bariérových a dalších vlastností. Samotná neupravená plniva ale často tyto vlastnosti zhoršují. Proto se plniva musí různě modifikovat. Modifikace plniva slouží k lepší adhezi plniva k polymeru a tím také ke snížení dávkování a celkově lepším zpracovatelským podmínkám. V případě jílových plniv se k modifikaci využívá jejich vrstevnatá struktura, kdy se provede výměna přirozeně se vyskytujících anorganických kationů v mezivrstvi jílu za kationy organické např. kvartérní amoniové ionty, alkylnpyridiniové a alkylfosfoniové ionty obsahující kladně nabitou část. Pojmem interkalace označujeme proces, při kterém se do hostitelské struktury zařadí cizí molekula nebo iont (viz. kapitola 3.2 Modifikace jílového nanoplňiva). V případě vermikulitu, kde jak ukazují grafy 2 a 3, je více iontů přítomných ve struktuře, je vhodné nejprve se pokusit tuto iontovou různorodost sjednotit. Nejčastější způsob je výměna za ionty Na^+ [39, 40].

Dalším způsobem je rozrušení struktury vermikulitu působením kyseliny a tím docílení jeho částečné delaminace. Důvodem úpravy vermikulitu těmito způsoby, je docílení snadnější následné interkalaci pomocí organických iontů [41].

V následujících kapitolách budou uvedeny různé způsoby modifikace vermikulitu a hodnocení vlivu dané metody na strukturu.

6.1.1 Příprava Na^+ formy vermikulitu

V této práci se při přípravě Na^+ formy vermikulitu vycházelo z 2M a 3M vodného roztoku NaCl . Sledoval se vliv teploty, doby míchání a koncentrace sodné soli na výslednou strukturu vermikulitu.

Postup přípravy sodného vermikulitu byl následující:

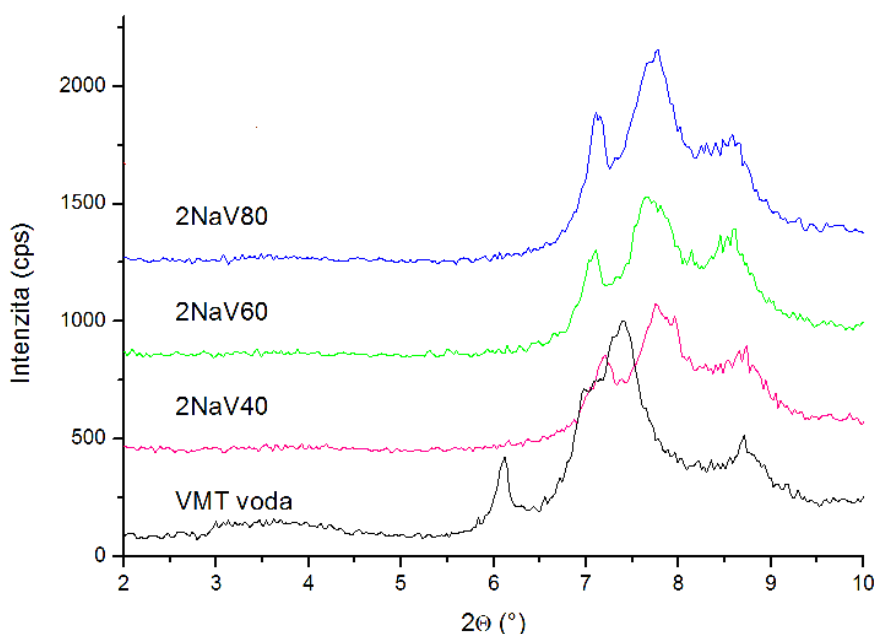
Připravil se vodný roztok NaCl , a to v koncentraci 2 nebo 3 mol/l. Do 100 ml tohoto roztoku se přidalo 10 g mletého vermikulitu o velikosti částic 25 – 40 μm . Tento roztok se ohřál na požadovanou teplotu a míchal se po určitou dobu. Po uplynutí času se roztok odstředil pomocí centrifugy (3000 ot/min; 2,5 min), a pomocí AgNO_3 se zkontrolovala přítomnost Cl^- iontů. Vermikulit se rozmíchal v destilované vodě, a odstřeďování se provádělo tak dlouho, dokud nebyly všechny Cl^- ionty vymyty. Pro některé vzorky se opět připravil roztok NaCl a již jednou upravovaný vermikulit byl opět v tomto roztoku další

časový úsek míchán. Tento postup se opakoval několikrát, dle požadovaného vzorku. Následně byl výsledný vzorek, zbavený Cl^- iontů, sušen při teplotě 80 °C nebo 200 °C. Jednotlivé podmínky přípravy sodného vermikulitu jsou shrnuty v tabulkách 1- 4.

Tabulka 1: Shrnutí přípravy Na^+ formy vermikulitu v závislosti na teplotě míchání

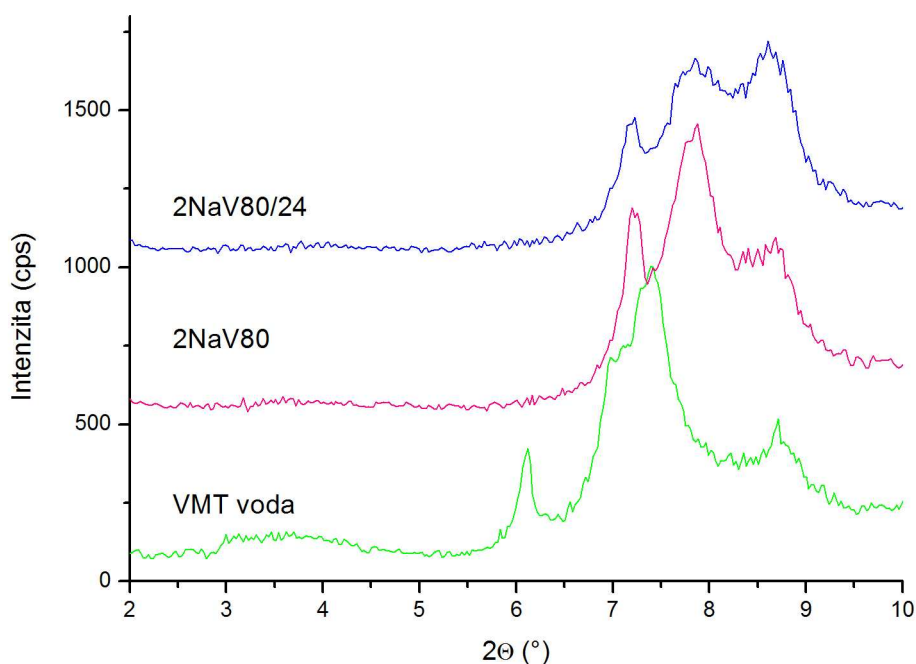
Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání (°C)	Doba míchání (hod)	Teplota sušení (°C)
2NaV40	2	40	5	80
2NaV60	2	60	5	80
2NaV80	2	80	5	80
2NaV80/24	2	80	24	80

V grafu 4 je porovnán rentgenovou difrakcí vermikulit upravovaný 2M roztokem NaCl přičemž je zde sledován vliv teploty na výslednou strukturu upraveného vermikulitu. Je zde vidět nahrazení Mg^{2+} iontů za Na^+ ionty, tedy pík v oblasti 6° 2 θ je pouze u vermikulitu dispergovaném ve vodě. U ostatních vzorků upravovaných roztokem NaCl tento pík chybí. Se zvyšující se teplotou reakce roste velikost všech píků, což může znamenat větší množství Na^+ iontů ve struktuře vermikulitu.



Graf 4: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé teplotě míchání

V následujícím grafu 5 jsou porovnány RTG křivky Na-vermikulit připravovaného různě dlouhou dobu a neupraveného vermikulitu. Prodloužená doba míchání má opět vliv na strukturu vermikulitu. U vzorku připravovaného delší dobu vidíme pokles velikosti prvních dvou píků a nárůst třetího píku v oblasti $8,5^\circ - 9^\circ$ 2theta. Tento jev bude více probrán níže.

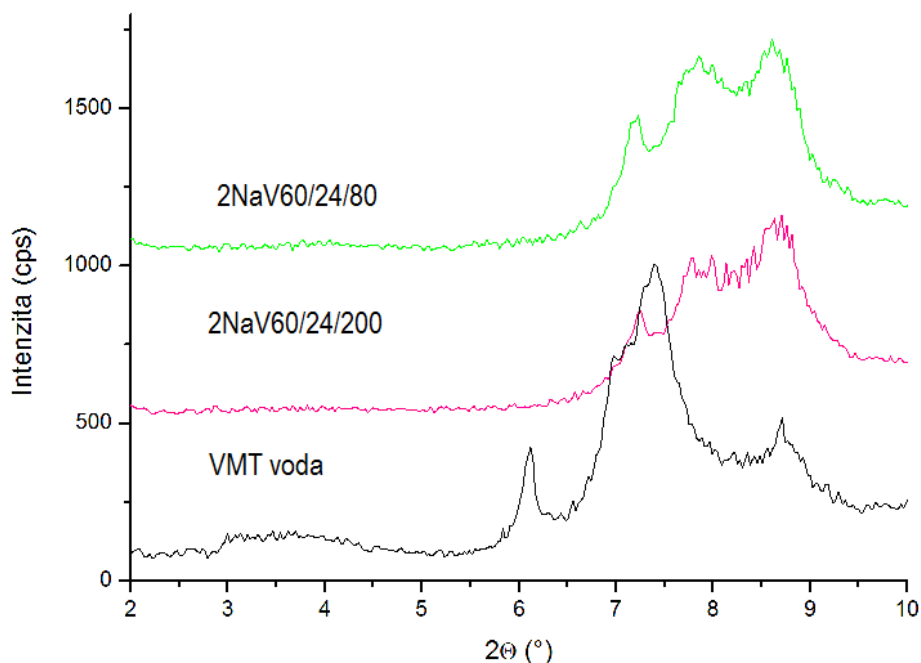


Graf 5: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé době míchání

Tabulka 2: Shrnutí přípravy Na^+ formy vermikulitu v závislosti na teplotě sušení

Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání ($^\circ\text{C}$)	Doba míchání (hod)	Teplota sušení ($^\circ\text{C}$)
2NaV60/24/200	2	60	24	200
2NaV60/24/80	2	60	24	80

Graf 6 porovnává vermikulit upravovaný roztokem NaCl při stejných podmínkách, ale sušeného při různé teplotě. Vidíme, že vyšší teplota sušení způsobí snížení velikosti prvních dvou píků. Je to způsobeno odpařením většího množství molekul vody vázaných ve struktuře jílu.

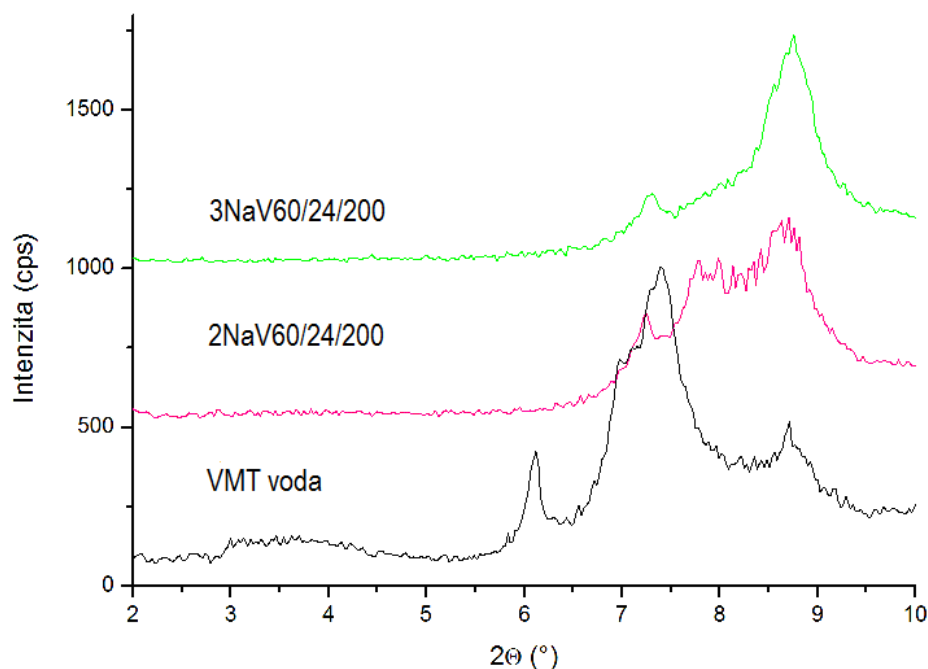


Graf 6: Vliv teploty sušení na strukturu vermikulitu

Tabulka 3: Shrnutí přípravy Na^+ formy vermikulitu v závislosti na molaritě roztoku

Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání (°C)	Doba míchání (hod)	Teplota sušení (°C)
2NaV60/24/200	2	60	24	200
3NaV60/24/200	3	60	24	200

Graf 7 srovnává vliv koncentrace NaCl roztoku na množství vyměněných iontů ve struktuře vermikulitu. Jak lze vidět, 3 molární roztok způsobí výrazné snížení píků v oblasti $7^\circ - 8,5^\circ$ 2θ . Zůstane zde jenom intenzivní pík kolem $8,8^\circ$. Vypadá to, jako by ve struktuře zůstaly převážně jenom ionty NH_4^+ a K^+ , kterým odpovídá tato mezivrstevná vzdálenost. Jak bude zřejmé dále, není to konečná fáze výměny iontů.



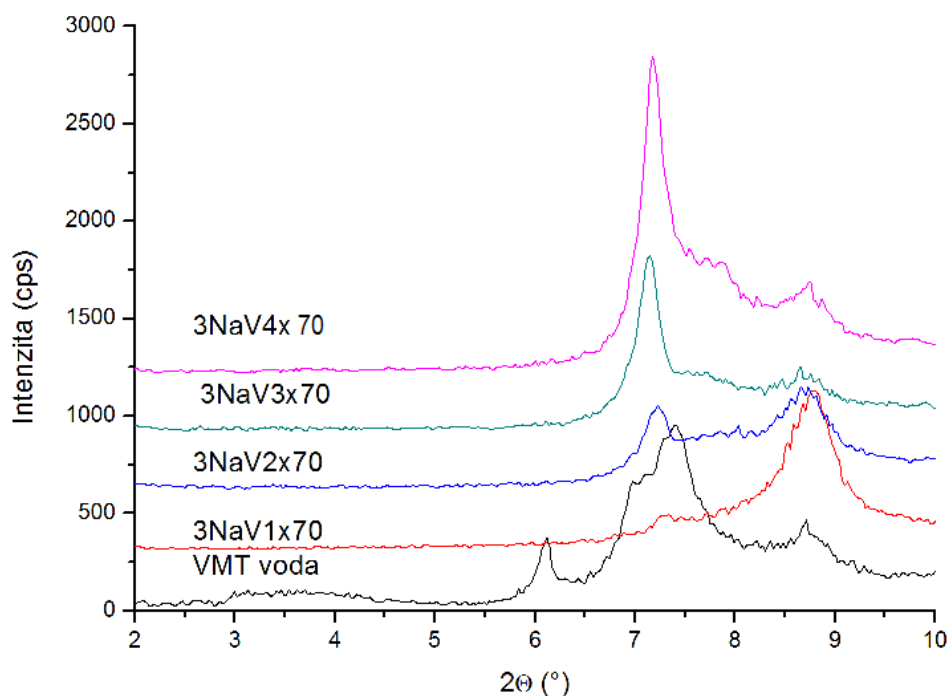
Graf 6: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé teplotě sušení

Tabulka 4: Příprava Na^+ formy vermikulitu v závislosti na opakovaném míchání

Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání ($^{\circ}\text{C}$)	Doba míchání (hod)	Počet opakování doby míchání	Teplota sušení ($^{\circ}\text{C}$)
3NaV1x70	3	70	18	1x	200
3NaV2x70	3	70	18	2x	200
3NaV3x70	3	70	18	3x	200
3NaV4x70	3	70	24	4x	200

V práci byla sledována závislost délky míchání vzorku na množství vyměněných Na^+ iontů. Zjistili jsme, že délka modifikace větší než 24 hodin při použití jednoho roztoku nehraje významnou roli v množství vyměněných iontů. Významnou roli v množství vyměněných iontů má však opakované míchání v novém roztoku. Vermikulit byl v tomto případě opakovaně vystaven 3M roztoku NaCl po dobu 24 hodin. Na grafu 8 můžeme tento vývoj vidět. Jak již bylo zmíněno výše, jednodenní reakce v 3 molárním roztoku způsobila snížení píků v oblasti od 7° do 8° a nárůst píku v oblasti $8,8^{\circ}$ 2theta. Opakování reakce

v novém roztoku ale velikost tohoto píku sníží a naopak začne růst pík v okolí $7,2^\circ$. Tato změna je způsobena výměnou iontů K^+ a NH_4^+ za ionty sodné. U třetího a čtvrtého opakování již vidíme, že pík v oblasti $8,8^\circ$ zůstává přibližně stejný, jen se zvýšila jejich intenzita v případě 4 krát měněného roztoku NaCl. Značí to, že se již nedaří zbylé ionty vyměnit za sodné. Může to být způsobeno různou velikostí částic vermikulitu, které jsou v rozsahu $25\text{--}40\ \mu\text{m}$. Výsledným produktem po vysušení je prášek světle hnědé barvy.



Graf 8: RTG Na-vermikulitu připraveného opakovaným mícháním

6.1.2 Příprava HCl formy vermikulitu

Dalším postupem úpravy vermikulitu bylo míchání v prostředí kyseliny. V tomto případě nebyla cílem výměna iontů mezi vrstvami vermikulitu, ale vrstvy od sebe natolik oddálit, že dojde k delaminaci vrstev. Díky tomu lze pak snadněji připravený HCl-vermikulit organicky modifikovat. V literatuře se nejčastěji uvádí postup míchání vermikulitu s 1M roztokem HCl při laboratorní teplotě [41].

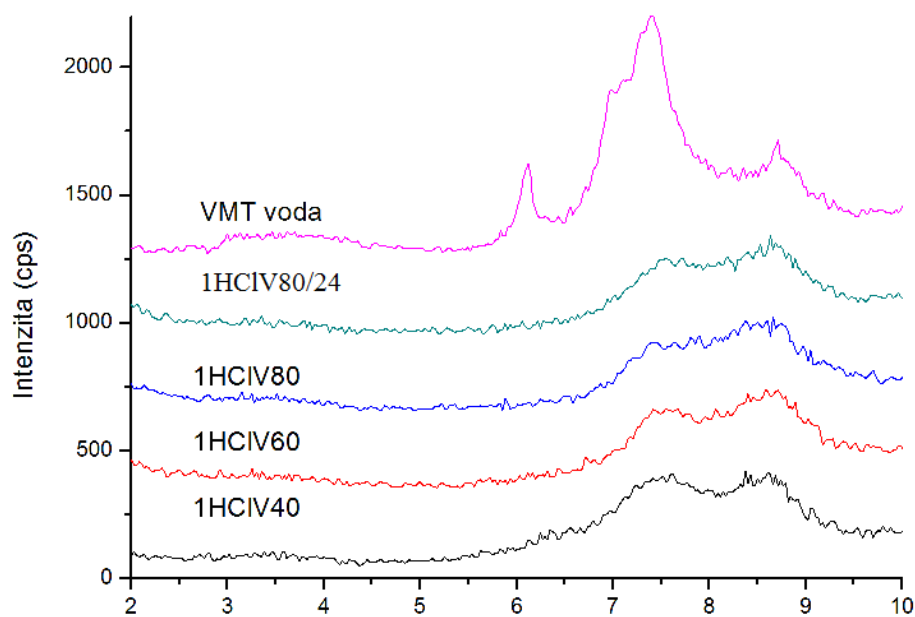
V diplomové práci jsme ověřili, zda bude mít vliv na vlastnosti připraveného HClvermikulitu změna doby míchání nebo koncentrace výchozího roztoku kyseliny. Označení jednotlivých vzorků a podmínky jejich přípravy jsou uvedeny v tabulce 5 a 6.

Pro přípravu HCl-vermikulitu bylo postupováno obdobně jako u Na-vermikulitu. K 300 ml 1M nebo 2M roztoku HCl bylo přidáno 10 g vermikulitu o velikosti částic 25 – 40 μm . Tato směs byla míchána po různou dobu při různých teplotách. Po uplynutí času se roztok odstředil pomocí centrifugy (3000 ot/min; 2,5 min). Následně se vermikulit rozmíchal v destilované vodě, a odstředování se provádělo několikrát, do dosažení hodnoty pH 7 roztoku. Po té byla směs sušena při 80 či 200 $^{\circ}\text{C}$.

Tabulka 5: Příprava HCl-vermikulitu v závislosti na teplotě

Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání ($^{\circ}\text{C}$)	Doba míchání (hod)	Teplota sušení ($^{\circ}\text{C}$)
1HCIV40	1	40	5	80
1HCIV60	1	60	5	80
1HCIV80	1	80	5	80
1HCIV80/24	1	80	24	80

Tabulka 5 shrnuje připravené vzorky vermikulitu modifikovaného 1M HCl. Rentgenové křivky jsou znázorněny v grafu 9. Vidíme vliv teploty na strukturu takto modifikovaného vzorku. Vliv teploty je zde není velký, ale v porovnání s neupraveným vermikulitem dochází k výrazným změnám. Pík značící přítomnost Mg^+ zmizí a výrazně se redukuje i další píky. Tato změna bude způsobena vznikem solí kovů přítomných v mezivrstvích, což může být potvrzeno kovovou barvou roztoku po odstředění a šedavého zbarvení vysušeného vzorku jílu. V grafu je také závislost modifikace na čase, což můžeme vidět pro materiály 1HCIV80 a 1HCIV80/24. V porovnání s předchozí metodou, zde délka úpravy nemá výraznější vliv na strukturu materiálu pro tuto koncentraci.

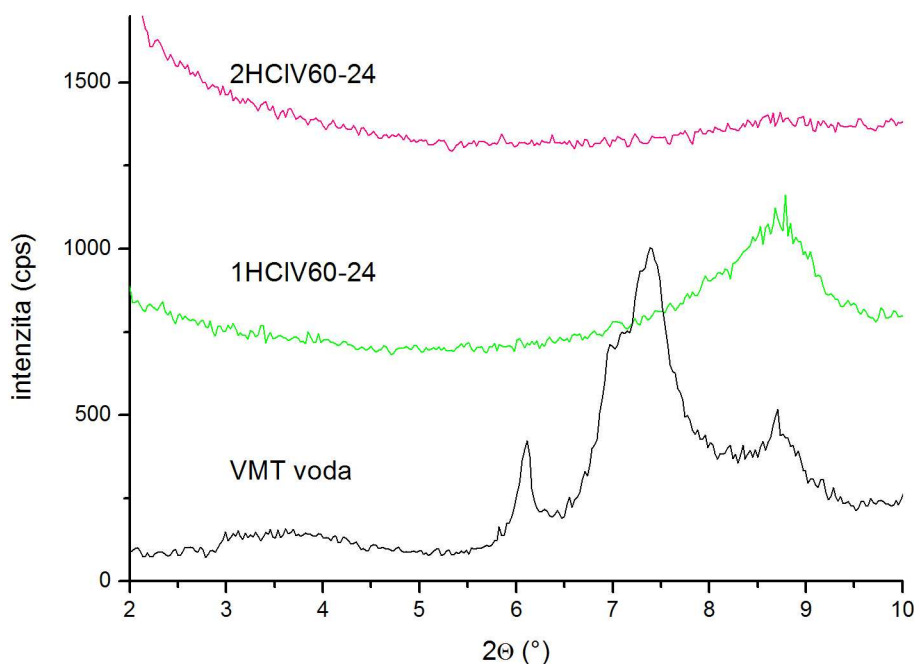


Graf 9: RTG HCl-vermikulitu připraveného při různé teplotě

Tabulka 6: Příprava HCl-vermikulitů v závislosti na molaritě výchozího roztoku

Značení vzorku	Molarita roztoku (mol/l)	Teplota míchání (°C)	Doba míchání (hod)	Teplota sušení (°C)
1HCIV60-24	1	23	24	200
2HCIV60-24	2	23	24	200

Z grafu 10 lze určit vliv molarity výchozího roztoku na strukturu HCl-vermikulitu. V případě 1M roztoku HCl je zde pík v oblasti 8,8°. V porovnání s 2M roztokem HCl je vidět, že v tomto případě zde není žádný pík, který by ukazoval na nějakou pravidelnou strukturu. Můžeme tedy předpokládat, že působením kyseliny došlo k delaminaci původního vermikulitu. Výsledný produkt byl jemný prášek šedé barvy.



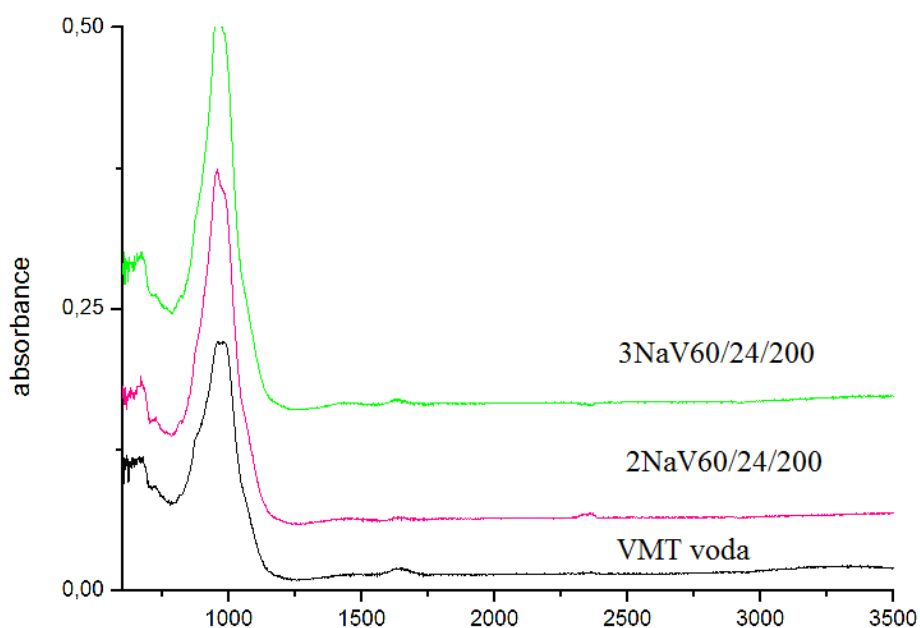
Graf 10: RTG HCl-vermikulitu o různé koncentraci HCl

FTIR spektroskopie

Prášky připravené pomocí předešlých dvou metod – úpravou pomocí NaCl a HCl byly ještě zkoumány infračervenou spektroskopií ke zjištění vlivu těchto úprav na chemickou strukturu vermikulitu. Touto metodou lze identifikovat jednotlivé vazby, kterým přísluší vždy určitá vlnová délka [42].

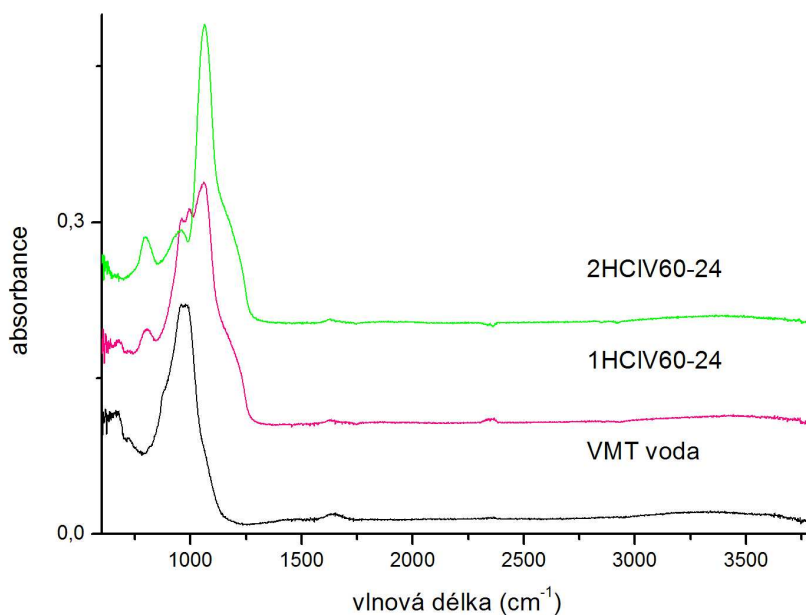
V grafu 11 je porovnán čistý vermikulit a vzorky Na-vermikulitu připravené při 60 °C po dobu 24 hodin lišící se v koncentraci výchozího roztoku a vzorek připravovaný několikerým vyměněním roztoku. Největší pík je vidět v oblasti vlnových délek okolo 1000 cm^{-1} tedy Si-O vazeb. U vermikulitu je znatelný pík ještě v oblasti 1700 cm^{-1} , což značí přítomnost molekul vody. U Na-vermikulitů je tento pík velice malý. Pík v oblasti 2300 cm^{-1} vypovídá zřejmě o vlivu pozadí CO_2 .

Přídavek Na^+ iontů v tomto případě pouze zvyšuje intenzitu píku a zmenšuje jeho šířku v okolí vlnové délky 1000 cm^{-1} , což může značit sjednocení struktury.



Graf 11: FTIR čistého vermikulitu a Na-vermikulitů připravených z různě koncentrovaného NaCl

V následujícím grafu 12 jsou porovnána IR spektra čistého vermikulitu s připravenými vzorky HCl-vermikulitů z různě koncentrovaného roztoku HCl. V oblasti vlnových délek 1000 cm^{-1} jsou u všech vzorků píky, tedy je zde přítomná pro jíly typická vazba Si-O. Jak ale můžeme vidět, poloha píku, se změnila k vyšším vlnovým délkám a u více molární kyseliny se pík výrazně zúžil. Tato změna polohy píku a jeho zúžení, může potvrzovat skutečnost zjištěnou pomocí RTG. A to delaminaci vrstev vermikulitu a zůstatku tetraedrických a oktaedrických sítí bez náboje.



Graf 12: FTIR čistého vermikulitu a HCl-vermikulitů připravených z různě koncentrovaného HCl

6.2 Příprava organicky modifikovaného plniva

Modifikace vrstevnatého jílového minerálu organickými látkami se provádí nejčastěji iontovou výměnou anorganických kationtů obsažených v mezivrstevní za organické kationty, povrchově aktivní látky, např. kvartérní amoniové, fosfoniové nebo pyridinové soli s různě dlouhými alkylovými řetězci. Z hydrofilního jílového minerálu vzniká hydrofobní – organofilní materiál schopný interakcí s neutrálními organickými látkami. Organicky modifikované jílové minerály vykazují relativně velkou chemickou a mechanickou stabilitu, jejich nezanedbatelnou výhodou je, že to jsou ekologicky nezávadné materiály a jsou připraveny z běžně dostupných surovin. S rostoucím obsahem organických kationtů lze jednoznačně pozorovat zvyšování vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami tvořícími částici. V případě nejvyšších obsahů organické fáze v mezivrstevní docházelo k částečnému rozpadu částice, tzv. delaminaci. Hodnoty vzdáleností vrstev d_{001} se mění v závislosti na typu a velikosti kationtu obsaženého v mezivrstevní. Organické kationty hodnotu d_{001} zvyšují [43].

Ze vzorků testovaných pomocí RTG a FTIR byly následně vybrány dva typy upraveného plniva pro další úpravu organickými kationty. Ze sodného typu vermikulitu to byl vzorek

připravený po dobu 24 hodin v 3 molárním roztoku NaCl, který se 4 x měnil za nový a sušení probíhalo při 200 °C.

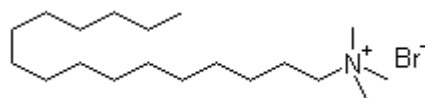
Vermikulit modifikovaný HCl byl vybrán následující: vermikulit rozmíchán ve 2 molárním roztoku HCl po dobu 24 hodin a sušený při teplotě 200 °C.

6.2.1 Použité organické modifikátory

K interkalaci Na-vermikulitu a HCl-vermikulitu byly využity organické sloučeniny cetyltrimethylamonium bromid a anhydrid kyseliny maleinové.

Cetyltrimethylamonium bromid (CTAB)

Tuto organickou sloučeninu řadíme do skupiny kvartérních amoniových solí. Základní strukturu tvoří kladně nabitý iont NR_4^+ . CTAB má antiseptické účinky. Díky své povrchové aktivitě je využíván při syntéze některých nanočástic pro zamezení jejich agregace.



Obrázek 11: Strukturní vzorec CTAB

CAS 57-09-0

Molární hmotnost: 364.45 g/mol

Teplota varu: 237–243 °C

Malein anhydrid (MA)

Kyselina maleinová je jedním ze zástupců karboxylových kyselin, tedy obsahuje reaktivní karboxylovou skupinu $-\text{COOH}$. Její anhydrid je toxický.



Obrázek 12: Strukturní vzorec MA

CAS: 108-31-6

Teplota tání 52,8 °C

Teplota varu 202 °C

Hustota 1,48 g/cm³

6.2.2 Modifikace Na-vermikulitu pomocí CTAB

Předem upravený vermikulit pomocí chloridu sodného – vzorek značen 3NaV4x24 byl dále modifikován kvartérní amoniovou solí CTAB dvěma postupy, které se lišily v době míchání směsi a v reakčních poměrech:

Vermikulit byl smíchán s CTAB ve třech poměrech, 1 : 0,5; 1 : 0,75 a 1 : 1. Tato směs (1,5 – 2 g) byla rozmíchána ve 30 ml destilované vody. Roztok byl zahříván na 70 °C po dobu 5 hodin v prvním případě a po dobu 24 hodin ve druhém případě. Následně byl roztok odstředěn při 3000 ot/min po dobu 2,5 minuty a promýván destilovanou vodou. Odstředování bylo prováděno několikrát, do té doby, než se pomocí AgNO_3 prokázala nepřítomnost Br^- iontů. Výsledné produkty se sušily 24 hodin při 100 °C.

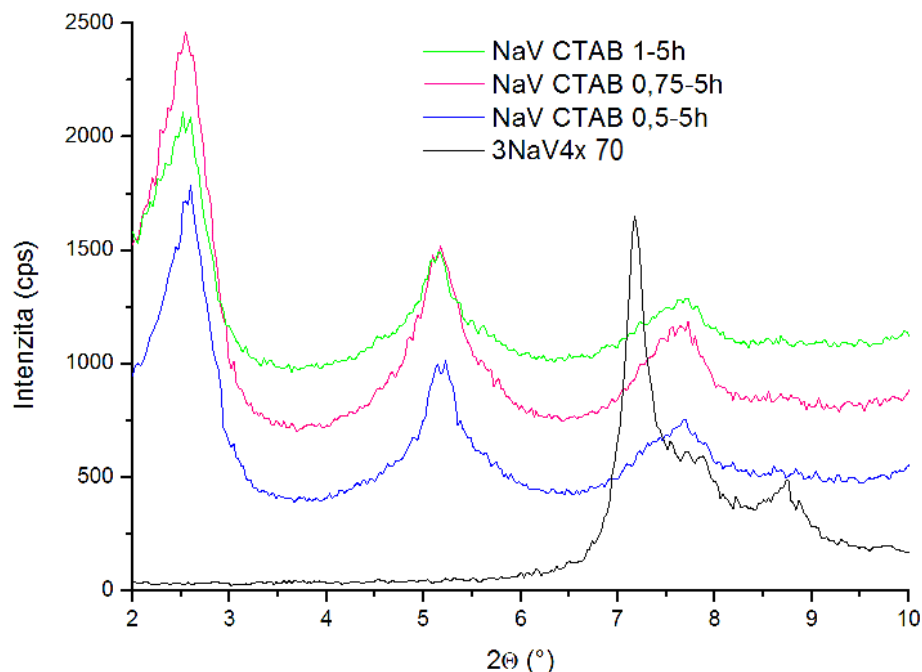
Tabulka 7: Shrnutí modifikace Na-vermikulitu CTAB

Označení vzorku	Teplota míchání [°C]	Doba míchání [hod]	Teplota sušení [°C]
NaV CTAB 0,5-5h	70	5	100
NaV CTAB 0,75-5h	70	5	100
NaV CTAB 1-5h	70	5	100
NaV CTAB 0,5-24h	70	24	100
NaV CTAB 0,75-24h	70	24	100
NaV CTAB 1-24h	70	24	100

Úprava vermikulitu pomocí organických činidel se provádí z důvodu zvýšení mezivrstevné vzdálenosti jílu a jeho vyšší interakci s polymerní maticí. Na grafech 13 a 14 je porovnán výchozí Na-vermikulit a Na-vermikulit modifikovaný CTAB po dobu 5, respektive 24 hodin.

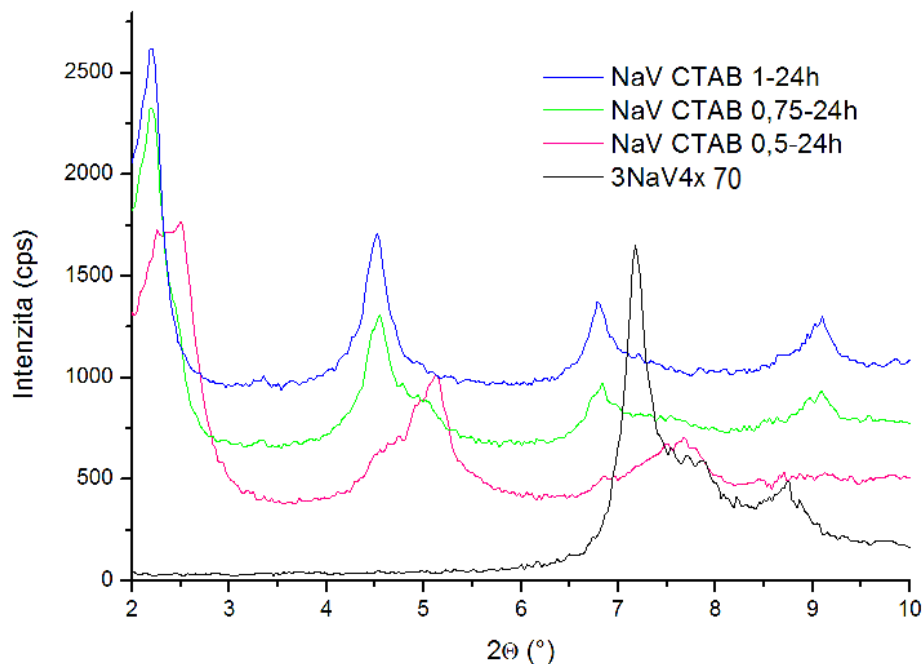
Na prvním grafu je vidět, že už po 5 hodinách dochází k výraznému nárůstu mezivrstevné vzdálenosti. Z velikosti mezivrsteví 1,2 nm se zvýší na 3,45 nm, což je výrazný posun. Ovšem u organicky modifikovaných křivek se ještě objevily další 2 píky ve vzdálenosti 1,7 a 1,1 nm. Jak lze vidět na sodném typu vermikulitu, tak jeho křivka se taky skládá ze třech píků, ve vzdálenosti 1,2; 1,1 a 1,0 nm. Předpokládáme tedy, že druhý a třetí pík u

organicky modifikovaného vermikulitu jsou interkalací zvýšené mezivrstevné vzdálenosti, které neobsahovaly sodný iont.



Graf 13: RTG čistého Na-vermikulitu a Na-vermikulitů upravovaných CTAB po dobu 5 hodin

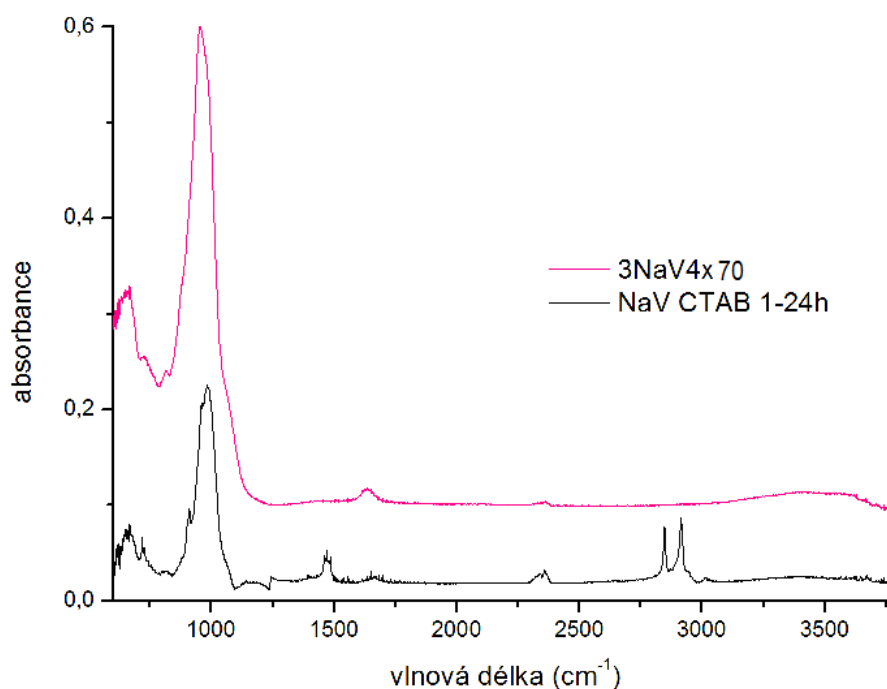
V grafu 14 je porovnána struktura Na-vermikulitu s organicky modifikovanými Na-vermikulity pomocí CTAB po dobu 24 hodin. Přítomnost organického modifikátoru dokazuje posun pík směrem k nižším úhlům. Zde je posun ještě výraznější než v předešlém případě a to zvláště pro koncentrace 0,75 a 1 ku 1. První pík značí velikost mezivrsteví 3,99 nm, druhý 1,95 nm a třetí 1,29 nm. Z daných výsledků vyplývá, že došlo k interkalaci připraveného vermikulitu a tím k výraznému oddálení jednotlivých vrstev plniva.



*Graf 14: RTG čistého Na-vermikulitu a Na-vermikulitů
upravovaných CTAB po dobu 24 hodin*

Daný vzorek se také podrobil zkoumání pomocí FTIR. Na grafu 15 je porovnání interkalovaného vermikulitu s vermikulitem sodným.

Zde je zřejmé, že oproti sodnému vermikulitu obsahuje interkalovaný vermikulit navíc další vazby – interkalovanou, organickou látku. Oba vzorky obsahují Si-O vazby, která je v oblasti vlnové délky 1000 cm^{-1} tento pík je ale značně nižší než původní, což značí změny ve struktuře. Interkalované plnivo obsahuje navíc absorpční pásy v oblastech 1500 cm^{-1} (vazba C-N) a 3000 cm^{-1} (odpovídá vazbě C-H), což potvrzuje přítomnost organického modifikátoru.



Graf 15: FTIR výchozí Na-vermikulitu a Na-vermikulitu organicky modifikovaného

6.2.3 Modifikace HCl-vermikulitu pomocí MA

Předem upravený vermikulit vodným roztokem – 2HCIV60-24 byl dále modifikován systémem kyselina octová (AA) - maleinanhdyrid (MA) v tomto poměru [41]:

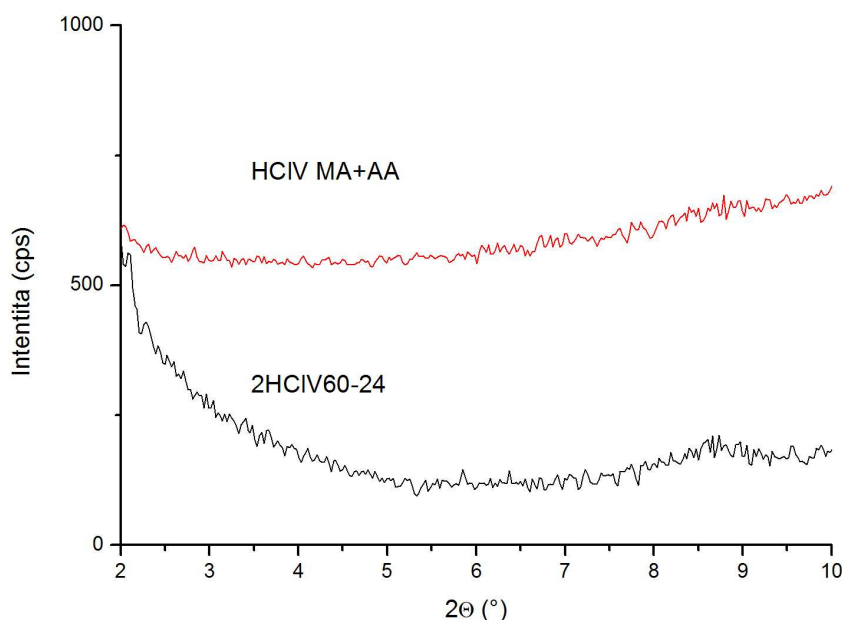
5 g vermikulitu : 5 g maleinanhdyridu : 20 g kyseliny octové

Směs HCl-vermikulitu, maleinanhdyridu a kyseliny octové byla míchána za laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Po této době byla směs ohřáta na 80 °C tak dlouho, dokud se neodpařila přebytečná kyselina octová. Vzorek byl poté pomlet a podroben dalším zkouškám.

Tabulka 8: Modifikace HCl-vermikulitu MA+AA

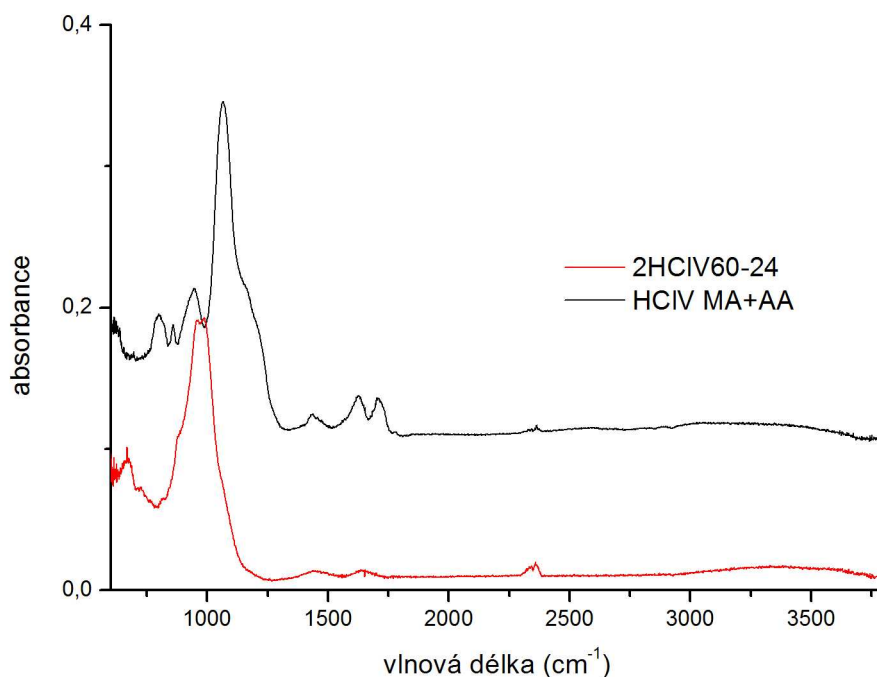
Označení vzorku	Teplota míchání [°C]	Doba míchání [hod]	Teplota sušení [°C]
HCIV MA+AA	23	24	80

Z rentgenové analýzy výchozího HCl-vermikulitu a HCl-vermikulitu modifikovaného maleinanhydridem (graf 16) vidíme, že se struktura mírně změnila. Vermikulit upravený jenom HCl má náznak píku v nízkých úhlech, ale organicky upravený takovýto náznak už nemá. To je důkazem, že došlo k úplné delaminaci vrstev vermikulitu.



Graf 16: RTG čistého HCl-vermikulitu a HCl-vermikulit upraveného MA+AA

Stejně vzorky byly opět porovnány i metodou FTIR pro identifikaci jednotlivých vazeb ve struktuře. Je zde typická vazba Si-O v oblasti 1000 cm^{-1} u obou vzorků, ale u modifikovaného HCl-vermikulitu jsou navíc vazby v oblasti 1700 cm^{-1} což odpovídá přítomnosti organického modifikátoru maleinanhydridu.



Graf 17: FTIR výchozího HCl-vermikulitu a HCl-vermikulitu modifikovaného MA AA

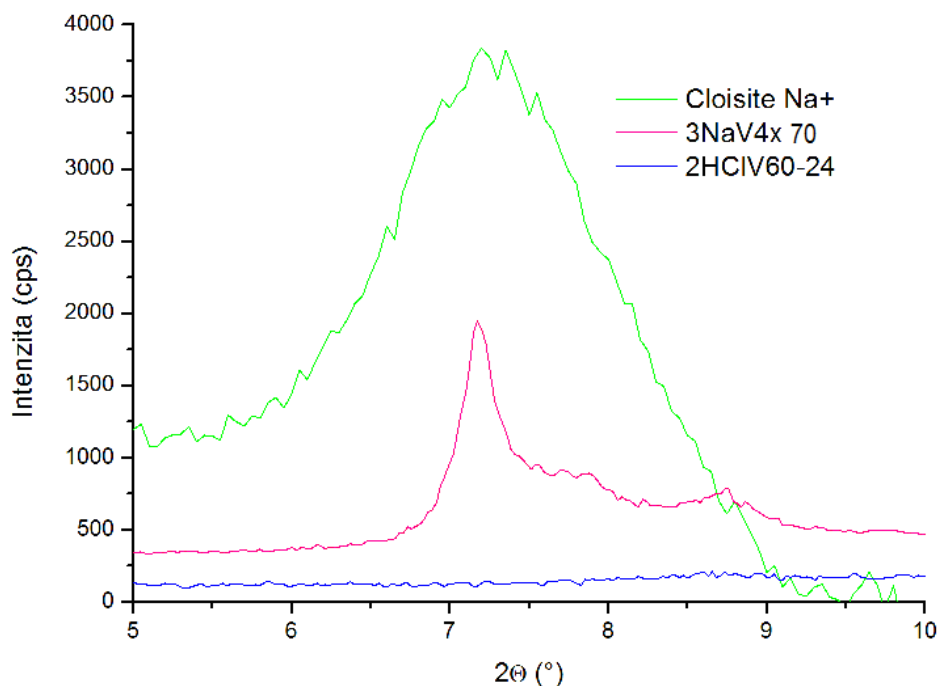
6.2.4 Porovnání organovermikulitů s komerčními plnivy

Pro srovnání mezivrstevné vzdálenosti vrstev a následně i vlastností připravených plniv na bázi vermikulitu byly použity komerční plniva na bázi montmorillonitu od firmy Southern Clay Product, Inc. s definovanými vlastnostmi a komerčním využitím.

Cloisite Na⁺

- je přírodní minerální nanoplivo na bázi montmorillonitu
- používá se jako plnivo do plastů pro zlepšení mechanických a bariérových vlastností
- dle rentgenové difrakce: $d_{001} = 1,17$ nm [44]

Nemodifikovaný Na-vermikulit a HCl-vermikulit byly srovnány metodami RTG a FTIR s komerčním Cloisitem Na⁺. Rentgenová analýza potvrdila, že výměna iontů Mg²⁺ výchozího čistého vermikulitu na Na⁺ ionty proběhla, což dokazuje pík v oblasti okolo 7,5° 2 θ . Ten je viditelný i u Cloisitu Na⁺, který obsahuje jenom Na⁺ ionty. Velikost píku Cloisitu Na⁺ v grafu 18 je odlišná z důvodu měření při jiné intenzitě ozařování.



Graf 18: RTG nemodifikovaných vermikulitů a komerčního plniva

Cloisite 20A

- je připravován komerčně a to na bázi montmorillonitu modifikovaného kvartérní amoniovou solí
- používá se jako plnivo do plastů pro zlepšení fyzikální vlastností, je to retardér hoření
- dle rentgenové difrakce: $d_{001} = 2,42 \text{ nm}$ [45]

Tabulka 9: Shrnutí vlastností Cloisitu 20A

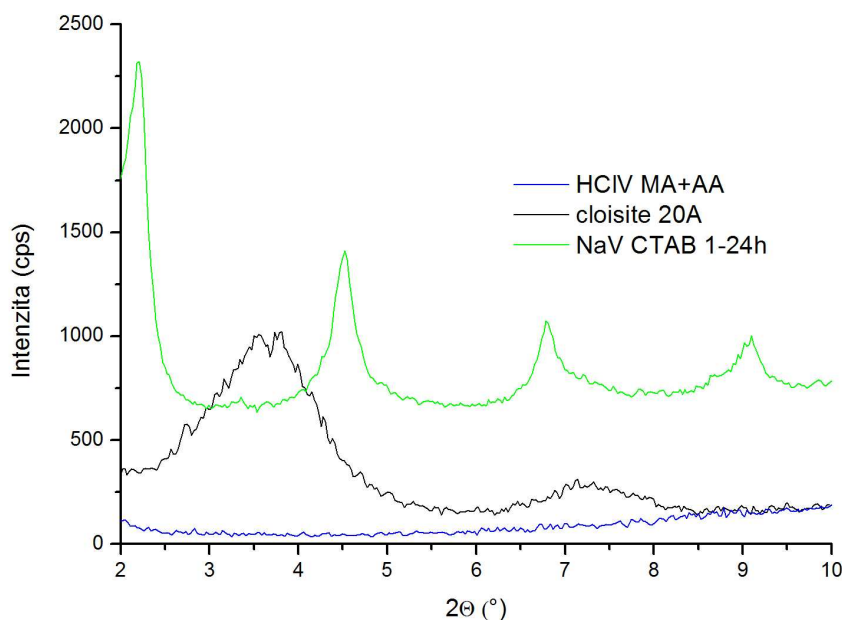
Typické vlastnosti	Organický modifikátor	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost	Hmotnostní ztráty žháním
Cloisite® 20A	2M2HT *	95 meq/100g clay **	< 2%	38%

* - kvartérní amoniová sůl, dimetyl dehydrogenovaný tuk

** - miliekvivalent na 100 g nemodifikovaného jílu

Připravené modifikované vermikulity byly srovnány s modifikovaným komerčním plnivem Cloisite 20A metodami RTG a FTIR. RTG spektrum komerčního plniva Cloisite 20A se od

připravených modifikovaných vermikulitů liší ve vzdálenosti vrstev. Jak vidíme, mezivrstevná vzdálenost Cloisitu 20A je 2,42 nm a námi připravené plnivo má největší vzdálenost vrstev 3,99 nm.



Graf 19: RTG modifikovaných organovermikulitů s komerčními plnivy

6.2.5 Hodnocení organovermikulitu metodou TGA

Metoda je blíže popsána v kapitole 5.3. Měřením termogravimetrických křivek plniva jsme zjišťovali obsah vody a organického modifikátoru obsaženého ve struktuře plniva. Měření bylo prováděno na přístroji TA TGA Q500 od firmy TA Instruments (USA).

Podmínky provádění zkoušky:

Rychlost – 20 °C/min

Rozsah – 25 – 400 °C (u vzorku Cloisite 20A 25-600 °C)

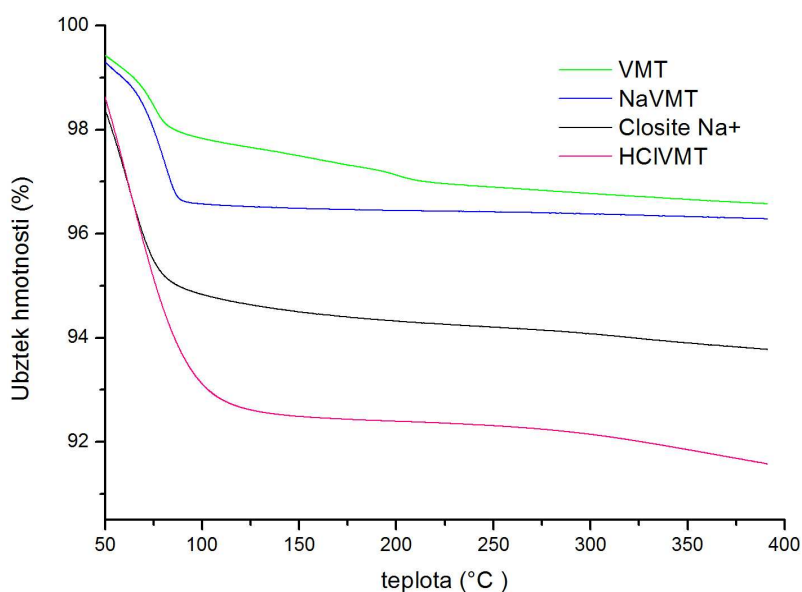
Unášecí plyn – dusík, rychlost unášení 40 ml/min

Tabulka 10: Shrnutí hodnot naměřených TGA

vzorek	Počáteční hmotnost vzorku (g)	Konečná hmotnost vzorku (g)	Úbytek hmotnosti (%)	Obsah vody (%)	Obsah modifikátoru (%)
Closite Na ⁺	8,254	7,738	6,3	6,3	-
Closite 20A	8,529	5,970	30,0	6,3*	23,7
VMT	8,413	8,131	3,4	3,4	
NaVMT	8,493	8,179	3,7	3,7	
NaVMT CTAB	8,401	4,789	43,0	3,7*	39,3
HCl VMT	8,934	8,175	8,5	8,5	
HCIVMT MAAA	8,541	6,662	22,0	8,5*	13,5

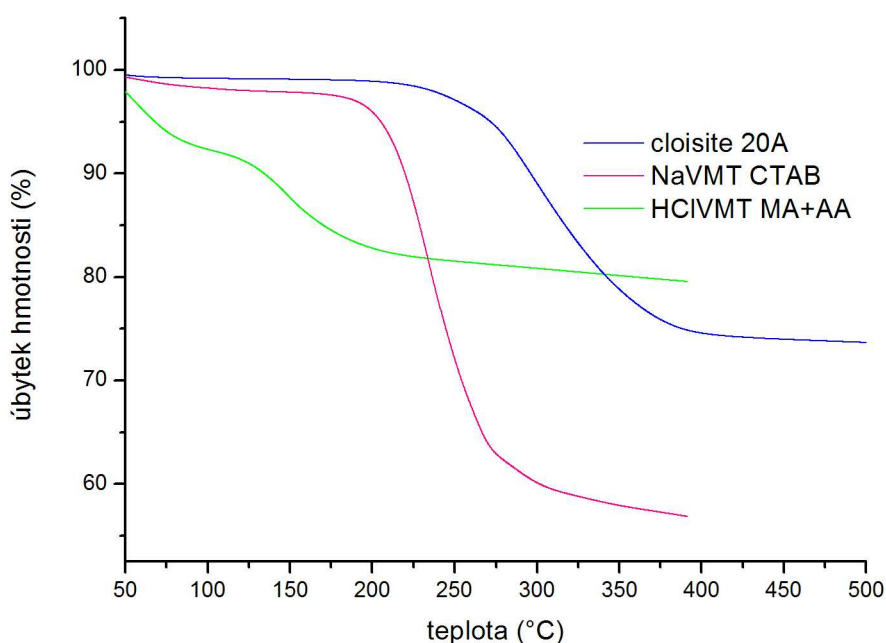
*Hodnoty obsahu vody jsou srovnávány s příslušným nemodifikovaným plnivem

Na grafu 20 vidíme TGA křivku pro nemodifikovaná plniva. Z těchto typů plniv se v průběhu ohřívání odpařují jenom molekuly vody obsažené ve struktuře. Voda se odpařuje v rozmezí teplot 50 až 100 °C. Největší obsah vody, jak můžeme vyčíst v tabulce 10, má plnivo HCIVMT, které obsahuje 8,5 % vázané vody. Naopak nejméně vody obsahuje vermikulit bez úpravy.



Graf 20: Vyhodnocení úbytku hmotnosti nemodifikovaných plniv metodou TGA

Na dalším grafu (graf 21) jsou TGA křivky modifikovaných plniv vermikulitu s CTAB a s maleinanhydridem a dále pro srovnání křivka komerčního plniva Cloisite 20A. Jak můžeme vidět, plnivo HCIV MA+AA je nejméně teplotně stabilní. S rostoucí teplotou se začne odpařovat obsažená voda, jelikož počáteční tvar křivky je podobný čistému HCIVMT. Při teplotě 250 °C se z plniva začne uvolňovat i MA. Celkové množství organického modifikátoru v tomto plnivu je 13,5 %. Vermikulit modifikovaný CTAB obsahuje velké množství organického modifikátoru, který se začal odpařovat při 200 °C, obsah organického části v tomto případě je 39,3 %. Podobné výsledky má při zahřívání i komerční Cloisite 20A. Organický modifikátor se u něj začal odpařovat při 250 °C. Můžeme tedy říci, že tento modifikátor je více tepelně stabilní, v porovnání s námi připraveným plnivem. Je to hlavně z důvodu použitého interkalačního činidla. U plniva Cloisite 20A je obsah organické složky 23,7 %.



Graf 21: Vyhodnocení úbytku hmotnosti modifikovaných plniv metodou TGA

6.2.6 Stanovení obsahu organického modifikátoru metodou spalování

Touto metodou se stanoví skutečné množství plniva ve směsi, obsah vody nebo organické složky ve zkoumaném vzorku. Zkouška byla prováděna za účelem vyhodnotit obsah vody a organického činidla v připravených plnivech. Pomocí zjištěného množství organických látek můžeme následně vypočítat obsah plniva v polymerní směsi tak, aby tato směs vždy obsahovala 5 hm.% vermikulitu. Zkouška se provádí žíháním vzorku v muflové peci při 1000 °C po dobu 1 hodiny. Pro spalování se použil nemodifikovaný vermikulit a připravené modifikované formy vermikulitu.

Tabulka 11: Shrnutí hodnot zjištěných metodou spalování vzorků

vzorek	Počáteční hmotnost vzorku (g)	Konečná hmotnost vzorku (g)	Úbytek hmotnosti (%)	Obsah vody (%)	Obsah modifikátoru (%)
VMT	0,1072	0,0985	8,1	8,1	-
Na VMT	0,098	0,0927	6,3	6,3	-
NaVMT CTAB	0,0919	0,0483	47,4	6,3*	41,1
HCl VMT	0,0964	0,0876	9,1	9,1	-
HCl VMT MAAA	0,0873	0,0663	24,1	24,1*	15

* Hodnoty obsahu vody jsou srovnávány s příslušným nemodifikovaným plnivem

Spalováním vzorku se určil obsah vody v čistém vermikulitu na 8,12 %. U HCl-vermikulitu je obsah vody ještě vyšší a to 9,1 %. Díky těmto údajům byl stanoven obsah organického modifikátoru maleinanhydridu s kyselinou octovou v HCl-vermikulitu na 15 %. U Na-vermikulitu je obsah vody nižší než u čistého vermikulitu a to 6,3 %. Obsah organického modifikátoru CTAB v Na-vermikulitu byl stanoven na 41 %. Výsledky jsou srovnatelné s metodou TGA.

7 PŘÍPRAVA SMĚSI POLYMER- PLNIVO

Vybrané vzorky plniv – modifikované i neupravené byly smíchány s polymerní matricí Surlyn[®] 9020. Surlyn[®] je obchodní značka registrovaná firmou DuPont. Patří do skupiny ionomerních pryskyřic. Surlyn[®] 9020 je blokový kopolymer etylenu a metakrylové kyseliny. Karboxylové skupiny kyseliny jsou neutralizovány oxidem zinečnatým. Díky němu je Surlyn transparentní, elastický a termoplastický. Připravuje se radikálovou kopolymerací kyseliny metakrylové a etylenu za vysokého tlaku. Poté se kopolymer neutralizuje ionty kovů. Lze jej zpracovat vytlačováním, vstřikováním i lisováním a to v rozmezí teplot 185 °C – 285 °C [46, 47].

Vlastnosti polymeru Surlyn 9020

Hustota 0,96 g.cm⁻³ (ISO 1183)

Index toku 1 g/10 min (ISO 1133)

Bod tání 85 ° C (ISO 3146)

Bod tuhnutí 64 ° C (ASTM D3418)

Bod měknutí 57 ° C (ISO 306)

Plniva vybraná pro přípravu kompozitů byly čistý vermikulit, sodný typ vermikulitu, Na-vermikulit modifikovaný CTAB v poměru 1:1 po dobu 24 hodin (v dřívější kapitole značen NaV CTAB 1-24h), HCl vermikulit a HCl vermikulit byl modifikován MA+AA v poměru 1:1:4 (HCIV : MA : AA). Pro srovnání výsledků námi připravených plniv s komerčně dostupnými byly ještě použity plniva Cloisite Na⁺ Cloisite 20A.

Zpracování polymeru s plnivem bylo prováděno na laboratorním dvouválci Collin. Zpracovatelské podmínky byly následující:

- Doba míchání byla 10 minut,
- Teplota míchání 125 °C,
- Množství plniva ve směsi bylo spočítáno tak, aby vždy obsahovala 5 % čistého vermikulitu nebo montmorillonitu (v případě Cloisitů), viz. Kapitola 6.2.5 a 6.2.6.

V tabulce 12 je složení směsí polymerů s plnivem a označení směsí používaných v práci dále.

Z vyválnovaných směsí polymeru s plnivem se lisováním připravily destičky o tloušťce 2 mm pro tahovou zkoušku.

Podmínky lisování jsou následující:

- Teplota 205 °C,
- Předehřev 2 minuty,
- Lisování 3 minuty,
- Chlazení ve vodou chlazeném lisu 4 minuty.

Tabulka 12: Pojmenování směsí polymeru s plnivem, s určením množství plniva

Značení vzorku	Použité plnivo	Hmotnost plniva (%)
SCINa+	Cloisit Na ⁺	5
SCI20A	Cloisit 20A	5,25
SVMT	čistý vermikulit	5
SNaVMT	Na-vermikulit	5
S o-NaVMT	Na-vermikulit modifikovaný CTAB	8
SHCIVMT	HCl-vermikulit	5
S o-HCIVMT	HCl-vermikulit modifikovaný MA+AA	9

7.1 Hodnocení vlastností nanokompozitu

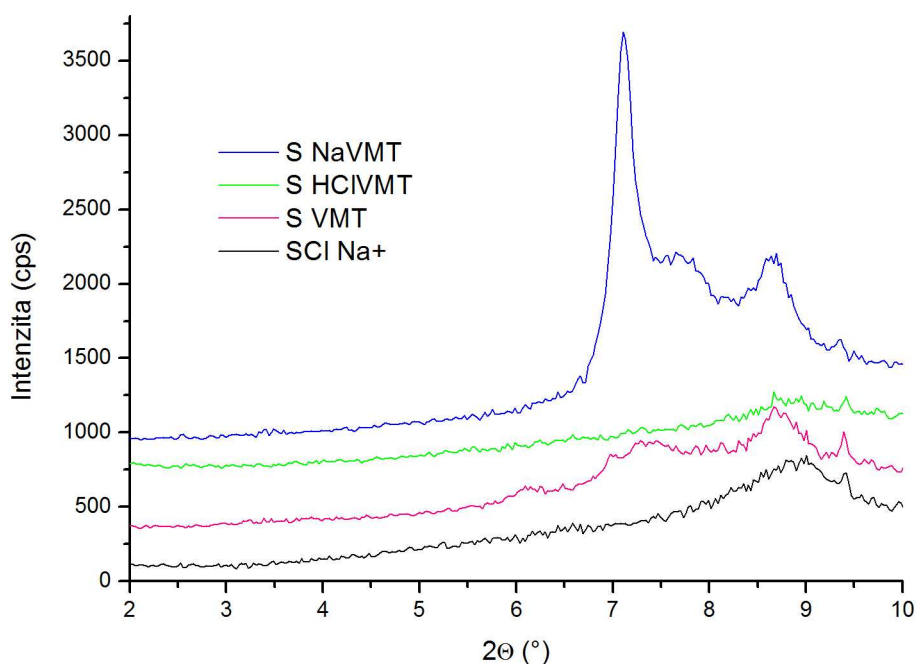
Pro hodnocení nanokompozitů byly využity RTG, optická mikroskopie, tahové zkoušky a zkouška plynopropustnosti.

7.1.1 RTG nanokompozitů

Metoda je blíže popsána v kapitole 5.1

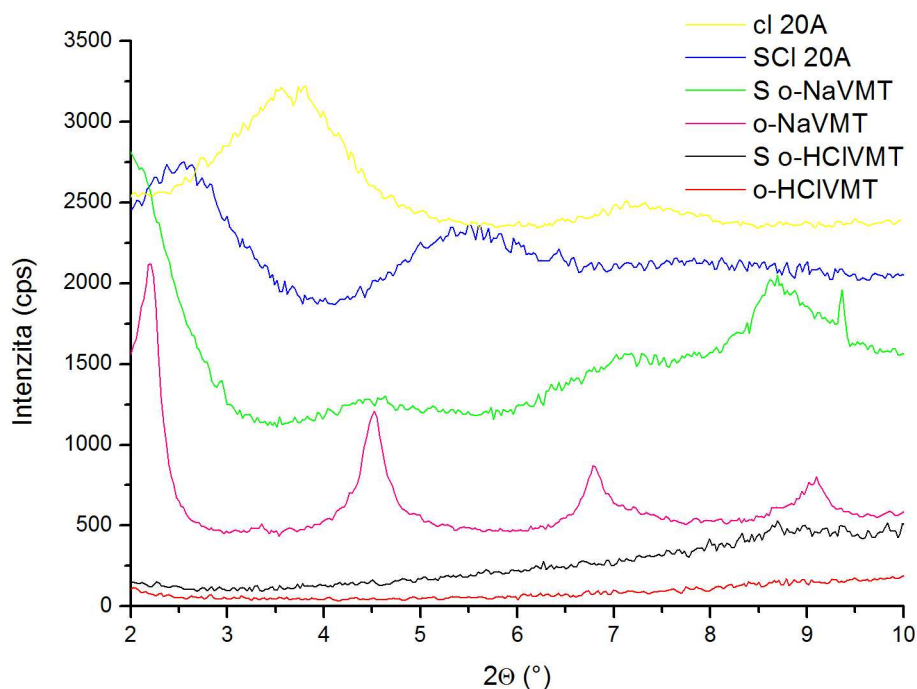
U připravených vzorků se opět zkoumal rentgen, z důvodu zjištění co se děje s plnivem po zamíchání do polymeru. V následujícím grafu jsou porovnána RTG spektra kompozitů

s nemodifikovanými plnivý. U polymerů plněných vermikulitem nedošlo k žádnému posuvu píků. Což znamená že mezivrstevná vzdálenost u těchto plniv zůstala stejná. U plniva Cloisite Na⁺ ale mezivrstevná vzdálenost poklesla z původní hodnoty 1,2 nm na hodnotu 0,99 nm.



Graf 22: RTG kompozitů s nemodifikovanými plnivý

Graf 23 znázorňuje polymerní kompozity smíchané s organicky upravenými plnivý. RTG těchto kompozitů jsou ještě navíc srovnány s RTG čistých plniv. Jak můžeme vidět, při zamíchání plniva do polymeru došlo ke zvýšení mezivrstevné vzdálenosti pro plniva oNaVMT a Cloisite 20A. U plniva oNaVMT se zde ale ještě utvořil pík v oblasti 8,5°, což značí, že ne všechno plnivo bylo dokonale interkalováno. Posuv píku u plniva Cloisite 20A je ovšem výrazný, z 2,4 nm na 3,5 nm. Pro plnivo upravené HCl nevidíme žádný pík, značící pravidelnou strukturu.



Graf 23: Porovnání kompozitu s komerčním plnivem a organicky modifikovaným plnivem s výchozím Na-vermikulitem

7.1.2 Optická mikroskopie

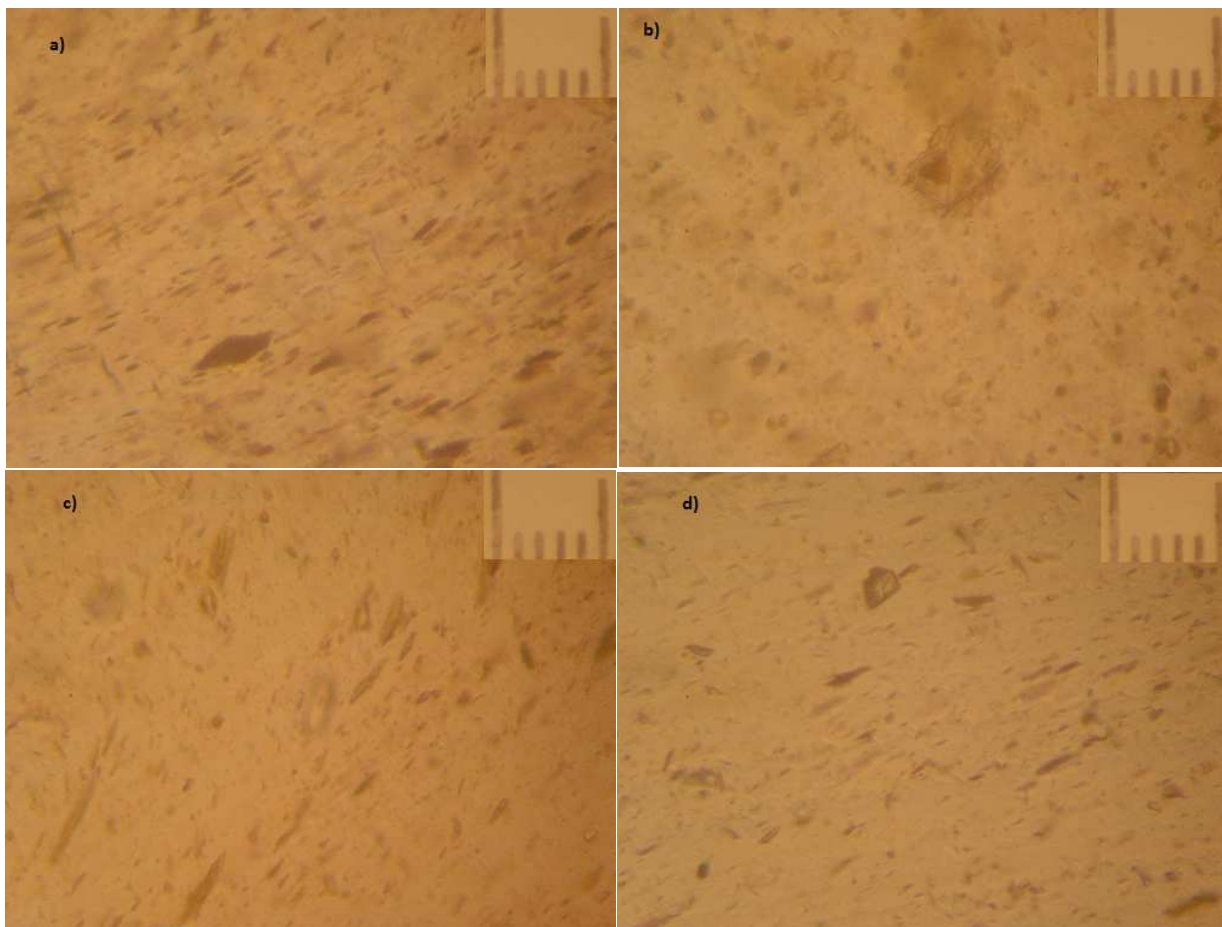
Optická mikroskopie je použitelná pro studium hrubě dispezních systémů, makro- i mikrodisperzních. Aby částice byly viditelné, musí být jejich index lomu dostatečně odlišný od indexu lomu prostředí. Pro využití mikroskopu je důležité nejen zvětšení, ale také jeho rozlišovací schopnost. Zvětšení určuje velikost obrazu, ale rozlišovací schopnost určuje množství rozlišitelných detailů. Rozlišovací schopnost mikroskopu je posuzována podle meze rozlišení, rovné nejmenší vzdálenosti d mezi dvěma body, při které ještě dostaneme jejich zřetelně odlišené obrazy. Podle vztahu, který odvodil Abbé, je při kolmém osvětlení preparátu tato vzdálenost:

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

Rozlišovací schopnost je tedy tím větší (tj. d tím menší), čím menší je vlnová délka použitého světla λ , čím větší je index lomu optického prostředí n a čím větší je úhel α , tj. odklon krajních paprsků, které ještě vstupují do objektivu, od optické osy. Světlo kratších

vlnových délek než je světlo ve viditelné oblasti, se většinou nedá použít, protože kratší vlnové délky jsou absorbovány sklem; pouze v mikroskopech s křemennou optikou a fotografickým přístrojem lze použít ultrafialových paprsků. Úhel α může být zvětšen zmenšením vzdálenosti mezi objektem a čočkou a zvětšením průměru čočky. Podstatně většího rozlišení je možno dosáhnout zvýšením indexu lomu prostředí (např. vyplněním prostoru mezi objektem a čočkou tzv. imerzním olejem, jehož index lomu je až o 50% větší než index lomu vzduchu). Při vhodné imerzi je minimální mez rozlišení pro bílé světlo asi 250 nm, pro ultrafialové světlo si 100 nm, což odpovídá horní mezi velikosti disperzních částic koloidních systémů. Optickým mikroskopem nerozlišíme částice menší než 400 nm. V mikroskopu nemůžeme vidět ani jednotlivé atomy nebo vazby mezi nimi, protože vzdálenost mezi uhlíky tj. délka vazby je 0,1-0,154 nm. Tloušťka lamely odpovídá asi 100 atomům uhlíku, to je přibližně 10 nm, je tedy zřejmé, že ani lamely nemůžeme pozorovat [48, 49].

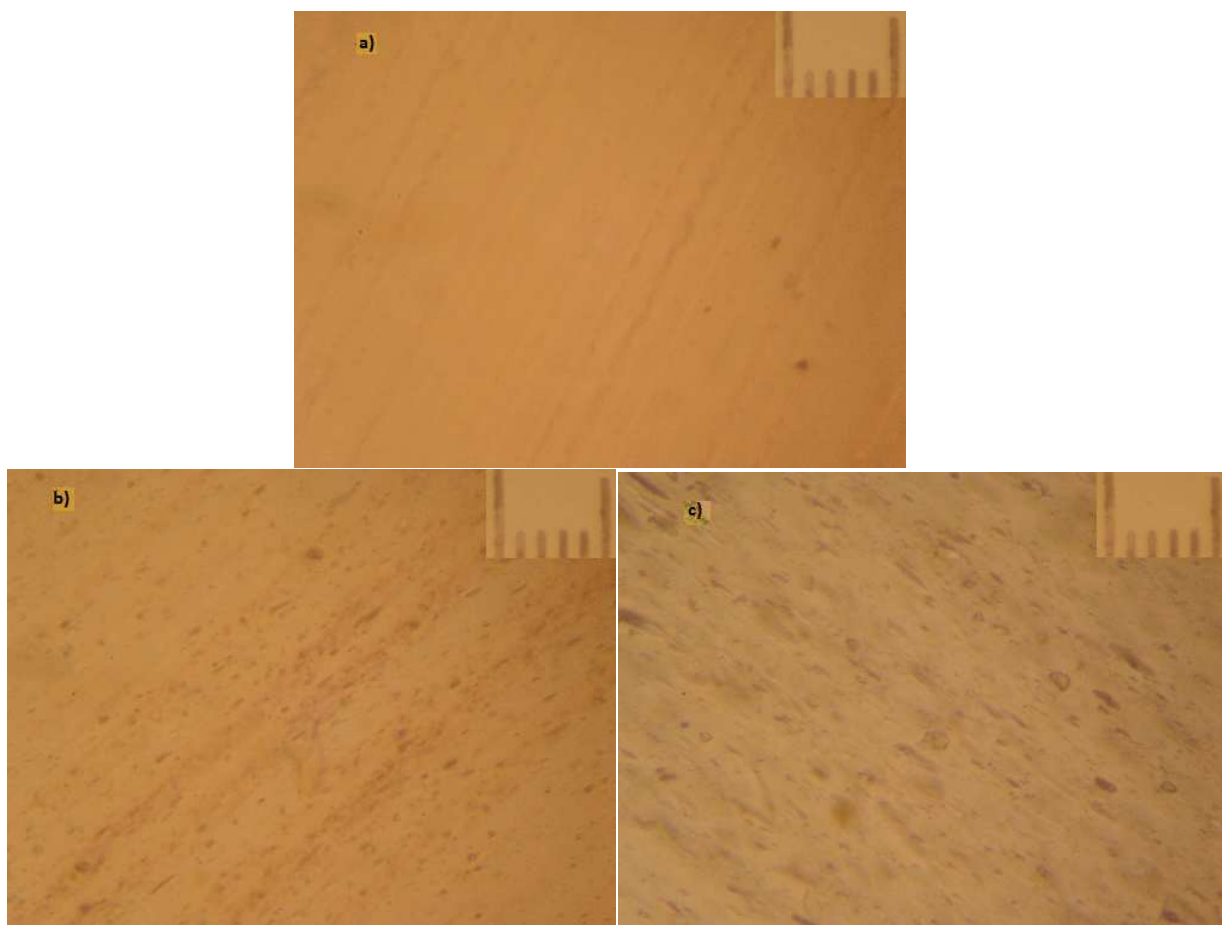
Jednotlivé vzorky připravených kompozitů byly zkoumány touto metodou. Cílem bylo zjistit rozmíchání plniva v polymerní matrici. Ze vzorků vylisovaných desek, byly pomocí mikrotomu uříznuty plátky o tloušťce 40-50 μm , zakápnuty olejem a zakryty krycím sklíčkem. Takto připravené vzorky byly následně sledovány a foceny optickým mikroskopem. Pro optickou mikroskopii bylo použito zvětšení 32x. Na fotoaparátu se nastavilo zvětšení 10x, vzorky jsou tedy snímány se zvětšením 320x. Jak je vidět na snímcích (Obrázek 13), nemodifikovaná plniva se nepodařilo homogenně rozmíchat v polymerní matrici Surlyn 9020. Plniva nemají dostatečnou adhezi k polymeru, proto se tvoří agregáty a to v celém objemu polymerní matrice. Na prvním snímku je komerční plnivo Closite Na^+ v polymerní matrici. Jsou zde částice o rozměrech průměrně 20 μm a vidíme zde i částice okolo 40 μm , těch je v matrici méně. Vidíme zde ale celé aglomeráty částic, tedy shluky jednotlivých částic a to na snímku v pravém dolním rohu. Na snímku b) je čistý vermikulit v polymerní matrici Surlyn 9020. Také zde není plnivo homogenně rozmícháno, jsou zde částice o rozměrech průměrně 13 μm , které tvoří aglomeráty. Na snímku c) je zobrazeno plnivo Na-vermikulit v polymerní matrici Surlyn 9020. Zde jsou částice tyčinkového tvaru s průměrnou délkou 25 μm . Vidíme ale také malé částice okolo 5 μm . Na posledním snímku d) je HCl-vermikulit. Plnivo je rozmícháno srovnatelně s Na-vermikulitem. Také zde jsou agregáty ve tvaru tyčinek, ale s průměrnou délkou okolo 18 μm .



Obrázek 13: Snímky připravených kompozitů

a) Cloisite, Na⁺, b) VMT, c) NaVMT, d) HCIVMT

Na následujících snímcích (obrázek 14) jsou modifikované plniva v polymerní matrici Surlyn 9020. Ve struktuře komerčního Cloisitu 20A nejsou vidět agregáty, plnivo jsou tedy homogenně rozmícháno. Na snímku b) je organovermikulit, konkrétně Na-vermikulit modifikovaný CTAB. Zde jsou vidět částice plniva v průměru okolo 0,3 μm . Netvoří se sice větší aglomeráty, ale plnivo není zcela rozmícháno v matrici. Na snímku c) je HCl-vermikulit modifikovaný maleinanhydridem v polymerní matrici. Plnivo není homogenně rozmícháno, což dokazuje přítomnost agregátů o průměrné velikosti 8 μm .



Obrázek 14: Snímky z optického mikroskopu kompozitů s modifikovanými plnivý

a) Cloisite 20A, b) Na-vermikulit modifikovaný CTAB, c) HCl-vermikulit modifikovaný MA

7.1.3 Tahové zkoušky

Základními mechanickými vlastnostmi konstrukčních materiálů jsou: statická pevnost, mez kluzu, modul pružnosti, houževnatost a křehkost, tvrdost, odolnost proti opotřebení a jiné. Mechanické zatěžování materiálu má za následek jeho deformaci. Podle stavu ke kterému dojde po odlehčení, jsou deformace v zásadě pružné (elastické) či trvalé (plastické). Při nepřiměřeně vysokém namáhání dojde obvykle k nepřipustným deformacím, případně k porušení celistvosti (lomu). Působení síly na těleso se vyjadřuje mechanickým napětím, tedy zatížením na jednotku plochy průřezu tělesa. Pokud síla působí kolmo na daný průřez, jedná se o normálové napětí.

Pro pochopení dějů probíhajících ve vzorku materiálu v důsledku vnějšího namáhání je účelné provést statickou zkoušku tahem, kterou lze dokumentovat pracovním tahovým diagramem, ve kterém je zachycena závislost deformace na napětí. Zvyšování napětí ve vzorku má za následek prodlužování zkušební vzorku, které je definováno poměrným prodloužením. Po dosažení určité hodnoty napětí, tzv. meze kluzu, se začne materiál trvale deformovat. Deformace je důsledkem posuvu vložených krystalografických rovin o násobky vzdálenosti atomu v krystalové mřížce. Maximální napětí dosažené při tahové zkoušce se nazývá mez pevnosti v tahu. Po dosažení této hodnoty dochází k místní kontrakci vzorku a napětí (a sním i zatěžovací síla) potřebné pro další deformaci klesá. Je nutno připomenout, že napětí je vztaženo na původní průřez S_0 a skutečné napětí, vztažené na okamžitý průřez, naopak roste. V materiálu probíhají procesy, které vedou ke konečné fázi tahové zkoušky k lomu. Označíme-li délku vzorku po přetržení l_u lze stanovit tažnost A . Hodnoty tažnosti A slouží k přibližnému posouzení houževnatosti a tvárnosti materiálu. Pracovní diagram je záznam tahové zkoušky v souřadnicích napětí - deformace. Z něj lze odečíst: Youngův modul pružnosti E jako směrnici křivky v počátku $E = \sigma / \varepsilon$, napětí a deformaci na mezi kluzu σ_y , ε_y , které se stanoví buď z prvního lokálního maxima na křivce, nebo smluvně z bodu, v němž se křivka začíná zřetelně odchylovat od lineárního průběhu a souřadnice konečného bodu křivky, který odpovídá přetržení zkušební tělesa, určují pevnost v tahu σ_b a tažnost ε_b . Plocha pod křivkou napětí - deformace udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa a je mírou houževnatosti materiálu. Důležitou informací je ovšem i samotný tvar křivky, protože udává základní výpověď o materiálu: zda je pevný, křehký, tvárný, houževnatý apod. [50].

Mez pevnosti v tahu – je maximální napětí v tahu, působící na tělísko během zkoušky

$$\sigma_M = F_M/A$$

F_M maximální síla působící na vzorek při zkoušce (N)

A počáteční plocha průřezu vzorku (mm)

Poměrné prodloužení při přetržení – je zvětšení délky vzorku vzhledem k původní délce

$$\varepsilon_M = (l - l_0) / l_0 \cdot 100 \%$$

l_0počáteční délka vzorku (mm)

ldélka vzorku při přetržení (mm)

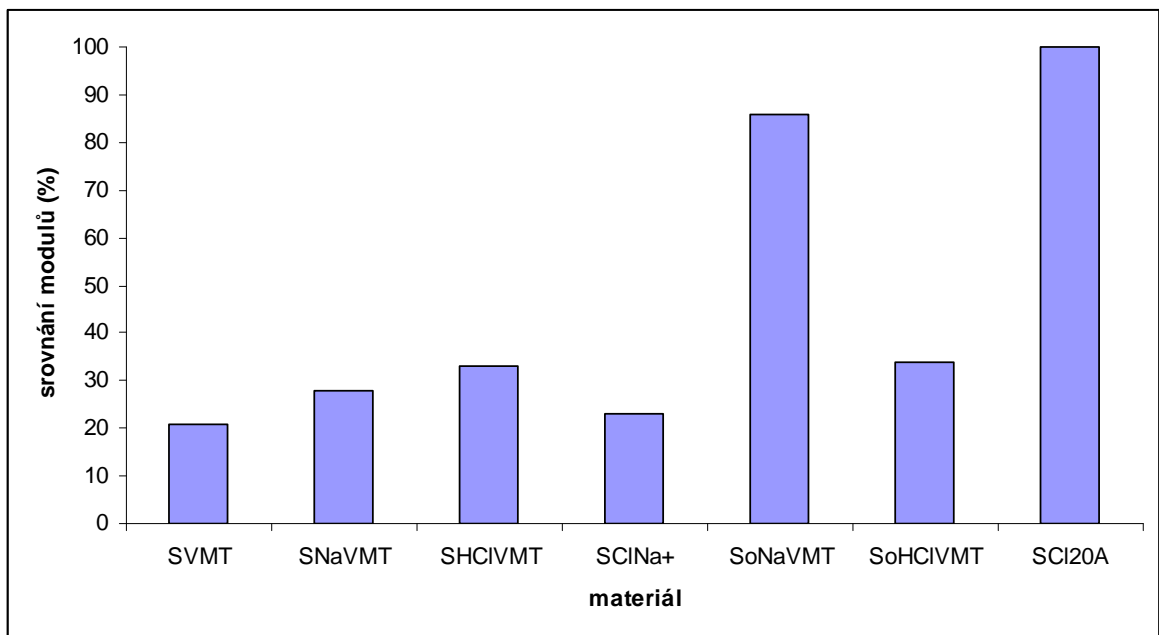
Tahová zkouška

Tahová zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 527-2 na vzorečkách připravených lisováním, jak již bylo zmíněno (str.55) a bylo změřeno 6 tělísek typu 5A z každé vylisované desky. Měření probíhalo na dvou přístrojích. Na přístroji Instron 8871 byl změřen modul v tahu (rychlostí 1 mm/min) a z důvodu velké tažnosti tohoto typu polymeru, byl pro zjištění dalších tahových vlastností použit stroj od firmy Alpha Technology, Tensometer 2000 (rychlost 100 mm/min).

Tab. 13: Shrnutí naměřených hodnot tahovými zkouškami

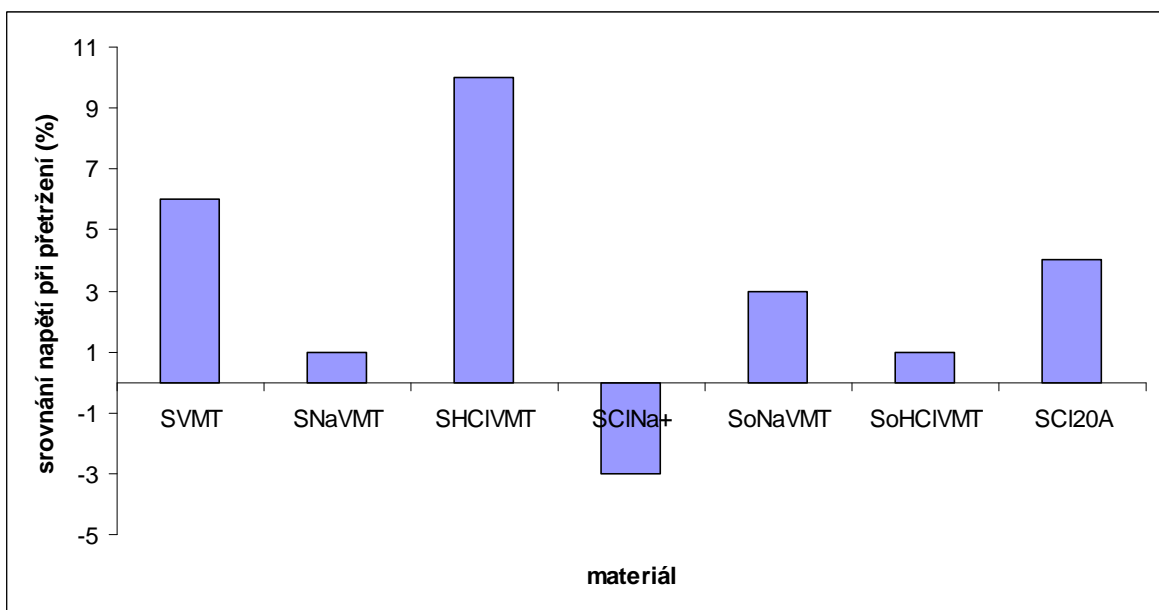
Vzorek	Modul v tahu (MPa)	Napětí při přetržení (MPa)	Napětí na mezi kluzu (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)
Surlyn 9020	220 ± 14	26,9 ± 0,6	6,8 ± 0,06	665 ± 17
SVMT	267 ± 13	28,6 ± 0,3	8,6 ± 0,08	595 ± 5
SNaVMT	282 ± 14	27,2 ± 0,9	7,4 ± 0,08	606 ± 27
SHCIVMT	293 ± 14	29,6 ± 0,4	7,7 ± 0,05	624 ± 12
SCINa ⁺	269 ± 7	25,9 ± 0,7	8,25 ± 0,04	649 ± 25
S o-NaVMT	408 ± 16	27,8 ± 0,6	9,3 ± 0,04	620 ± 19
S o-HCIVMT	295 ± 6	27,2 ± 0,7	8,7 ± 0,1	615 ± 6
SCI20A	439 ± 10	27,9 ± 0,5	9,9 ± 0,06	649 ± 26

V následujícím grafu 24 jsou porovnány moduly jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici Surlyn 9020. Největší nárůst hodnoty modulu došlo u komerčního vzorku Cloisitu 20A a to o 100 %. Ke zvýšení modulu došlo také v případě modifikovaného Na-vermikulitu CTAB a to o 86 %. Nejnižší hodnotu modulu vykazoval čistý vermikulit. Ostatní vzorky prokázaly také zvýšený modul a to průměrně o 25 %. Můžeme říci, že modifikace plniva má pozitivní vliv na modul výsledného kompozitu.



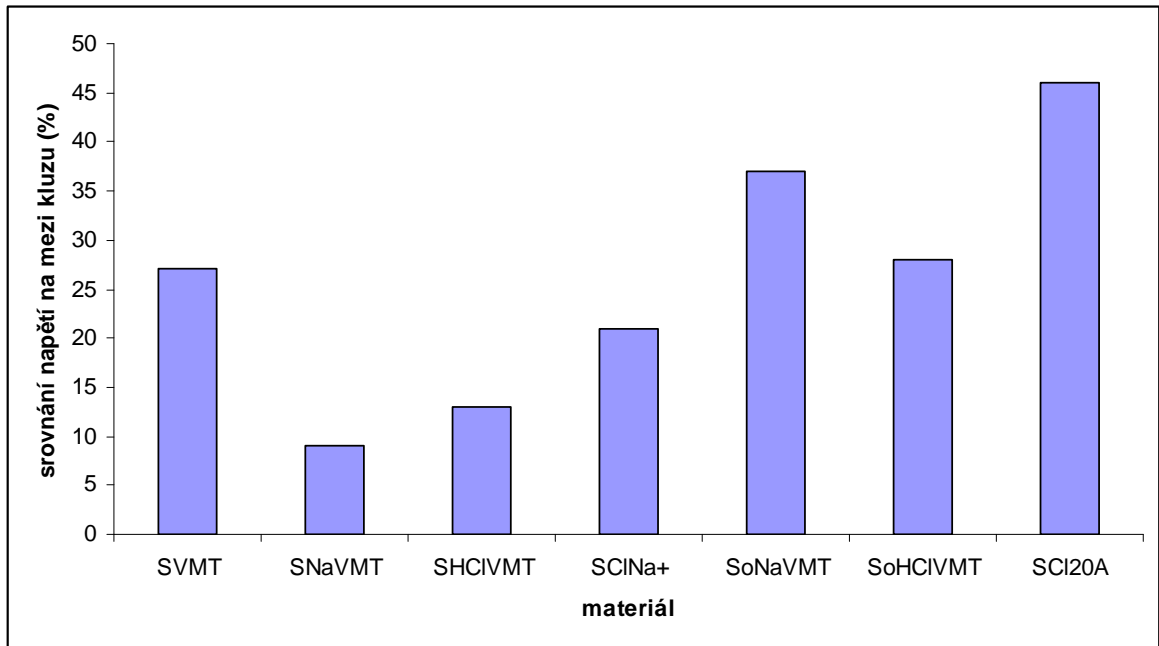
Graf 24: Srovnání modulů jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

V grafu 25 je srovnáno napětí při přetržení u jednotlivých připravených kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici Surlyn 9020. K největšímu nárůstu hodnoty došlo u vzorku HCl-vermikulitu a to o 10 %. Vyšší hodnoty napětí dosáhl také kompozit obsahující jako plnivo čistý vermikulit. Organicky modifikovaná plniva dosáhla zvýšení napětí při přetržení zhruba o 5 %. U komerčního nemodifikovaného plniva Cloisitu Na⁺ došlo ke zhoršení vlastnosti, napětí při přetržení se snížilo o 3 %. Vliv modifikace plniva se na hodnotě napětí při přetržení příliš neprojevil.



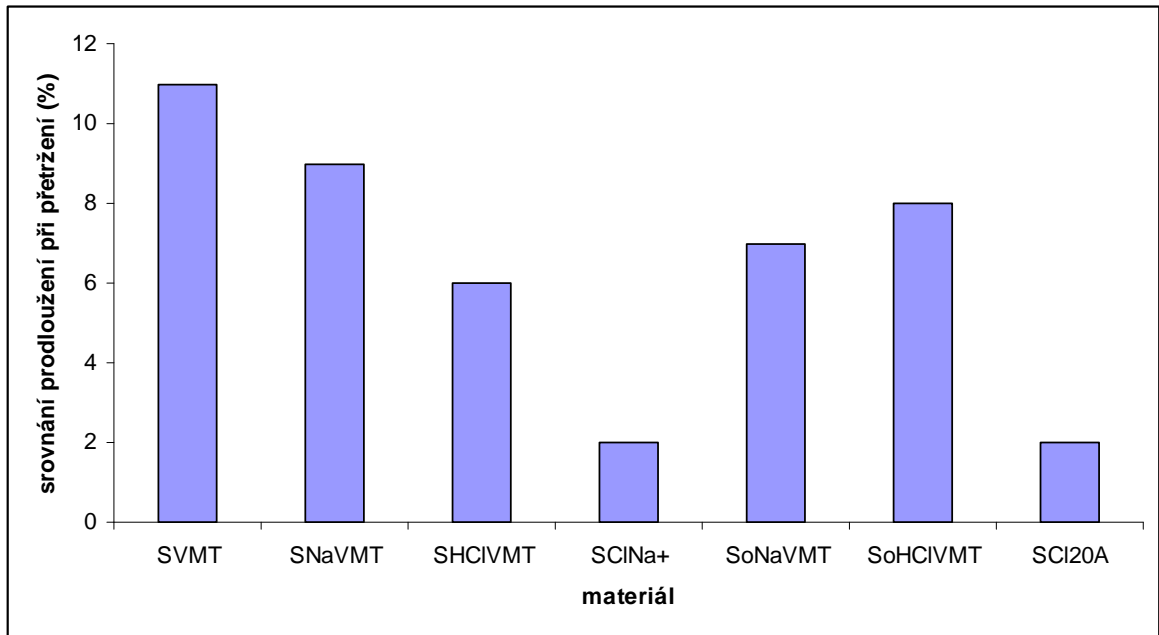
Graf 25: Srovnání napětí při přetržení jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

V následujícím grafu 26 je porovnáno napětí na mezi kluzu vzhledem k čisté polymerní matici. Největšího zlepšení došlo u komerčního modifikovaného plniva Cloisitu 20A. Vyšší hodnoty dosáhly i organicky modifikovaná plniva, v případě Na-vermikulitu je to o 37 % a v případě HCl-vermikulitu je to 28%. Také čistý vermikulit zvýšil hodnotu napětí na mezi kluzu o 27 %. K nejmenšímu nárůstu hodnoty došlo u nemodifikovaných plniv.

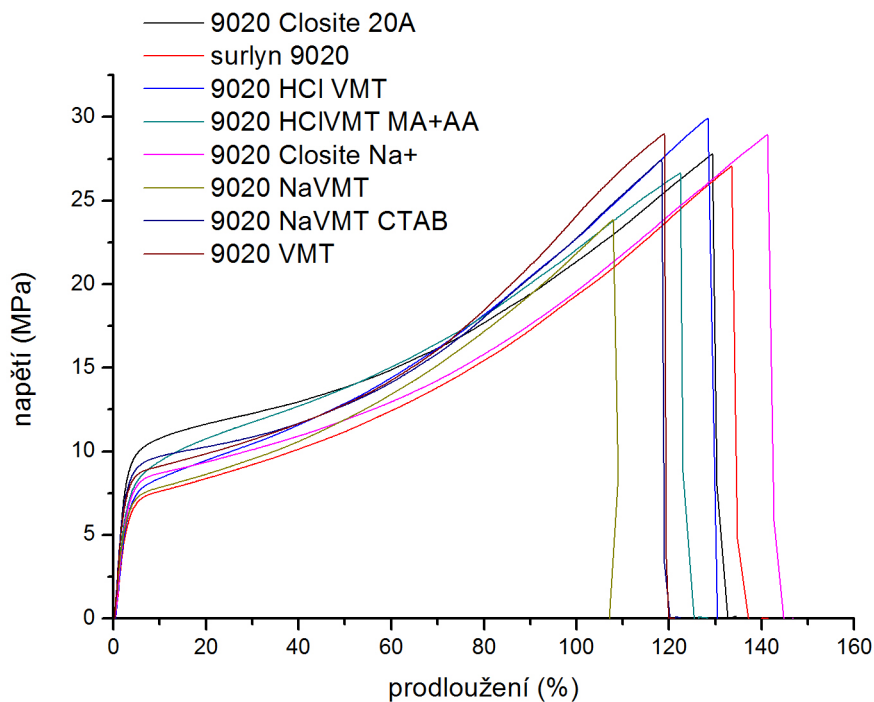


Graf 26: Srovnání napětí na mezi kluzu kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

V následujícím grafu 27 je srovnáno procento prodloužení při přetržení u jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté matici Surlyn 9020. Zde se neprojevil pozitivně vliv organického modifikátoru v plnivu. K největšímu nárůstu hodnoty došlo u čistého vermikulitu a to 11 % a dále u Na-vermikulitu a HCl-vermikulitu. U modifikovaných forem vermikulitu došlo ke zlepšení o 8 %. Nejméně se projevil vliv na prodloužení při přetržení u komerčního modifikovaného Cloisitu 20A.



Graf 27: Srovnání prodloužení při přetržení kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici



Graf 28: Tahové křivky jednotlivých kompozitů

Tahové zkoušky jednotlivých připravených kompozitů nám podaly informace o mechanických vlastnostech, konkrétně jsme zjistili modul v tahu, napětí při přetržení, napětí na mezi kluzu a prodloužení při přetržení. Tahové křivky jednotlivých materiálů jsou uvedeny v grafu 27 a naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 14. Přídavek plniva zvyšuje sledované vlastnosti, až na prodloužení při přetržení. Podle předpokladů, dosáhlo nejvyššího hodnot komerčně dostupné plnivo Cloisite 20A. Organicky modifikovaný vermikulit pomocí CTAB tahové vlastnosti taky výrazně zvýšil, ale nedosáhl vlastností komerčního plniva což může být způsobeno ne zcela rozmíchanými částicemi plniva v polymeru a ještě i vyšším obsahem organické látky v mezivrství vermikulitu. Vliv ostatních plniv nebyl výrazný, došlo jenom k mírnému vylepšení sledovaných vlastností.

7.1.4 Plynopropustnost

Vlastností každého polymerního materiálu je schopnost propouštět plyny a vodní páry. Je to dáno přítomností trhlinek, pórů či mezer mezi molekulami. Proces propouštění plynů přes polymerní materiál se děje ve třech fázích. Nejdříve dojde k rozpuštění plynu na povrchu polymeru, následně difundují molekuly plynu přes stěnu materiálu a proces je ukončen odpařením plynu do volného prostoru.

Metody měření jsou tedy založeny na difuzi plynu pře membránu tvořenou folií z polymerního materiálu. Vznikne tak komora oddělená na dvě oddělené části. Do prostoru, kde je přetlak, se nadávkuje plyn a ten proudí přes membránu do prostoru s podtlakem [49].

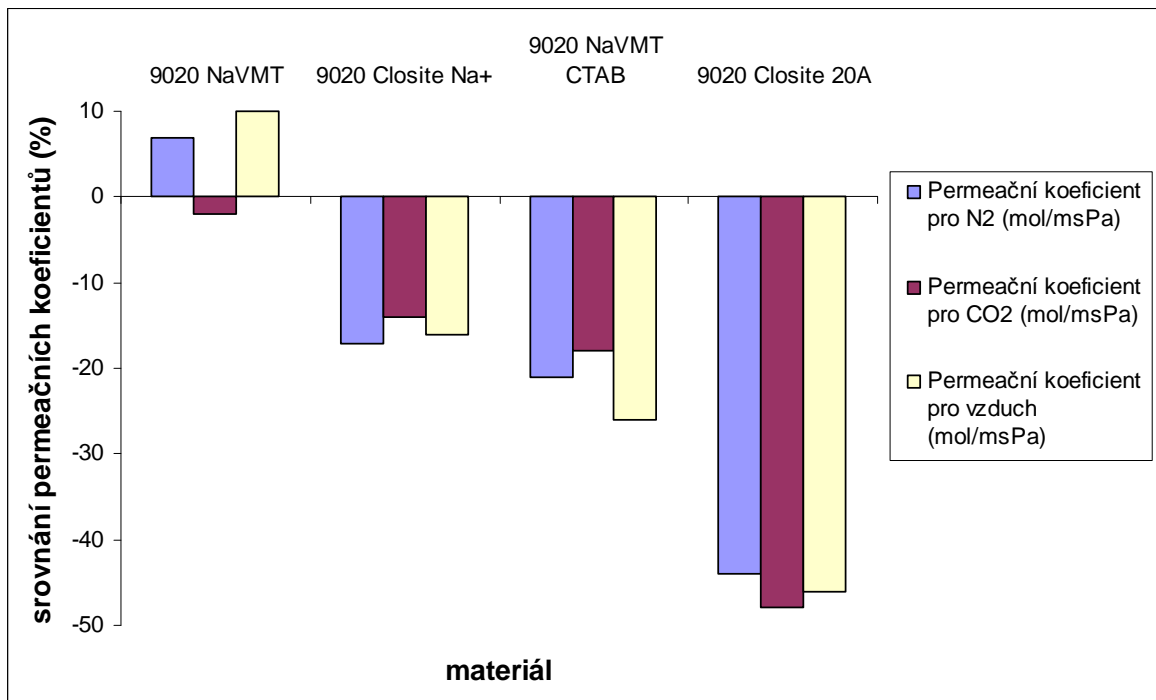
Vzorky pro zkoušku plynopropustnosti byly připraveny lisováním při teplotě 205 °C, čase 0,5 minuty, a tloušťka vzorků byla 0,2 – 0,3 mm. Zkouška probíhala podle normy ČSN 64 0115za podmínek: rozdíl tlaku v přetlakové a podtlakové komoře byl 3 bary, doba měření 1 hodinu a teplota měření 35 °C.

Tabulka 14: Permeační koeficienty pro jednotlivé plyny

vzorek	Permeační koeficient pro N ₂ (mol/msPa)	Permeační koeficient pro CO ₂ (mol/msPa)	Permeační koeficient pro vzduch (mol/msPa)
Surlyn 9020	$6,57328 \cdot 10^{-16}$	$8,59311 \cdot 10^{-15}$	$1,05525 \cdot 10^{-15}$
9020 Cloisite 20A	$3,68434 \cdot 10^{-16}$	$4,8865 \cdot 10^{-15}$	$5,66627 \cdot 10^{-16}$
9020 Cloisite Na ⁺	$5,4324 \cdot 10^{-16}$	$7,40995 \cdot 10^{-15}$	$8,88247 \cdot 10^{-16}$
9020 NaVMT	$7,04723 \cdot 10^{-16}$	$8,44842 \cdot 10^{-15}$	$1,17609 \cdot 10^{-15}$
9020 NaVMT CTAB	$5,22137 \cdot 10^{-16}$	$7,07793 \cdot 10^{-15}$	$7,8012 \cdot 10^{-16}$

V následujícím grafu jsou porovnány permeační koeficienty pro plyny N₂, CO₂ a vzduch u jednotlivých modifikovaných i nemodifikovaných Na-vermikulitů. U kompozitů plněných oběma komerčními plnivými a interkalovaný vermikulitem pomocí CTAB došlo k poklesu plynopropustnosti. sodný typ vermikulitu, propouští plyny více než samotný čistý polymer. Největšího poklesu propustnosti došlo u komerčního Cloisitu 20A, pro všechny

plyny je zlepšení propustnosti téměř o 50 % oproti čisté polymerní matici. Jako druhý nejméně propustný se ukázal organicky modifikovaný Na-vermikulit. Propustnost kompozitu se snížila o 20 % oproti čisté polymerní matici. Zde byl očekáván větší pokles propustnosti, jelikož vermikulit má větší poměr šířky k délce než montmorillonit. Ale pravděpodobně zde hrají roli ne plně rozmíchané částice plniva viditelné při optické mikroskopii.



Graf 29: Porovnání plynpropustnosti jednotlivých nanokompozitů

Plynpropustnost se zkoušela pro plyny N₂, CO₂ a pro vzduch. Oproti výchozímu polymeru bez plniv, vykazují nižší hodnoty permeačních koeficientů, tedy polymerní matrice obsahující plniva je méně propustná pro uvedené plyny. Nejlepších vlastností dosahuje komerční modifikované plnivo Cloisite 20A. Malou plynpropustnost ovšem vykazuje také námi modifikovaný Na-vermikulit.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo vhodně modifikovat jílové minerální plnivo vermikulit pro přípravu nanokompozitního materiálu. Vermikulit je typický svou vrstevnatou strukturou, která také určuje jeho vlastnosti. Pro jeho modifikaci byla zvolena výměnná reakce iontů přirozeně se vyskytujících mezi vrstvami vermikulitu za ionty sodné s cílem sjednotit iontové složení a tím přispět k lepší modifikaci vermikulitu organickou látkou. Jako další postup úpravy bylo oddálení vrstev vermikulitu kyselinou chlorovodíkovou. Po této prvotní úpravě proběhla samotná modifikace vermikulitu organickou sloučeninou z řady kvartérních amoniových solí a to CTAB a jako druhý byl zvolen anhydrid kyseliny maleinové.

Průběh modifikace byl sledován rentgenovou difrakcí a infračervenou spektroskopií. Rentgenovou difrakcí se ověřilo, že při modifikaci docházelo ke změně struktury vermikulitu. U původního vermikulitu byly na RTG viditelné různé píky značící přítomnost několika druhů iontů. Pomocí modifikace NaCl se podařilo tuto různorodost sjednotit. Takto připravený vermikulit byl interkalován CTAB a došlo zde k nárůstu mezivrstevné vzdálenosti z původní hodnoty 1,2 nm na hodnotu 3,45 nm. Druhý způsob modifikace byl pomocí kyseliny chlorovodíkové. Zde došlo ke zrušení pravidelné struktury vermikulitu. Infračervená spektroskopie potvrdila změny ve struktuře. Obsah organických modifikátorů ve struktuře vermikulitu byl zjištěn termogravimetrickou analýzou a spalováním vzorku.

Plniva vybraná pomocí metod zmíněných výše byla smíchána s polymerní matricí Surlyn 9020. Připravené kompozity byly hodnoceny opět rentgenovou difrakcí. Zde bylo patrné, že pro organicky upravená plniva se mezivrstevná vzdálenost opět zvýšila z hodnot 2,4 nm na 3,5 nm. Rozmíchání plniva v polymerní matrici bylo ověřeno pomocí optické mikroskopie. Zde se pozitivně projevila přítomnost organického modifikátoru při míchání plniva s polymerní matricí, byla tak zajištěna lepší adheze k matrici než v případě nemodifikovaného vermikulitu.

Mechanické vlastnosti byly ověřeny pomocí tahových zkoušek. Organicky modifikovaná plniva zvýšila modul kompozitu a to až o 100 %, pro komerční plnivo Cloisite 20A a o 90 % u vermikulitu upraveného CTAB. Hodnota napětí na mezi kluzu se u modifikovaných

plniv zvýšila průměrně o 40 %- těchto hodnot nemodifikované formy plniv nedosáhly. Ostatní tahové vlastnosti se změnilly v menší míře.

Dále byla sledována plynopropustnost připravených kompozitů. Při této zkoušce byl dokázán pozitivní vliv přítomnosti plniva na bariérové vlastnosti připravených kompozitů. Organicky modifikovaný Na-vermikulit přítomný v polyrní matruici pozitivně ovlivnil plynorpopustnost, která byla dokonce o 20 % nižší než v případě čisté polymerní matrice bez plniva. U komerčního plniva bylo zlepšení propustnosti až 50 %.

Podle výsledků RGT, které ukazují vyšší interkalaci vermikulitu v polymeru ve srovnání s komerčním plnivem, by se měly mechanické vlastnosti a plynopropusnost vermikulitem plněného vzorku více zlepšit. Důvodem k dosažení horších vlastností může být již jednou zmíněný důvod horšího rozmíchání v polymerní matrici a i vyšší obsah organického modifikátoru v plnivu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Definice, rozdělení, historie a použití kompozitních materiálů u lodí a letadel.
[Online] Dostupný z: <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [2] MÍŠEK, B.: Kompozity. 1.vyd., 2003, vydav.: TDS Brno – Sekce materiálů a svařování, Tisk: Přesely s.r.o. Brno, ISBN 80-903386-0-7
- [3] KLOUDA, K., KUBÁTOVÁ, H.: Vyráběné nanomateriály: Analýza rizik jejich přípravy, dopadu na zdraví a životní prostředí, článek JOSRA 3 - 2009
- [4] PUFFR, R., BOŽEK, J.: Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty, Chemické Listy 104, 138-146 (2010)
- [5] Česká společnost pro využití jílu: Mechanická příprava anorganických oxidů a jílových minerálů pro kompozitní materiály, Informátor č.43, květen 2010.
[Online] Dostupný z: <http://www.czechclaygroup.cz/informatory/informator43.pdf>
- [6] Přehled minerálů a hornin, VIII.třída: Silikáty. [Online] Dostupný z: <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pdf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>
- [7] WEISS, Z.: Jílové materiály, Univerzita Karlova, Praha 2005, ISBN:80-246-0868-5
- [8] Učebnice mineralogie, Fylosilikáty. [Online], Dostupný z: http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.3
- [9] PLACHÁ, D., MARTYNKOVÁ, G.S., VALAŠKOVÁ, M.: Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích, Chemické Listy 104, 582-584 (2010), 10IL-02
- [10] JAKUBÍKOVÁ, B., KOVANDA, F.: Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně, Chemické Listy 104, 906-912 (2010)
- [11] ČAPKOVÁ, P.: Jíly nejen v optoelektronice a farmacii. [Online] Dostupný z: www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460-15k
- [12] DOUŠOVÁ, B., FRUITOVÁ, L., HERZOGOVÁ, L., et al: Modified low-grade aluminosilicates as effective sorbents of hazardous oxyanions from aqueous systems. Acta geodynamica et geomaterialia, 6(2), 193-200

- [13] MARTYNKOVÁ, G.S., et al: Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 281–287
- [14] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V.: Úvod do studia materiálů. 1.vyd. 2005, Vydavatelství VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-568-4
- [15] DAVIDOVITS, J.: Geopolymers Inorganic polymeric new material. *Journal of Thermal Analysis and Kalorimetry*, 1991, Vol. 37, Number 8, p 1633-1656
- [16] FORTELNÝ, I., SÝKORA, M., HORÁK, E.: Aplikovaná makromolekulární chemie
- [17] HAIYAN, H., et al.: Preparation and characterization of poly(vinylchloride) /organoclay nanocomposites by in situ intercalation. *Polymer International*. 2004, Vol. 53, p.225-231
- [18] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use
- [19] PAUL, D.R., ROBESON, L.M.: Polymer nanotechnology: Nanocomposites, Elsevier, *Polymer* 49 (2008) 3187–3204
- [20] NAVRÁTIL, J.: Interkalační sloučeniny. [Online] Dostupný z: www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html
- [21] PAZDZIORA, E., et al: Antibakteriální a antiprotozoární účinek nanočástic interkalovaných ve fylosilikátech, Centrum nanotechnologií VŠB-TU Ostrava
- [22] MARTYNKOVÁ, G.S., et al: Organo-vermiculite structure ordering after PVAc introduction, *Pghysica status solidi*. 2007, Vol.204, Iss. 6, p. 1870-1875
- [22] Česká společnost pro využití jílu: Vermikulit v kompozitech, *Informátor* č.43, květen 2010
- [23] ZAMARSKÝ, V., KUDĚLÁSKOVÁ, M., SLIVKA, V.: Mineralogie a petrografie. 1998, 2.vyd., Ostrava, s.313, VŠB-Technická univerzita Ostrava, ISBN 80-7078-049-5
- [24] [Online] Dostupný z: http://svt.pi.gin.cz/gre_en/c1007-en-the-crystal-structure-of-vermiculite.html

- [25] HOLEŠOVÁ, S., et al.: Příprava a charakterizace antibakteriálních organovermikulitů, Chem. Listy 104, 585-592 (2010)10L-02
- [26] Česká společnost pro využití jílu: Příprava a použití sorpčních materiálů na bázi vermikulitu, Informátor č.43, květen 2010
- [27] KUSALA, J.: Radarová encyklopedie, Elektromagnetické spektrum. Vzdělávací a osvětový program pro Ministerstvo obrany ČR, 2008. [Online] Dostupný z: http://www.army.cz/images/id_8001_9000/8753/radar/k21.htm
- [28] WAŇKOVÁ, J.: Rentgenová spektroskopie, v knize Nové směry v analytické chemii, svazek II (uspořadatel J. Zýka). SNTL, Praha 1984
- [29] CHANGIZI, V., et al: Application of Small Angle X-ray Scattering (SAXS) for Differentiation between Normal and Cancerous Breast Tissue, International Journal of Medical Sciences, 2005 2(3):118-121, ISSN 1449-1907
- [30] Podorov, S., G., Nazarkin, A.: Wide-angle x-ray diffraction theory versus classical dynamical theory, Recent Res. Devel. Optics, 7(2009): 11-17 ISBN: 978-81-308-0370-8
- [31] Rentgenová spektroskopie a difrakce. [Online] Dostupný z: http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf
- [32] Infračervená spektroskopie. [Online] Dostupný z: <http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/ICSpektroskopie.pdf>
- [33] KROFTA, J., a kol.: Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II – infračervená spektroskopie, VŠCHT, Praha 2001
- [34] MILDE, D.: Infračervená a Ramanova spektroskopie. Přednášky UP v Olomouci. 2004-2008
- [35] VANÍČEK, J.: Metody termické analýzy – Termická gravimetrie a termická mechanická analýza. TÚ Liberec, Katedra textilních materiálů
- [36] PÁSZTOR, J., ŠEC, K., BRADLEY, M.: Využití kombinace FT-IR a TGA pro analýzu polymerů. CHEMAGAZIN, číslo 1, ročník XX (2010) str. 14-15
- [37] TJONG, S.C., et al.: Novel Preparation and Properties of Polypropylene Vermiculite Nanocomposites. Chemistry of Materials. 2002, 14, p. 44-51

- [38] MARTYNKOVÁ, G.S., et al: Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 313 (2007) 281–287
- [39] XU, J., et al.: Preparation of poly(propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation. *Elsevier / European Polymer Journal* 41 (2005) 881–888
- [40] OSMAN, M.A.: Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio. *Journal of Materials Chemistry*. 2006, Vol.16, p. 3007-3013
- [41] LIU, B., et al: Preparation and Properties of New EPDM/Vermiculite Nanocomposites, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, P.R. China, *POLYMER COMPOSITES—2005*
- [42] Identifikace neznámé organické látky pomocí infračervené spektroskopie. [Online] Dostupný z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/pac-07-ir-2011.pdf>
- [43] PLACHÁ D., MARTYNKOVÁ, G.S., KUKUTSCHOVÁ, J.: Sorpce par naftalenu na organicky modifikovaný vermikulit, *Chem. Listy* 105, 186-192 (2011) str.187
- [44] [Online] Dostupný z: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20NA+.pdf
- [45] [Online] Dostupný z: http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20A.pdf
- [46] DUCHÁČEK, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2.vyd. VŠCHT v Praze, Praha 2006, str, 68, ISBN 80-7080-617-6
- [47] *Surlyn[®] resin Product Data sheet*. [Online] Dostupný z: http://www2.dupont.com/Surlyn/en_US/assets/downloads/surlyn_9020.pdf
- [48] BROW, R.: *Handbook of Polymer testing – physical methods*, Rapra Technology Ltd., 1999, ISBN 0-8247-0171-2
- [49] MIKŠ, A.: *Zobrazovací metody v optické mikroskopii*. Katedra fyziky, FSV ČVUT, Praha

- [50] BRUCHANOV, M.: Mechanická zkouška tahem, 1/33. [Online] Dostupný z:
http://bruxy.regnet.cz/fel/12MT/pevnost_v_tahu.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

nm	nanometr
μm	mikrometr
HDT	Tvarová stálost za tepla
TGA	Termogravimetrická analýza
RTG	Rengenová spektrální analýza
IR	Infračervená spektroskopie s
SAX	Short angle X-Ray specrosopy
WAX	Wide angle X-Ray specroscopy
VMT	vermikulit
NaVMT	Na forma vermikulitu
HCIVMT	HCl forma vermikulitu
oNaVMT	Modifikovaná Na forma vermikulitu
o HCIVMT	Modifikovaná HCl forma vermikulitu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Synergismus matrice a výztuže v kompozitním materiálu

Obrázek 2: Hierarchické rozdělení nanomateriálů v závislosti na tvaru částic

Obrázek 3: Prostorové uspořádání tetraedru SiO_4

Obrázek 4: Propojení oktaedrických a tetraedrických sítí za vzniku vrstev 1:1 a 1:2

Obrázek 5: Grafické znázornění procesu interkalace jílového minerálu organickými molekulami [21]

Obrázek 6: Bariérové vlastnosti nanokompozitu s jílovým plnivem

Obrázek 7: Struktura vermikulitu

Obrázek 8: Tryskově mletý vermikulit [5]

Obrázek 9: Rozdělení elektromagnetického vlnění podle vlnové délky [27]

Obrázek 10: Vzhled vermikulitu a) před mletím a b) po úpravě mletím

Obrázek 11: Strukturní vzorec CTAB

Obrázek 12: Strukturní vzorec MA

Obrázek 13: Snímky připravených kompozitů a) Cloisite, Na^+ , b) VMT, c) NaVMT,

d) HCIVMT

Obrázek 14: Snímky z optického mikroskopu kompozitů s modifikovanými plnivy a) Cloisite 20A, b) Na-vermikulit modifikovaný CTAB, c) HCl-vermikulit modifikovaný MA

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Shrnutí přípravy Na⁺ formy vermikulitu v závislosti na teplotě míchání

Tabulka 2: Shrnutí přípravy Na⁺ formy vermikulitu v závislosti na teplotě sušení

Tabulka 3: Shrnutí přípravy Na⁺ formy vermikulitu v závislosti na molaritě roztoku

Tabulka 4: Příprava Na⁺ formy vermikulitu v závislosti na opakovaném míchání

Tabulka 5: Příprava HCl-vermikulitu v závislosti na teplotě

Tabulka 6: Příprava HCl-vermikulitů v závislosti na molaritě výchozího roztoku

Tabulka 7: Shrnutí modifikace Na-vermikulitu CTAB

Tabulka 8: Modifikace HCl-vermikulitu MA+AA

Tabulka 9: Shrnutí vlastností Cloisitu 20A

Tabulka 10: Shrnutí hodnot naměřených TGA

Tabulka 11: Shrnutí hodnot zjištěných metodou spalování vzorků

Tabulka 12: Pojmenování směsi polymeru s plnivem, s určením množství plniva

Tab. 13: Shrnutí naměřených hodnot tahovými zkouškami

Tabulka 14: Permeační koeficienty pro jednotlivé plyny

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Procentuelní zastoupení jednotlivých prvků ve vermikulitu

Graf 2: RTG mletého expandovaného vermikulitu

Graf 3: RTG expandovaného vermikulitu a vermikulitu dispergovaného ve vodě

Graf 4: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé teplotě míchání

Graf 5: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé době míchání

Graf 6: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé teplotě sušení

Graf 7: RTG Na-vermikulitu připraveného při různé molaritě roztoku

Graf 8: RTG Na-vermikulitu připraveného opakovaným mícháním

Graf 9: RTG HCl-vermikulitu připraveného při různé teplotě

Graf 10: RTG HCl-vermikulitu o různé koncentraci HCl

Graf 11: FTIR čistého vermikulitu a Na-vermikulitů připravených z různě koncentrovaného NaCl

Graf 12: FTIR čistého vermikulitu a HCl-vermikulitů připravených z různě koncentrovaného HCl

Graf 13: RTG čistého Na-vermikulitu a Na-vermikulitů upravovaných CTAB po dobu 5 hodin

Graf 14: RTG čistého Na-vermikulitu a Na-vermikulitů upravovaných CTAB po dobu 24 hodin

Graf 15: FTIR výchozí Na-vermikulitu a Na-vermikulitu organicky modifikovaného

Graf 16: RTG čistého HCl-vermikulitu a HCl-vermikulitů upraveného MA+AA

Graf 17: FTIR výchozího HCl-vermikulitu a HCl-vermikulitu modifikovaného MA AA

Graf 18: RTG nemodifikovaných vermikulitů a komerčního plniva

Graf 19: RTG modifikovaných organovermikulitů s komerčními plnivými

Graf 20: Vyhodnocení úbytku hmotnosti nemodifikovaných plniv metodou TGA

Graf 21: Vyhodnocení úbytku hmotnosti modifikovaných plniv metodou TGA

Graf 22: RTG kompozitů s nemodifikovanými plnivými

Graf 23: Porovnání kompozitu s komerčním plnivem a organicky modifikovaným plnivem s výchozím Na-vermikulitem

Graf 24: Srovnání modulů jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

Graf 25: Srovnání napětí při přetržení jednotlivých kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

Graf 26: Srovnání napětí na mezi kluzu kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

Graf 27: Srovnání prodloužení při přetržení kompozitů vzhledem k čisté polymerní matici

Graf 28: Tahové křivky jednotlivých kompozitů

Graf 29: Porovnání plynopropustnosti jednotlivých nanokompozitů

