

Vliv kompatibilizátorů na vlastnosti styrenových (nano)kompozitů

Bc. Lucie Smetáková

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie SMETÁKOVÁ**
Osobní číslo: **T100036**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vliv kompatibilizátorů na vlastnosti styrenových (nano)kompozitů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma
2. Připravte vzorky s matricí houževnatého polystyrenu, vybranými jílovými plnivými a dvěma typy kompatibilizátorů
3. Zhodnoťte vlastnosti připravených vzorků dle dohody s vedoucím práce
4. Diskutujte získané výsledky a vypracujte závěr

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Styren a jeho polymery: přel z franc. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1960. 216 s.
2. Fink J. K., Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 1 ? Polyolefins and Styrenics, Wiley ? Scrivener, 2010. 422 s. el. ISBN: 978-1- 61344-194-7
3. Brydson, J., Plastics Materials, Elsevier, 1999. 920s. el. ISBN: 978-0-0805- 1408-6
4. Databáze univerzitní knihovny ? např. Web of Science, Science Direct

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Zuzana Dujková

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

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 obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ 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 21.5.2012

.....

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 nevydělčně 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 odevzdáním 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 vzdělávacího 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 výtěžku 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 přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V dnešní době patří styrenové plasty mezi nejpoužívanější materiály napříč průmyslovými odvětvími. To přináší zvýšené nároky na produkci a poptávku po zdokonalování jejich mechanických nebo bariérových vlastností. Jednou z možností, jak docílit zlepšení vlastností těchto plastů, je použití nanoplňiva za vzniku nanokompozitu. Avšak výzkumy ukazují, že výsledné vlastnosti nanokompozitů jsou silně závislé na disperzi plniva v polymerní matici – čím lepší je disperze, tím dosahují lepších vlastností. Mezi možnostmi, jak docílit co nejlepší disperze, patří modifikace plniv či přídavek kompatibilizátoru. Cílem této práce je posouzení vlivu technologie přípravy a koncentrace použitých kompatibilizátorů na morfologii HIPS/jíl nanokompozitů. Za tímto účelem byly připraveny vzorky s komerčně dodávanými nanoplňivy a dvěma druhy kompatibilizátorů o odlišných koncentracích. Jednotlivé vzorky byly hodnoceny pomocí rentgenové difrakční analýzy (RTG) a transmisní elektronové spektroskopie (TEM). Současně byly vzorky podrobeny tahovým zkouškám, měření tvrdosti Shore D a stanovení indexu toku taveniny.

Klíčová slova: polystyren, jíl, montmorillonit, nanokompozit, kompatibilizátor, disperze

ABSTRACT

In today's time the styrene plastics are among the most widely used materials across various industries. It bears increased requirements on production and demand after development of mechanical or barrier properties. One possibility to reach property improvements in these plastics is using nanofillers in nanocomposites. However, researches show that final properties of nanocomposites are highly dependent on filler dispersion in the polymer matrix – where with better dispersion there are better properties. Between possibilities to achieve the best possible dispersion, filler modification or compatibilizer addition are considered. The goal of this work is the examination of the influence of the concentration of the used compatibilizer on the morphology of HIPS/clay nanocomposites. For the occasion, specimens were prepared with commercially supplied nanofillers and by two types of compatibilizers with different concentrations. Simple specimens were evaluated through the use of X-Ray diffraction analysis (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Further, the specimens were subjected to tensile testing, Shore D hardness measuring, and determination of melt flow index.

Keywords: polystyrene, clay, montmorillonite, nanocomposite, compatibilizer, dispersion

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Zuzaně Dujkové za vstřícnost, trpělivost a ochotu ale také za odborné vedení a cenné rady, které jsem získala během konzultací. Rovněž děkuji všem pracovníkům Ústavu inženýrství polymerů vedeného doc. Ing. Romanem Čermákem, Ph.D., za umožnění magisterského studia v oboru Inženýrství polymeru.

Poděkování dále patří mé rodině, která mě po celou dobu studia při zaměstnání velmi podporovala.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 STYRENOVÉ PLASTY	14
1.1 POLYSTYREN	15
1.1.1 Chemická struktura	16
1.1.2 Výroba.....	16
1.1.3 Vlastnosti.....	17
1.1.4 Zpracovatelnost	17
1.1.5 Použití	18
1.2 KOPOLYMERY STYRENU	18
1.2.1 Houževnatý polystyren (HIPS)	19
1.2.2 Kopolymer styren-akrylonitril (SAN).....	21
1.2.3 Kopolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS).....	21
1.2.4 Kopolymer styren maleinanhidrid (SMA)	22
1.2.5 Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát (ASA)	22
2 NANOTECHNOLOGIE	23
2.1 JÍLOVÉ MINERÁLY	24
2.1.1 Fylosilikáty.....	25
2.2 MODIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	28
2.3 NANOKOMPOZITY	31
2.3.1 Struktura jílových nanokompozitů	32
2.3.2 Příprava jílových nanokompozitů	33
2.3.3 Vlastnosti jílových nanokompozitů.....	37
3 KOMPATIBILIZÁTORY	38
4 VÝZKUM V OBLASTI STYRENOVÝCH NANOKOMPOZITŮ VE SVĚTĚ	40
5 METODY PRO ANALÝZU PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	43
5.1 ANALÝZA STRUKTURY RENTGENOVOU DIFRAKČÍ (RTG)	43
5.2 ANALÝZA MORFOLOGIE TRANSMISNÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ (TEM)	45
5.3 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TAHOVOU ZKOUŠKOU	47
5.4 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ZKOUŠKOU TVRDOSTI	49
5.5 STANOVENÍ INDEXU TOKU TAVENINY	50
II PRAKTICKÁ ČÁST	52
6 CÍL PRÁCE	53
7 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	54
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	54
7.1.1 Houževnatý polystyren Krasten [®] 552M.....	54
7.1.2 Montmorillonit	54
7.1.3 Kopolymer styren maleinanhidrid (SMA)	56
7.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	57
7.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ	57
8 VÝSLEDKY A DISKUZE	58

8.1	ZHODNOCENÍ MORFOLOGIE (RTG A TEM)	58
8.2	TAHOVÉ ZKOUŠKY	64
8.3	STANOVENÍ TVRDOSTI.....	73
8.4	STANOVENÍ INDEXU TOKU TAVENINY.....	76
ZÁVĚR		80
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		82
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		90
SEZNAM OBRÁZKŮ		94
SEZNAM TABULEK.....		97

ÚVOD

V posledních letech je možné pozorovat masivní nárůst produkce a spotřeby polymerů, se kterým se počítá i nadále. Nepředpokládá se však, že by do výroby byly zaváděny nové polymery, spíše se již existující polymery modifikují nebo se k nim přidávají plniva za účelem vzniku kompozitu. Kompozitní materiály tvoří směsi složené ze dvou či více komponentů s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Významným pokrokem ve zlepšování vlastností bylo zavedení nanoplňiv do polymerních směsí a příprava nanokompozitů.

Polymerní nanokompozity se skládají z anorganických nanoplňiv, u kterých částice dispergované v matrici polymeru mají alespoň jeden rozměr v řádu nanometrů. Vzhledem k tomu, že studie ukazují, že nanokompozitů připravené s vyšší kvalitou disperze mají lepší vlastnosti, je velmi důležité dosáhnout co nejlepší disperze a mezifázové adheze nanoplňiv v polymerní matrici. Osvědčila se nejen modifikace plniv, ale i přídavek kompatibilizátorů do některých směsí. Nejběžněji používanými kompatibilizátory jsou malein anhydrid kopolymery, které lze použít ve směsích jílových nanokompozitů např. pro polyetylen, polypropylen a polystyren. Nejužívanějším vrstevnatým silikátem do polyamidu, polyesteru, polystyrenu a polyethylenu je minerál montmorillonit.

Ve srovnání s čistým polymerem a běžnými kompozity nabízí nanokompozity neobvyklé kombinace tuhosti a houževnatosti, kterých lze právě docílit pouze kombinací jednotlivých složek směsi. Do těchto vylepšených vlastností můžeme zahrnout také vyšší pevnost a modul pružnosti, ohnivzdornost, snížení plynové propustnosti a hmotnosti oproti konvenčním kompozitům a zvýšení biologické odbouratelnosti u polymerů schopných rozkladu.

O nanokompozity je v současnosti velký zájem v průmyslu, ale i v akademickém světě, kde zkoumá vhodná kombinace polymerní matrice, plniva a kompatibilizátoru za účelem použití v různých a stále náročnějších aplikacích. Nanokompozitní materiály se dále využívají i v potravinářství, v automobilovém průmyslu a v letectví.

Předkládaná diplomová práce byla proto zaměřena na porovnání dvou metod přípravy nanokompozitů složených z houževnatého polystyrenu (HIPS) jako polymerní matrice, ze tří různých typů jílových nanoplňiv a dvou typů styren-maleinanhydrid kompatibilizátorů s rozdílným poměrem styrenu a anhydridu kyseliny maleinové. Stupeň disperze plniva (interkalace/exfoliace) v polymerní matrici byl vyhodnocen pomocí

rentgenové difrakce (XRD), jež byla podpořena transmisní elektronovou mikroskopií (TEM).

Mechanické vlastnosti připravených vzorků materiálu byly zkoušeny pomocí tahové zkoušky a zkoušky tvrdosti. Zjistilo se tak, jakým způsobem ovlivňují nanokompozity s různým poměrem jílu či kompatibilizátoru a různou disperzí plniva pevnost v tahu, tažnost, modul pružnosti v tahu a tvrdost.

Dalšími sledovanými parametry byly indexy toku tavenin, jež sledovaly ztužující účinek plniva a zpracovatelnost nanokompozitu.

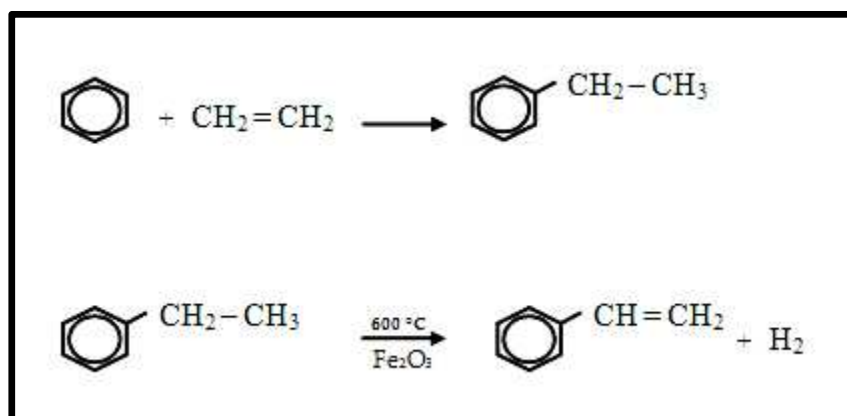
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STYRENOVÉ PLASTY

Styrenové polymery zaujímají početnou skupinu makromolekulárních látek, jejichž prvotní výchozí složkou je monomerní styren, nebo také některé jeho homology. Polystyrenové plasty jsou označovány jako polymery s termoplastickým chováním, odvozené od homopolymeru styrenu, kde styrenová složka většinou převládá nebo je, vzhledem ke svým vlastnostem, nezastupitelná [1].

Styren dostal své jméno podle tureckého stromu Styrax, z jehož pryskyřice byl izolován [2]. Objeven byl v roce 1831 a o 8 let později německý lékárník Eduard Simon vydestiloval olejovitou látku z pryskyřice ambroně orientální. Samovolné zhoustnutí destilátu si Simon vysvětloval oxidací Styrenu. Ve skutečnosti se jednalo o samovolnou polymeraci, což vědci objasnili až na počátku 20. století [3].

V dnešních dnech se styren vyrábí dehydrogenací etylbenzenu. Proces výroby je tvořen z alkylace benzenu na etylbenzen za pomoci Friedel-Craftsových katalyzátorů (např. chloridu hlinitého) a následně se dehydrogenuje etylbenzen na styren jak je zobrazeno na Obrázku 1 [5].



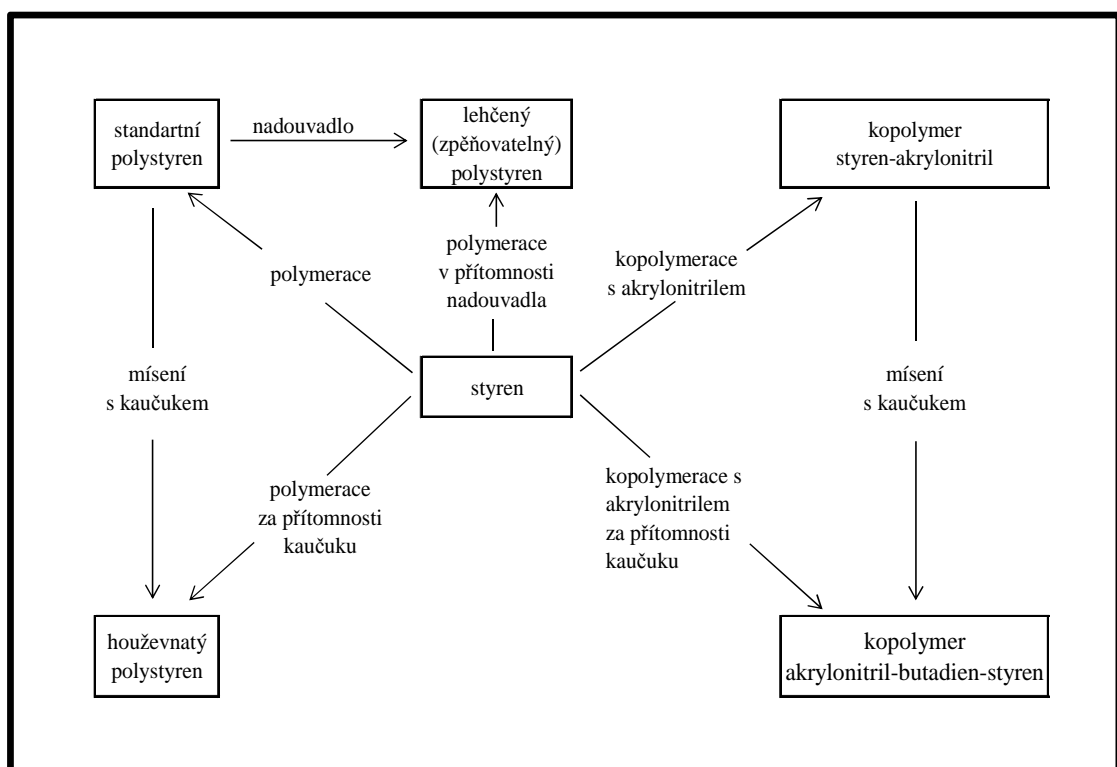
Obr. 1. Výroba styrenu z etylbenzenu [5, 6].

Jelikož monomerní styren za normální teploty velmi snadno polymeruje, je třeba jej před skladováním a dopravou stabilizovat přidávkem 4-terc. butylpyrokatecholu nebo hydrochinonu. Světlo, teplo, tlak a rez na něj působí jako urychlovače a coby iniciátory působí především peroxidy [7].

Polystyren můžeme najít v mnoha různých podobách a modifikacích. K těmto modifikovaným polystyrénovým plastům patří [1]:

- standardní plasty (GPPS)
- zpěňovatelné plasty (EPS)
- houževnaté plasty (HIPS)
- kopolymery styrenu s akrylonitrilem (SAN) nebo dalšími monomery (ASA)
- polymery akrylonitril-butadien-styrenu (ABS)

Na Obrázku č. 2. je znázorněna příprava základních typů polystyrénových plastů.



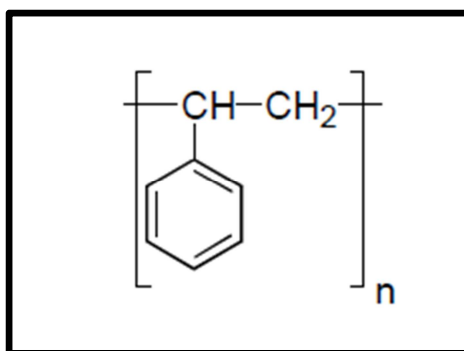
Obr. 2. Příprava základních skupin polystyrénových plastů [1]

1.1 Polystyren

Polystyren (PS) spolu s polyetylenem, polypropylenem a polyvinylchloridem patří od dvacátého století do skupiny komoditních plastů. Objemy jejich spotřeby v průmyslu dosahují vysokých hodnot [6].

1.1.1 Chemická struktura

Standardní polystyren se řadí mezi ataktické polymery, které vzhledem k nepravidelnosti svého makromolekulárního řetězce, nejsou schopny krystalizovat, tudíž jsou amorfni. Právě tato skutečnost, spolu s jeho chemickou strukturou, je hlavním důvodem jeho skvělých optických vlastností. Jiné formy krystalizujícího polystyrenu s uspořádanou chemickou strukturou (např.: izotaktický polystyren), nemají výrazné praktické uplatnění. Vlivem krystalizace je tento polystyren zakalen [8]. Na Obrázku č. 3 je znázorněna struktura polystyrenu.



Obr. 3. Struktura

polystyrenu $n = 500 - 3000$

[9].

1.1.2 Výroba

V německém chemickém koncernu IG Farbenindustrie A. G. se průmyslová výroba rozběhla v roce 1931, a to konkrétně kontinuální polymerací styrenu v bloku [10]

V České republice jsou polystyrenové plasty vyráběny pod označením KRASTEN v chemickém podniku Kaučuk Kralupy (dnes Synthos Kralupy a.s.) [1].

Polystyren je snadno vyrobitelný radikálovou i iontovou, blokovou, suspenzní, emulzní i roztokovou polymerací. Nejfrekventovaněji používaný způsob výroby je převážně polymerizace styrenu blokovou technologií, tedy polymerizace ve hmotě, a nejen šaržovitě, ale i kontinuálně [11]. V této metodě se využívají vysoké věže vyhřáté na konkrétní teplotu. Ze spodní části hliníkové věže se roztavený polystyren odtahuje do vytlačovacího granulovacího zařízení. V průmyslovém využití se také používá radikálová polymerace, která se provádí nejčastěji suspenzní polymerací. Při suspenzní polymeraci se používají reaktory s dvojitým pláštěm, vybavené míchadlem [12].

1.1.3 Vlastnosti

Standardní polystyren je křehký, ale tvrdý, čirý, průhledný, vysoce se lesknoucí polymer [6].

Polystyren je oceňován pro své vynikající optické vlastnosti. Nezadržuje téměř žádné světlo, naopak propouští až 90 % dopadajícího světla. Jelikož polystyren má nízkou nasákavost i navlhavost, je možné jej dlouhodobě vystavit vzdušné vlhkosti, aniž by to změnilo jeho vlastnosti. Elektrické a dielektrické vlastnosti jsou jedinečné a jsou podmíněny tím, že polystyren neobsahuje v makromolekule polární skupiny [6].

Pevnost polystyrenu nezávisí příliš na čase expozice nebo na teplotě. Při průměrných teplotách užití se polystyren nachází pod svou teplotou skelného přechodu (80-100 °C), tedy je v tzv. sklovitém stavu, a proto křehký. Produkty z polystyrenu je možné, bez výraznějších obtíží, používat při teplotách do 60 °C až 90 °C [13].

Polystyren dokáže odolat jak louhům, alkoholům, tak i běžným neoxidujícím kyselinám, některým olejům, roztokům soli a vodě. Může však být poškozen mnoha organickými rozpouštědly, například benzínem, chlorovanými a aromatickými uhlovodíky a dalšími organickými rozpouštědly, jako např. ketony a estery [11]. Taktéž má sklony ke korozi za napětí, která se projevuje jako zbělení postižených míst. Vzniká kombinací účinků vnějšího prostředí a mechanické síly vytvořením jemné vlasové trhlinky. Za povětrnosti není polystyren moc stálý, žloutne, ztrácí lesk a také křehne, proto se používají různé typy stabilizátorů. Polystyren je dobře hořlavý, snadno se zapálí a během procesu hoření je možné pozorovat silný vývin sazí a také nasládlý pach [13].

1.1.4 Zpracovatelnost

Mezi nejčastější způsoby zpracování polystyrenu patří vytlačování, vstřikování a tepelné tvarování desek.

Z celkového množství se 75 až 85 % polystyrenu zpracovává vstřikováním a zbytek je zpracováván vytlačováním [14]. Pro metodu vytlačování se užívá vícemolekulární typ polystyrenu s nízkou tekutostí. Pro výrobu tepelným tvarováním jsou výjimečně vhodné polystyrenové fólie a desky, především v obalové technice (například výroba jogurtových kelímků) [13].

Vzhledem ke své nízké navlhavosti není nutno předsoušet polystyrenový granulát ještě před vlastním zpracováním [13].

Většinu typů polystyrenu je možno použít pro výrobu předmětů, které jsou ve styku s potravinami, avšak je nutno zachovat doporučené postupy zpracování polystyrenu a to především zpracovatelskou teplotu. Schválené teploty se pohybují do 280 °C a rozhodně by neměly být překračovány, jelikož při vyšší teplotě je riziko nebezpečného rozkladu polystyrenu, což se projevuje nasládlým pachem toxického styrenu. Tento styren může pak přejít z polystyrenových obalů do potravin (zejména mlékárenských výrobků) [13].

Polotovary a výrobky z polystyrenu se dají dostatečně kvalitně spojovat na patřičné technické a kvalitativní úrovni pomocí svařování nebo lepení. Svařování je prováděno horkým vzduchem či nahřátým zrcadlem, při lepení se využívá jeho dobré rozpustnosti v halogenovaných, aromatických uhlovodících, v ketonech a esterech. Taktéž pozitivních výsledků se může dosáhnout nanesením rozpouštědla na lepené povrchy a jejich vzájemným přitlačením [14].

Předměty vyrobené z polystyrenu jsou vhodné k lakování a stejně tak i k potiskování, Pro pokovování se využívají vakuové pokovovací aparatury [4].

1.1.5 Použití

Polystyren našel uplatnění v nepřeberné řadě průmyslových odvětví a výrobních procesů. Největší množství polystyrenu cca 36 % je spotřebováno jako obalový materiál především v potravinářském průmyslu, tj. kelímky na jogurty, víčka, lahvičky atd. Z hlediska konzumentů patří mezi největší výhody snadné otevírání těchto obalů, nízká hmotnost a vynikající ochrana potravin před zkažením. Mezi další průmyslová odvětví, využívající hojně polystyrenu, lze uvést např. výrobu domácích spotřebičů (mrazáky, chladničky, vysavače) a spotřební elektroniky (skříně audio-video techniky, obaly audiovizuálních nosičů). Ve zdravotnictví byl polystyren preferován pro vynikající čírost, zpracovatelnost a zachování těchto vlastností i po sterilizaci (např. Petriho misky, květy a zkumavky). Vzhledem k vynikajícímu poměru mezi cenou a mechanickými i tepelně izolačními vlastnostmi našly polystyreny široké uplatnění ve stavebnictví [3].

1.2 Kopolymery styrenu

Významnou skupinu plastů tvoří kopolymery styrenu s akrylonitrilem, butadienem a metylmetakrylátem.

1.2.1 Houževnatý polystyren (HIPS)

Pro některé způsoby využití polystyrenu bylo nutné odstranit jeho nevýhodné vlastnosti, např. jeho křehkost, při současném zachování jeho předností [14].

Výroba

Polystyren lze upravovat na tzv. houževnatý polystyren chemickým roubováním polymerujícího styrenu na kaučuk, což se obvykle provádí polymerací v bloku či v suspenzi nebo mechanickým směřováním obou složek za vhodných podmínek. Houževnatý nebo také rázuvzdorný polystyren je kopolymer styrenu s 5 - 15 % butadienu [1].

Vlastnosti

Houževnatý polystyren se řadí mezi amorfní termoplasty a vzhledem ke svému obsahu kaučuku přestává být průhledný a je naopak zakalený [8]. Nejdůležitější vlastnosti houževnatého polystyrenu jsou uvedeny v následující tabulce:

Tab. 1 Vlastnosti polystyrenu a houževnatého polystyrenu [13]

Vlastnost	Jednotka	Polystyren	Houževnatý polystyren
Hustota	g/cm ³	1,05	1,04 - 1,05
Index toku taveniny, 200 °C, 5 kg	g/10 min.	1 - 25	1,5 - 25
Pevnost v tahu	MPa	30 - 60	19 - 40
Pevnost v ohybu	MPa	50 - 100	38 - 80
Tažnost	%	3 - 4	20 - 50
Tvrdość kuličkou	MPa	150 - 160	60 - 140
Rázová houževnatost Charpy, 23 °C	kJ/m ²	10 - 20	45 a více
Vrubová houževnatost Charpy, 23 °C	kJ/m ²	2	5,6 - 8,14
Teplota měknutí dle Vicata B	°C	78 - 102	70 - 97

V důsledku obsahu kaučukovité složky je houževnatý polystyren odolný vůči prudkým úderům, zvýšila se jeho tažnost, ale poněkud ztratil na své pružnosti i pevnosti. Citlivost vůči vrubům a zářezům je minimální. Elektrické a dielektrické chování je, z důvodu nízké polarizability polymeru, dobré a neliší se od polystyrenu [4]. Houževnatý polystyren lze využívat do maximální teploty až 70 °C a minimální teploty kolem -50 °C [15].

Užitné vlastnosti houževnatého polystyrenu jsou podstatně ovlivňovány přítomností butadienu, který je za běžných provozních teplot v kaučukovitém stavu. Jeho teplota skelného přechodu se nachází hluboko v záporných hodnotách až v -90 °C. V tomto stavu je přítomný kaučuk schopen absorbovat velké množství mechanické energie při rázovém namáhání, nebo může v polystyrenu vyvolávat takové změny, které energii dodanou z vnějšku absorbují, k čemuž napomáhá i jemná mikroskopická struktura houževnatého polystyrenu [13]

V oblasti chemické odolnosti je na tom poněkud hůře než standardní polystyren, což se projevuje žloutnutím vlivem prostředí a ztrátou houževnatosti. Výhodné je jeho použití pro vnitřní účely za běžného osvětlení a teplot. Ovšem stejně jako standardní polystyren je náchylný ke korozi za napětí [6].

Zpracovatelnost

Při zpracování houževnatého polystyrenu lze použít všechny základní technologie, avšak oproti standardnímu polystyrenu houževnatý při vstřikování hůře zatéká. Z tohoto důvodu se používají vstřikovací stroje s poměrem 16 - 20. Výrobky zpracované vstřikováním polystyrenu se lehce uvolňují z formy. Při tomto procesu se pro typy polystyrenu se zvýšenou houževnatostí (jako je KRASTEN 552M) pohybují vstřikovací teploty mezi 180 až 260 °C. Obvyklá teplota formy je 10 až 60 °C, ale je třeba počítat se smrštěním o 0,3 až 0,6 %. Při teplotách 200 až 240 °C se metodou vytlačování vyrábí profily nebo desky určené pro další tepelné tvarování. Pro vytlačování se volí odplyňovací šneky s poměrem sahající až ke 30. Vzhledem ke své vlastnosti viskoelastické je houževnatý polystyren velmi vhodný pro tepelné tvarování (při teplotách 120 až 150 °C) [6, 16].

Předměty vyrobené z houževnatého polystyrenu můžeme dále upravovat (svažovat, lepit a potiskovat) stejně jako standardní polystyren [14].

Použití

Houževnatý polystyren má využití právě tam, kde křehký standardní polystyren již není dostatečně odolný proti rázovému a zvýšenému mechanickému namáhání. Zejména se jedná o kryty různých elektrických a elektronických přístrojů (hlavně televizí), kelímky na jogurty, ohebné nábytkové profily, obaly, klávesnice počítačů, vnitřky chladniček atd. [4].

1.2.2 Kopolymer styren-akrylonitril (SAN)

Jedná se o kopolymer styrenu s 22 až 27 % akrylonitrilu, jež je vyráběn roztokovou polymerací a co do srovnání s houževnatými typy polystyrenu je tvrdší, lesklejší a transparentnější. Po chemické stránce se jedná o nejvíce rezistentní druh ze všech styrenových plastů, je vysoce odolný vůči olejům a alifatickým uhlovodíkům. Mezi jeho zápory patří, oproti standardnímu polystyrenu, horší elektroizolační vlastnosti a žlutavé zabarvení. V závislosti na zvýšeném obsahu akrylonitrilu jsou horší jeho tokové vlastnosti a taktéž je snížena jeho schopnost propouštět plyny. Velká část vyprodukovaného materiálu se využívá na výrobu předmětů vyztužených skleněnými vlákny, dále na technické produkty, např. kryty projektorů, součásti vnitřního vybavení automobilů [11].

1.2.3 Kopolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS)

Existuje více typů, které se liší především teplotní odolností, a tuhostí, jichž se docílí tak, že jsou použity kopolymerující složky v různém poměru a to v rozmezí 45 až 70 % styrenu, 10 až 30 % akrylonitrilu a 15 až 50 % butadienu [1]. Mezi jeho vlastnosti patří tuhost, pevnost, tlumení vibrací a nárazů, je hořlavý a houževnatý a to dokonce i při snížené teplotě. Speciální typy je možno použít až do -40 °C. Za tepla je jeho teplotní odolnost, tvarová stálost a odolnost proti korozi za napětí lepší než u PS a SAN. K záporům patří horší elektroizolační a dielektrické vlastnosti, proti povětrnosti má sníženou odolnost, dále může mírně navlhat, statickou elektřinou se příliš nenabíjí, po chemické stránce neodolá chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům, esterům a ketonům. Mezi klady převažuje fakt, že je zdravotně nezávadný, je rezistentní vůči zásadám i kyselinám, tukům, olejům a některým uhlovodíkům, speciální typy je možno galvanicky pokovovat [18].

Ačkoliv je zpracovatelnost terpolymeru ABS horší než u PS, dají se dobře zpracovávat vstřikováním a vytlačováním [17].

Využití ABS je rozmanité, jedná se zejména o strojírenskou oblast (např. rukojeti nářadí), dále při konstrukci lodí (trupy lodí), v obalové technice (přenosné skříňky na nářadí), ve stavebnictví (vany a sprchové kouty), ve spotřebním průmyslu (ochranné sportovní přilby a kryty domácích elektrospotřebičů) atd. Mezi majoritní odběratele patří automobilový průmysl (využívá se při výrobě palubních desek a nárazníků). Obzvláště se využívá v podobě kompozitních materiálů, konkrétně polymerů, vyztužených skleněnými vlákny o obsahu 20 až 40%, což vede k dalšímu zlepšení jejich mechanických vlastností [17].

1.2.4 Kopolymer styren maleinanhidrid (SMA)

Hlavní charakteristiky kopolymeru styrenu s anhydridem kyseliny maleinové jsou jeho transparentní vzhled, vysoká tepelná odolnost a rozměrová stabilita. Současně je vysoce reaktivní díky maleinanhidridové skupině a rozpustný v alkalickém roztoku případně i v disperzi. Teplota skelného přechodu SMA je nad 125 °C [6].

Své využití našel především v nanokompozitech jako kompatibilizátor, jež zlepšuje afinitu komponent polymeru a nemodifikovaného či modifikovaného jílového minerálu [20]. Dále se využívají k úpravě toku taveniny termoplastu [21].

1.2.5 Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát (ASA)

Zamění-li se v procesu výroby ABS butadienový kaučuk za kaučuk akrylátový, vznikne polymer akrylonitril-styren-akrylát, který je výrazně odolný vůči povětrnosti. Vlastnostmi je velmi podobný ABS, má však nespornou výhodu a to vyšší odolnost proti UV záření, obzvláště s přidavkem stabilizátorů [1].

Právě díky své odolnosti proti zežloutnutí se používá na výrobky ve velké míře vystavené povětrnosti, jako například dopravní signální svítidla, zahradní nábytek, schránky na dopisy, prkna pro surfování a mřížky na chladiče vozidel [1].

2 NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie v současnosti představují nejdynamičtěji se rozvíjející obor, který se zabývá vývojem nových struktur materiálů, jejichž rozměry odpovídají úrovni nanometrů, tedy atomové a molekulární úrovni. Pojem „nano“ je v inženýrské praxi běžně znám a vyjadřuje jednu miliardtinu (10^{-9}) základní jednotky [22].

Za zakladatele myšlenky využití možností nanotechnologií je považován americký fyzik a nositel Nobelovy ceny Richard Feynman, který v roce 1959 předpověděl možnost vytváření materiálů a mechanismů na úrovni atomů a molekul s tím, že příroda umí tyto struktury vytvářet a využívat [23]. Od 80. let minulého století bylo možné sledovat a měřit děje až na úrovni atomů pomocí Skenovacího tunelovacího mikroskopu a Mikroskopu atomových sil [22].

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je v současné době nejčastější v oblastech běžného života jako je elektronika, zdravotnictví, strojírenství, stavebnictví, chemický průmysl, textilní průmysl, elektrotechnický průmysl, optický průmysl, automobilový průmysl, kosmický průmysl, vojenský průmysl, životní prostředí. V posledních deseti letech nalézají veliké uplatnění v oblasti nanoelektroniky. Objev obří magnetické rezistence (GMR) ve vrstvách rozměru nanometrů, vedl již k praktickému využití senzorů nové generace při nádorových onemocněních mozku, proudových senzorů nebo tenzometrů [24].

Moderním trendem v materiálovém výzkumu je aplikace nanotechnologií v plastikářském průmyslu. Nanokompozity na bázi vrstevnatých jííl s polymerní maticí mohou dosáhnout zlepšení nejen některých fyzikálně mechanických vlastností a ale také tepelné odolnosti nebo bariérových vlastností [22]. Polymerní nanokompozity se také vyznačují vysokým stupněm disperze plniva v polymerní matici, čehož je dosaženo organofilizací a nebo kompatibilizací. Těmito procesy se sníží povrchové napětí a zajistí se adheze mezi fázemi. Kromě uvedených vlastností se používáním nanočástic v polymerní matici zvyšuje jejich odolnost vůči chemikáliím a mění se jejich chování při světelném či jiném záření. Jejich důležitou vlastností je lepší rozměrová stálost při vysokých teplotách, která je využitelná v automobilovém průmyslu k použití pro tepelně namáhané součástky, například v motorech [25]. Velmi dobré bariérové vlastnosti nanokompozitů našly již komerční využití v obalové technice pro potravinářství [22] nebo jako izolační materiál [26].

2.1 Jílové minerály

Jíly jsou horninové materiály vznikající jako produkty zvětrávání hornin a to jmenovitě vyvřelých, jako je žula a čedič, nebo metamorfovaných především rula a svor, anebo sedimentárních, to jsou živcové arkózy [27]. Nachází se v litosféře planety a jsou její dominantní složkou [28].

Mezi jílové minerály patří nejen všechny fylosilikáty, ale i některé oxidy a hydroxidy, které dodávají jílové hmotě plasticitu, a nebo ji také vytvrzují po vypálení [29].

Z chemického hlediska jsou to hlinitokřemičitany s hydroxylovými skupinami v struktuře. Charakteristiky plastické suroviny závisí zejména na druhu, velikosti, tvaru částice a na struktuře jílového minerálu [27].

Za jílové minerály bývají běžně považovány hydratované, amorfní či různě dokonale krystalické fylosilikáty s částicemi menšími než 2 μm . Tyto nepatrné rozměry, spolu s jejich vrstevní strukturou umožňují vznik jedinečných vlastností celé řadě jílových minerálů, k nimž patří zejména [30]:

- Druh i množství vyměnitelných kationtů (v přírodě jsou to nejčastěji draslík, sodík, vápník, hořčík, vodík a jeho oxoniový kation či kation amonný) ovlivňují jejich fyzikální vlastnosti. Tím je ovlivněna i využitelnost jílových minerálů. Pro svou největší výměnnou kapacitu a tedy největší využitelnost jsou využívány filosilikáty, vermikulitové a smektitové skupiny. Hlavně proto, že mají rozsáhlý vnitřní povrch. Pro své sorpční vlastnosti mají jílové minerály nepopíratelný význam v oblasti ukládání toxického nebo radioaktivního odpadu.
- Schopnost jílových minerálů vázat vodu. Hydratace vyměnitelných kationtů vede k oddalování vrstevních komplexů, čímž dochází k bobtnání jílu. Fylosilikáty bobtnají tím výrazněji, čím více klesá náboj vrstevního komplexu. Bobtnání se projevuje především u vermikulitů a nejvíce u smektitů. U chloritů a slíd je téměř nulové. Množství i způsob vazby vody určují technologické vlastnosti jílových surovin jako je plastičnost, vazkost, tvarová stálost, tixotropie, schopnost tvořit suspenze aj.
- Jejich reakce s organickými látkami. Vhodnou úpravou některých jílových minerálů, zejména smektitů a vermikulitů, lze tvořit produkty schopné reakcí s organickými látkami za vzniku tzv. organo-jílových komplexů.

2.1.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty, jako hlavní skupina, se podle mineralogické nomenklatury dělí na: podskupiny kaolinitů (antigorit, halloysit), pyrofyilitů (mastek), slíd (annit, illit), smektitů (montmorillonit, hektorit, saponit), vermikulitů (vermikulit) a chloritů (klinochlor). Skupina pravidelně smíšených struktur může obsahovat montmorillonit/illit [31].

Struktura fylosilikátů

Základní strukturou fylosilikátů jsou vzájemně rovnoběžné vrstevní komplexy, které jsou navíc svázané se slabšími vazebnými interakcemi. Důsledkem tohoto uspořádání je dokonalá štěpnost krystalů rovnoběžně s vrstevními rovinami. Řada fylosilikátů se ovšem v přírodě vyskytuje výhradně ve formě jemnozrnných zemitéch až celistvých agregátů. Za sucha jsou měkké až sypké, za vlhka plastické. Nejčastěji se vyskytují v barvě bílé, světle šedé nebo jiné světlé barvě [30].

Základní stavební jednotka všech fylosilikátů je tetraedr SiO_4 , který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí, kolmých na směr (001) (viz. Obrázek 4) Čtvrtý kyslík směřuje kolmo nad rovinu sítě. V ideálním případě má tato síť hexagonální symetrii. Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, kde síť tetraedrů jsou skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodičita vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit a halloysit). Obecnou vlastností fylosilikátů je dokonalá štěpnost podle báze (001) [32].

Oktaedr je druhým základním stavebním prvkem fylosilikátové struktury. Hliníkový atom je zde obklopen šesti atomy kyslíku. Oktaedry jsou seskládány plochou oktaedru kolmo k (001), takže tři anionty kyslíku (nebo hydroxyly) tvoří spodní vrstvu a tři anionty tvoří horní vrstvu a mezi vrstvami jsou uloženy oktaedrické kationty, nejčastěji jsou to kovy hliník a železo anebo hořčík [32].

Podle obsazení strukturálních pozic rozlišujeme trioktaedrické a dioktaedrické sítě. Trioktaedrické sítě jsou obsazovány dvojmocnými kationty hlavně Mg a Fe. Všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny. Trioktaedrická síť je elektricky neutrální [30].

Dioktaedrické sítě jsou obsazovány trojmocnými kationty nejčastěji Al^{+3} a Fe^{+3} a to tak, že dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny. Stejně jako trioktaedrická síť je i dioktaedrická síť elektricky neutrální [30].

Jílové minerály běžně mívají dvouvrstvou nebo trojvrstvou strukturu. U dvouvrstvých minerálů např. kaolinit se střídá vždy jedna vrstva tetraedrů SiO_4 (T) a jedna vrstva oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{O})$ [33].

U trojvrstvých minerálů např. montmorillonit je vždy jedna vrstva oktaedrů obklopená dvěma vrstvami tetraedrů v sendvičovém uspořádání TOT. Toto uskupení se u minerálů periodicky opakuje a to tak, že mezi opakujícími se vrstvami je mezivrstevní prostor vyplněný vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů, ale i kovů alkalických zemin. Kationty, vyskytující se v mezivrstvě, jsou způsobené nedokonalostí krystalové mřížky. Náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech nebo Fe^{2+} , Mg^{2+} apod. za Al^{3+} v oktaedrech mají za úkol nahrazovat vznikající disbalanci iontů v mřížce [34]. Tloušťka jedné vrstvy jílových minerálů dosahuje cca. 1 nm. Struktura fylosilikátu (konkrétně montmorillonitu) je prezentována na Obrázku 4 [35, 36, 37, 38, 58].

V oktaedrech i tetraedrech jsou atomy vzájemně vázány relativně pevnými iontově kovalentními vazbami [39]. Dvě tetraedrické sítě jsou propojeny vrstvami bazálních kyslíků prostřednictvím slabých Van der Waalsových mezimolekulových sil nebo prostřednictvím mezivrstevního kationtu. Tetraedrická síť se propojuje přes apikální kyslíky s kyslíky vrstvy oktaedrické nebo se mohou spojovat bazální kyslíky tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami sítě oktaedrické prostřednictvím vodíkových vazeb [32].

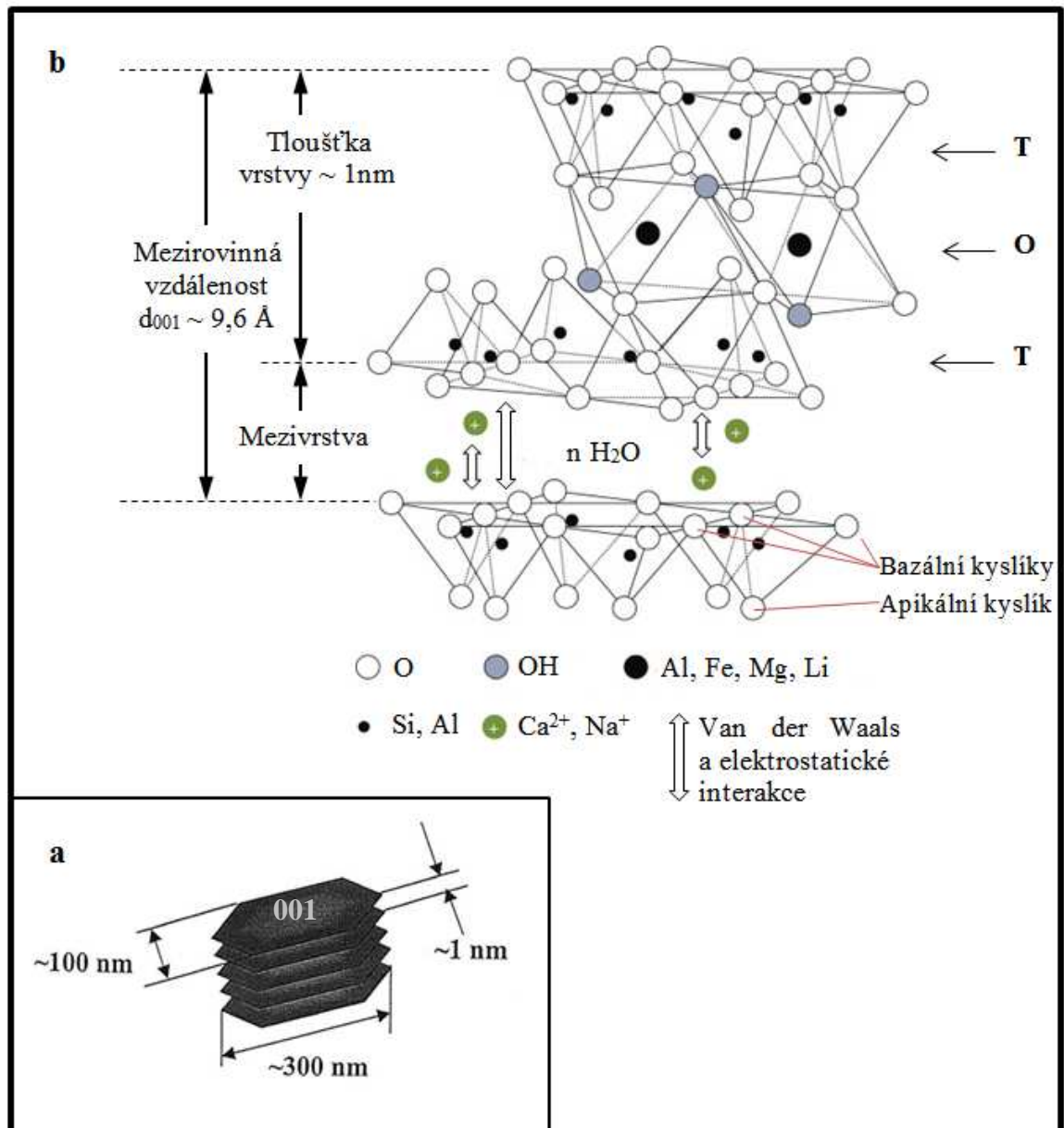
Struktura některých fylosilikátů, například montmorillonitu, obsahuje katalytická aktivní místa, která umožňují jeho použití jako účinného katalyzátoru v organických syntézách. Zároveň fylosilikáty slouží pro ukotvení kovových nanočástic případně oxidů kovů [40].

Nejčastěji používaným vrstevnatým silikátem je minerál montmorillonit [28].

Montmorillonit

Montmorillonit byl objeven už v roce 1847 ve Francii v oblasti Monmorillon Damouron a Salvetatou [41].

Montmorillonit vzniká zvětráváním živců (sodnovápenatých) především ze sopečných vyvřelin a jejich tufů v zásaditém prostředí v poměru Al_2O_3 a SiO_2 1:3 až 4 [27].



Obr. 4. Struktura fylosilikátu: a) tvar částice montmorillonitu a b) struktura montmorillonitu [35, 36, 37, 38, 58].

Patří mezi minerály třídy smektitů. Chemický vzorec montmorillonitu je $(\frac{1}{2} \text{Ca}, \text{Na})_{0,25-0,6}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Hustota montmorillonitu je $2 - 3 \text{ g/cm}^3$ [30]. Montmorillonit se skládá z 50 až 55 hm. % SiO_2 , z 16 až 20 hm. % Al_2O_3 , z 0,06 až 6 hm. % Fe_2O_3 , z 0,5 až 3 hm. % CaO , ze 4 až 6 hm. % ostatních látek a z 8 až 23 hm. % H_2O [39].

U montmorillonitu jsou nejčastěji využívanými vlastnostmi jemnost částic (částice jsou menší než 2 mikrony) nebo struktura označovaná jako „balíček karet“, používána v hybridních systémech polymer-montmorillonitu. Dále je využívána schopnost iontové výměny, vysoký povrchový náboj a aktivní místa na povrchu montmorillonitu. Poslední podstatnou vlastností je kyselost montmorillonitů a to ve smyslu Lewisovy/Broenstedtovy teorie [34].

Jíly, u kterých je montmorillonit hlavním jílovým minerálem, se nazývají bentonity. Bentonit je pro své mineralogické složení a technologické vlastnosti oblíbený a je využíván velmi všestranně. Největší spotřeba je ve slévárenství, kde je využíván jako pojiva nebo jako sorbent (při odbarvování, čištění odpadních vod, filtraci a při vysoušení). Také se s ním lze setkat ve formě plnidla do barev a laků. Neméně je využíván i ve farmacii a kosmetice [42]. Ve stavebnictví se používá jako těsnicí materiál a je využitelný i v zemědělství [43].

Významná ložiska montmorillonitu v České republice se nacházejí v Doupovských horách [42].

2.2 Modifikace jílových minerálů

Modifikace jílového minerálu může být provedena různými způsoby [34]:

- Adsorpce
- Iontová výměna s anorganickými kationty i kationickými komplexy za organické kationty – surfaktanty
- Iontová výměna s organickými kationty
- Vazba s organickými i anorganickými anionty zejména na hranách mřížky
- Vazba s organickými látkami (grafting – roubování, coating – povrchová úprava)
- Reakce s kyselinami
- Expanze (vyztužení) mezivrstevného prostoru pomocí různých kationtů typu poly(hydroxykov)
- Polymerizace (interlamelární, interčásticová, intračásticová)
- Dehydroxylace, kalcinace
- Delaminace a reagace nanočástice u smektitů
- Fyzikální a jiné úpravy (ultrazvukem, plasmou, lyofilizací, atd.)

V přírodní formě jsou jílové minerály hydrofilní a nemají dobré sorpční vlastnosti pro sorpci málo polárních až nepolárních organických látek. Modifikací (organofilizací) je do jejich mezivrstevního prostoru zabudována organická látka a vzniká anorganicko-organický komplex, který sorpci nepolárních organických látek umožňuje. 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 [21].

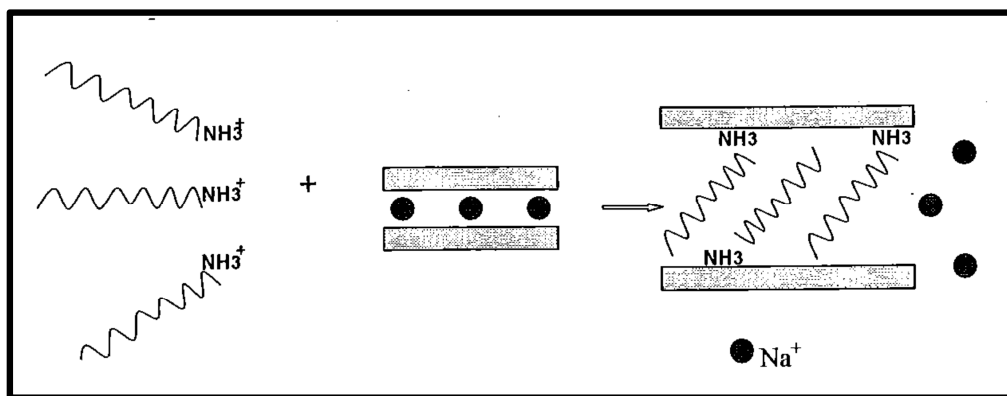
Tři způsoby modifikace vrstevnatých minerálů, z nichž jsou dva fyzikální a jeden chemický, jsou ion-výměnná, ion-dipólová metoda a roubování.

Ion-výměnná metoda

Nejstarší iontovou výměnou je jak organická (s kvarterními amoniiovými bázemi – příprava organobentonitů, fosfoniovými nebo pyridinovými solemi), tak i anorganická (natrifikace, úprava minerální kyselinou) [34].

Tato výměnná reakce je založena na schopnosti vrstev silikátu navazovat určité kationty a současně je zadržet ve výměnném stavu. Jelikož reakce probíhá ve vodném roztoku, často se označuje jako „mokrý“ cesta. V průběhu této reakce se tvoří soli, proto se produkt musí vymývat vodou [45].

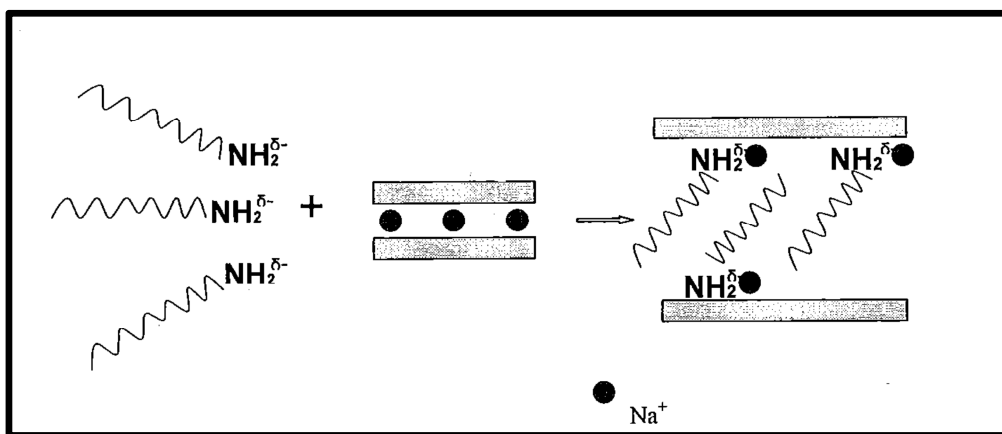
Jako interkalační činidla se používají organické sloučeniny (nejběžněji používané jsou aminokyseliny, alkylamoniové organokationty obvykle s dlouhým alkylem a silany), které mají afinitu jak k polárnímu minerálu, tak i k nepolárnímu polymeru. Obsahují totiž hydrofobní část, jež zajišťuje mísitelnost s polymerem a hydrofilní skupiny mající afinitu k povrchu jílu. Princip organofilizace iont-výměnnou metodou je znázorněn na Obrázku 5 [45].



Obr. 5. Schéma průběhu ion-výměnné reakce [45]

Ion-dipólová metoda

Mechanismus ion-dipolové metody je založen na interakci dipólů určitých organických sloučenin (alkylaminů) a mezivrstevního kationtu. Ion-dipólové interakce lze provádět v tavenině příslušného interkalačního činidla a tím odpadá nutnost vymývání vedlejšího produktu reakce. Z tohoto důvodu se ion-dipólová metoda označuje jako „suchá“ cesta. Princip organofilizace ion-dipolovou metodou je znázorněn na Obrázku 6 [45].



Obr. 6. Schéma průběhu ion-dipólové reakce [45]

Chemická modifikace – roubování

Jinou metodou modifikace je roubování organických látek na povrch vrstev jílu. Tyto látky pomáhají oddalovat jednotlivé vrstvy jílu a tím dochází k snadnému pronikání polymeru do mezivrstev. Separací vrstev jílu se sníží energie potřebná k interkalaci a zvýší se afinita jílových destiček k polymerní matici [46].

Organicky modifikované jílové minerály vykazují relativně velkou chemickou a mechanickou stabilitu, jejich nezanedbatelnou výhodou je, že jsou připraveny z běžně dostupných surovin [44].

Organofilizace má i své nevýhody. Organicky modifikované jíly degradují za vysokých teplot, potřebných při zpracování nanokompozitů a tím je způsobený návrat hydrofility silikátové vrstvy. Tato nestabilita organických jílu může nepříznivě ovlivnit stabilitu polymeru. Mezi další nevýhody patří zvyšující se cena plniva, omezená dostupnost modifikátorů a jejich slabá toxicita. Vysoký obsah plastifikujícího

modifikátoru (cca 20 – 50 hm. %) částečně snižuje ztužující efekt silikátových vrstev v polymeru [26].

Firma Southern Clay Product vyrábí sérii organofilizovaných vrstevnatých silikátů s obchodním názvem Cloisite[®] s deriváty aminů přírodního původu obsahující směsi nestejně dlouhých nasycených i nenasyčených uhlovodíkových řetězců: amin z kokosových ořechů s převažující délkou řetězců 12 uhlíků, z rafinovaného živočišného vosku s C-18 a z řepkového semene s C-22 [26].

Organicky modifikované jílové minerály lze použít pro sorpci ropných látek, olejů, fenolů a chlorovaných fenolů z kontaminovaných vod a pro přípravu nanokompozitních polymerních materiálů [44].

Pro charakterizaci organofilních jílových minerálů se používá prášková rentgenová difrakční analýza (RTG), při které se zjišťují změny hodnot bazální mezirovinné vzdálenosti d_{001} . Hodnoty d_{001} se mění v závislosti na typu a velikosti kationtu obsaženého v mezivrstvi. Organické kationty obecně hodnotu d_{001} zvyšují. U smektitů je známo, že na vyměněné organické kationty se mohou vázat pomocí Van der Waalsových sil další organické kationty, takže celková koncentrace organické látky je vyšší, než je hodnota kationtové výměnné kapacity daného smektitu [44].

2.3 Nanokompozity

Označení nanokompozity se uděluje materiálům v pevném stavu, které jsou složeny ze dvou a více heterogenních složek za předpokladu, že alespoň jedna složka svými rozměry nepřesahuje hodnotu 100 nm. Můžeme je nalézt ve volné přírodě, v podobě schránek koryšů nebo kostí. Uměle vyrobené se používají již od 70. let 20. století, kdy se začali do polymeru přidávat mleté přírodní materiály jako plnivo [22].

Nanočástice jsou obvykle aktivní látky, které jsou pravidelně rozmístěné v inertní matici. Inertní matrice má za úkol jednotlivé nanočástice nést a pevně je spojovat, zároveň však také brání bezprostřednímu kontaktu mezi sebou. K inertní matici patří například TiO_2 , SiO_2 a organické polymery [47]. Vzhledem k významnému poměru velikosti aktivního povrchu k objemu nanočástic, je možné dosáhnout srovnatelného, nebo i lepšího efektu u materiálu matrice se znatelně menším hmotnostním podílem přídatku nanočástic, což je významný klad nanokompozitních materiálů ve srovnání

s klasickým kompozitním materiálem [22]. Ve výsledných vlastnostech nanokompozitu se odráží složení částic, jejich tvar a uspořádání [47].

Polymerní nanokompozity mají v matici polymeru rozptýleno jako nanoplivo hydrofilní jílový minerál (např. montmorillonit). Nevýhodou některých polymerních matic (např. polystyrenových) je jejich nepolární charakter při použití v oblasti vrstevnatých nanokompozitů. K získání hydrofobního vrstevnatého jílu a tím lepší disperze plniva v polymerní matici je třeba provést organofilizaci a následně kompondaci. Organofilizace je úprava jílového minerálu pomocí organické látky, při které dochází k oddálení mezivrstvy jílového minerálu a současně k vmezeření organické látky. Během kompondace dochází ke smíchání již upraveného jílového minerálu s polymerní maticí, a současně k interkalaci/exfoliaci nanopliva [45].

Pro zvýšení dispergovatelnosti jílu do polymeru a ještě lepší vzájemné mísitelnosti se do polymerního nanokompozitu přidávají kompatibilizátory [48].

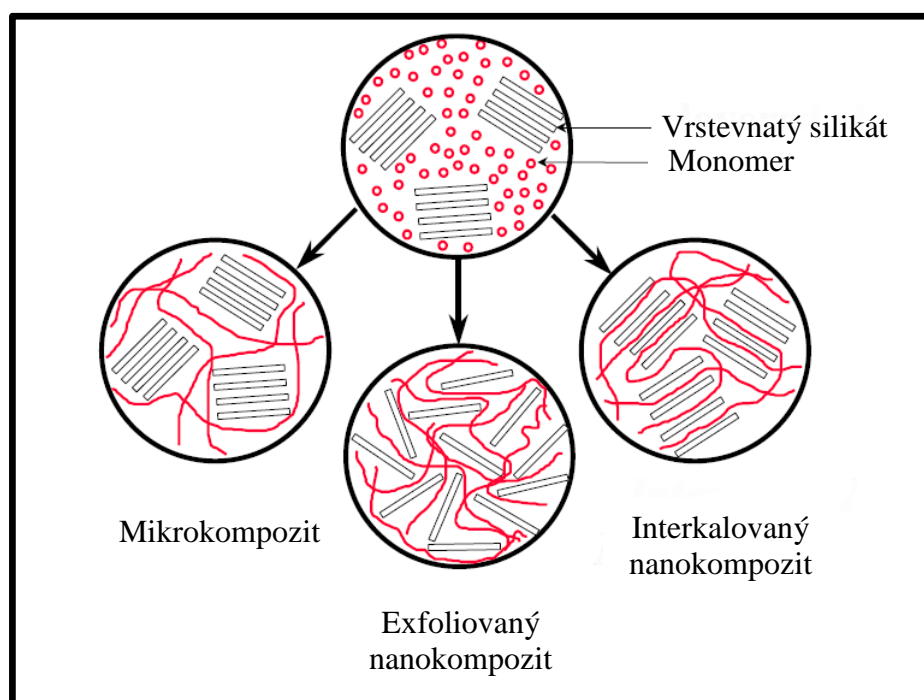
Polymerní nanokompozity mají dnes využití v automobilovém průmyslu, v letectví [49] a v potravinářském průmyslu, kde fólie vyrobená na bázi nanokompozitu je transparentní a má lepší bariérové vlastnosti (například propustnost pro oxid uhličitý, kyslík, vodní páru) i mechanické vlastnosti (je pevnější a tužší), než běžná folie. Použitím obalových materiálů, vyrobených na základě nanokompozitů, lze prodloužit trvanlivost potravin. Již se na trhu objevilo pivo a sycené nealkoholické nápoje, které jsou baleny do PET lahví vyrobených na bázi nanokompozitu (v matici polyetylentereftalátu je do 5 % nanočástic montmorillonitu) [47]. Hybridní materiály, tvořené jílovými částicemi a účinnými látkami nabízejí cílený transport biologicky aktivních látek, případně vznikají materiály s antibakteriálními účinky. [40].

2.3.1 Struktura jílových nanokompozitů

Polymer-jílové nanokompozity lze rozdělit na tři struktury a to v důsledku rozdílných podmínek přípravy a jednotlivých složek, které obsahují. Tyto struktury lze vidět na Obrázku 7 [51], jedná se o [49]:

- Mikrokompozit – dílčími vrstvami jílu v tomto kompozitu neprostupují polymerní řetězce a proto se jílové částice rozměrově pohybují v řádech mikrometrů.

- Interkalovaný nanokompozit – jednotlivé vrstvy plniva jsou odděleny polymerními řetězci, tudíž dochází k jejich oddálení, nicméně zůstávají pohromadě.
- Exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit – v polymerní matrici jsou rovnoměrně rozmístěny silikátové vrstvy, které jsou kompletně oddáleny. Exfoliací v kompozitu vzniká mnohonásobná překážka, jež snižuje absorpci plynů a kapalin skrz nanokompozit [49].



Obr. 7. Možnosti interakce vrstevnatého silikátu a polymerních molekul za vzniku tří typů nanokompozitů [51].

2.3.2 Příprava jílových nanokompozitů

Cílem všech syntéz nanokompozitů je dosažení úplné exfoliace silikátových vrstev pro uvolnění jejich maximálního povrchu a zajištění co nejlepší kompatibility fází. Ztráta entropie polymerního klubka, vměstnaného mezi vrstvy, je kompenzována ziskem z jejich oddalování. Rozhodující roli hrají energie všech vzájemných interakcí mezi polymerem, silikátem a případným modifikátorem [26].

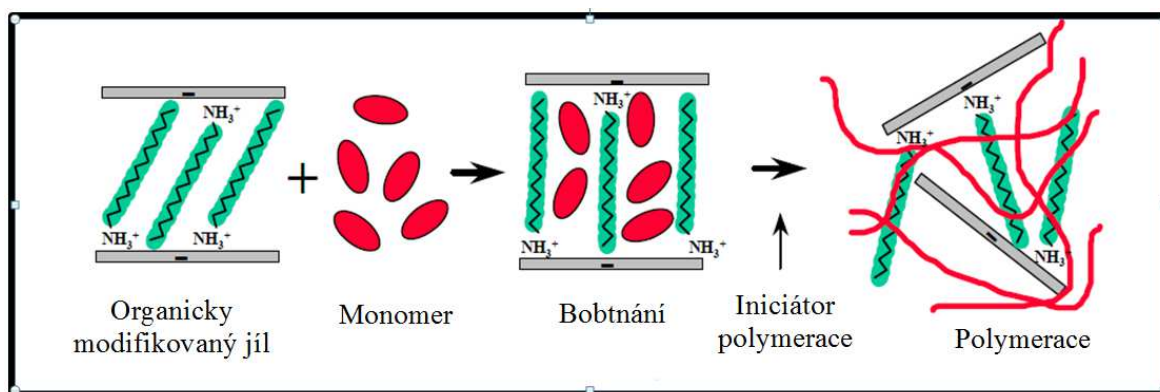
Metody syntéz nanokompozitů lze rozdělit na tyto základní typy.

Sol-gel metoda

Hlavním principem je příprava hybridní organicko–anorganické matrice. Nejprve vstupuje do přípravy sol-gelové hybridní matrice organický a anorganický prekurzor a rozpouštědlo. Oba prekurzory se míchají v přítomnosti rozpouštědla a vytvářejí hybridní matici. Následně se připraví disperze jílu se stejným rozpouštědlem a smíchá se s připravenou hybridní maticí. Pro lepší interkalaci sol-gelové hybridní matrice do mezivrstevního prostoru jílu v roztoku lze užít ultrazvuku nebo vysokorychlostního míchání. V závěru se tvoří nanokompozity, buď ve formě filmu, nebo vlákna. Neorientovaný film vzniká tak, že se vzniklý hybrid vylíje na skleněný povrch a vysuší se volně proudícím nebo ohříváním vzduchem[41].

„In situ“ interkalační polymerace

Při postupu „in situ“ je organicky modifikovaný či nemodifikovaný jílový minerál nabobtnán kapalným monomerem nebo jeho roztokem tak, aby mohl polymer proniknout mezi destičkami jílu. Polymerace může být zahájena teplem, zářením, difúzí vhodného iniciátoru nebo fixací iniciátoru mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomerem [52]. Mechanismus tohoto postupu je schematicky popsán na Obrázku č. 8 [51].



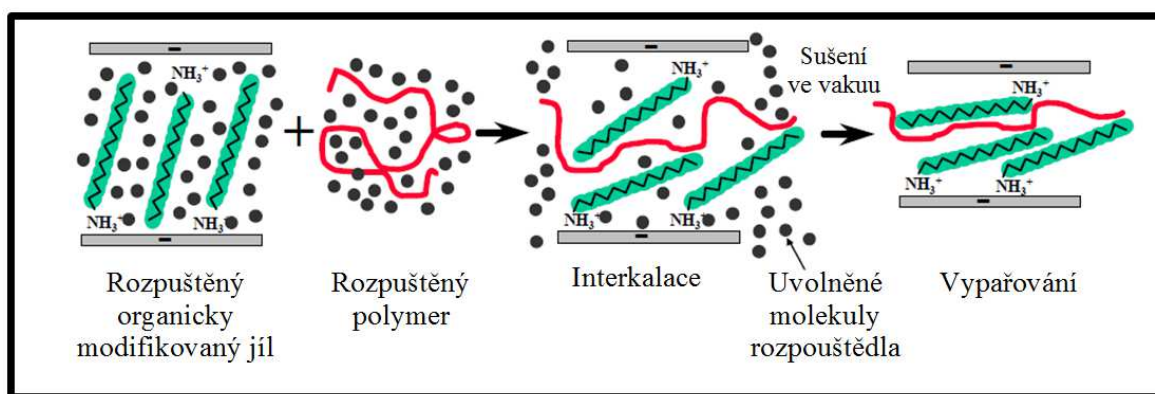
Obr. 8. Průběh „In-situ“ interkalační polymerace [51].

Interkalace z roztoku

Interkalace z roztoku je založena na systému rozpouštědel jako je toluen, voda, chloroform, N,N dimethylformamid. Při syntéze dochází k polymerové interkalaci mezi

vrstvy jílového nanoplniva. Největší předností tohoto postupu je možnost přípravy nanokompozitů z málo polárních nebo nepolárních polymerů [41].

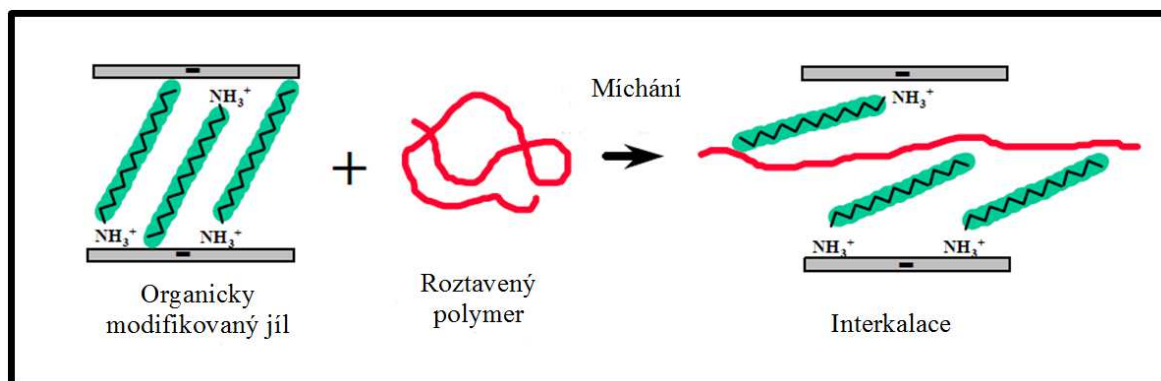
Postup přípravy je k nahlédnutí na Obrázku č. 9 a je obdobný jako při polymeraci „in situ“, jen s několika rozdíly. Nejprve se vytvoří disperze jílu v polárním rozpouštědle. Jíl nabobtná v roztoku a na jeho povrchu se vytvoří gelová struktura. Poté se rozpustí polymer v rozpouštědle a smíchá se s roztokem jílu, kde začne interkalovat mezi vrstvy jílu. Rozpouštědlo se odstraní vypařováním nebo pomocí vakua. Tento způsob přípravy nanokompozitu je vhodný pro polyetylen nebo polyimid [41].



Obr. 9. Metoda interkalace polymeru v roztoku [51].

Interkalace v tavenině

Podstatou této metody přípravy (zobrazené na Obrázku č. 10) je míchání plniva s roztavenou polymerní matricí. Jestliže je povrch vrstev dostatečně kompatibilní se zvoleným polymerem, může polymer proniknout do prostoru mezi vrstvy a vytvořit interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Parametry systému ovlivňují schopnost interkalace a její kinetiku. Větší difuzivita polymeru do mezivrstvy silikátu probíhá za vyšší teploty a s menší molární hmotností [33]. Dobu interkalace lze ovlivnit mícháním [53].



Obr. 10. Proces interkalace polymeru v tavenině [51].

Ze všech uvedených postupů je tento nejvíc šetrný k životnímu prostředí, protože při interkalaci v tavenině není třeba použít rozpouštědla [33]. Nespornou výhodou tohoto postupu je, že ho lze použít na nepolární polymer (polystyren), málo polární polymer (polyetylentereftalát) i na polární polymer (polyamid) [41].

Při přípravě nanokompozitu patří mezi nejdůležitější kroky vhodně zvolený způsob míchání jednotlivých složek – kompondace.

Kompondace

V důsledku zjištění, že většina polymerů není vhodná ke zpracování a různému využití v čisté formě, přidávají se do nich nejrůznější aditiva pro zlepšení vlastností. Proces, při kterém se aditiva důkladně smíchají s taveninou polymeru až do vzniku téměř homogenní hmoty, se nazývá kompondace [54].

Prvním krokem tohoto procesu je úprava plniva organofilizací a modifikace polymeru kompatibilizací. Tím se snižuje množství potřebné energie k překonání vazebních sil mezi vrstvami jílu a zvětšuje se vzdálenost těchto vrstev. Následně se zvolí vhodné míchací zařízení a správné nastavení parametrů míchání, tj. teploty, otáček a doby míchání, jež ovlivňují vlastnosti nanokompozitu [55]. Teplota směsi při kompondaci je vyšší, než teplota skelného přechodu polymeru [41].

Ke kompondaci se používají jednošnekové, dvoušnekové extrudéry nebo míchací dvouválce [55].

Výhodou míchacího dvouválce je velká plocha válců umožňující temperaci hmoty. K hnětení na dvouválci dochází na základě rozdílu obvodových rychlostí povrchů válců

tzv. skluzu. Intenzita hnětení materiálu je tím vyšší, čím menší je štěrbina mezi válci a čím větší je rozdíl obvodových rychlostí [56].

Malá výkonnost dvouválců a vysoké požadavky na obsluhu vedly ke konstrukci hnětičů, které mají ve srovnání s dvouválcí větší výkon, menší spotřebu energie a lepší homogenitu směsi. Ke hnětení v extrudéru dochází roztíráním hmoty na stěnách komory vlivem otáčejících se hnětadel. Nevýhodou tohoto zařízení je vznik nestejnomyšného produktu a proto musí následovat další úprava na dvouválcí nebo ve vytlačovacím stroji. Vyššího stupně disperze jílu v polymerní matrici můžeme docílit zvýšením otáček šneku, popřípadě zvolením dvoušnekového stroje místo jednošnekového nebo míchacího dvouválce [57].

2.3.3 Vlastnosti jílových nanokompozitů

V současné době se již vývoj zlepšování vlastností polymerních materiálů prostřednictvím klasických kompozitů přiblížil hranici jejich technických možností [22]. Oproti čistému polymeru a mikrokompozitu vykazují delaminované nanokompozity nižší hořlavost, lepší bariérové vlastnosti, tepelnou stabilitu a biologickou rozložitelnost u biologicky rozložitelných polymerů [58]. Polymerní jílové nanokompozity se také vyznačují sníženou rozpustností, zvýšenou UV stabilitou a lepší rozměrovou stabilitou. Další výhodou těchto nanokompozitů je úspora hmotnosti [41].

Nanokompozitní materiály, obsahující interkalované nebo exfoliované jílové částice, vykazují nižší tažnost, vyšší modul pružnosti a mění se i reologické vlastnosti polymeru [40]. Dosažení vyšší pevnosti a tvrdosti je zajištěno už při nízkém plnění (okolo 5 %) [49].

3 KOMPATIBILIZÁTORY

Příprava nanokompozitů je občas problematická. Z důvodů hydrofilnosti vrstevnatých silikátů bývá obtížné dosáhnout jejich dobré disperze v polymerních matricích, které jsou hydrofobní, proto se jílové minerály modifikují. Někdy ani modifikace jílu nestačí k dostatečnému zlepšení disperze. Proto se v současné době podstatná část vývojových prací v materiálovém výzkumu zaměřuje na hledání vhodných kompatibilizátorů. Kompatibilizací dojde ke stabilní a homogenní disperzi, která v ideálním případě vede k požadované morfologii a vlastnostem [41].

Kompatibilizací se rozumí postup vedoucí v případě polymerních směsí ke zvýšení afinity mezi nemísitelnými termoplasty snížením mezifázového napětí nebo v případě nanokompozitů k lepší interakci mezi jílovým minerálem a polymerem. Základním principem kompatibilizace je modifikace polymerní matrice, kdy se zavádějí funkční polární skupiny na polymerní řetězec [59] a při tomto procesu je hydrofobní část fyzikálně poutána k polymerní matici a hydrofilní část se iontovou interakcí váže k polárnímu povrchu vrstevnatého silikátu se záporným nábojem. [60].

Modifikací polymerní matrice nefunkčními skupinami vznikají kompatibilizátory na bázi kopolymerů s lineární nebo rozvětvenou strukturou, složené ze dvou nebo více chemicky odlišných monomerních jednotek. Monomerní jednotky v kopolymerech mohou být uspořádány v pravidelných blocích, náhodně neboli statisticky, v pravidelném střídání monomerů nebo pomocí roubovaných kopolymerů. Pro účel kompatibilizace se také využívá reakce „in-situ“ za účelem vzniku kopolymerů [41].

Snížením povrchového napětí pomocí kompatibilizátorů se zlepší disperze jílu v polymeru, zajistí se adheze mezi fázemi a díky tomu se zlepší mechanické vlastnosti výsledného materiálu. Současně se tím zabezpečí, že nanokompozit nebude zničen namáháním při zpracování [61]

Pro docílení lepší disperze montmorillonitu do polymerní matrice se využívá také organofilní úprava montmorillonitu, které se říká organofilizace (viz kapitola 2.2).

Užití kompatibilizátorů má však i svá omezení. Je to především poměrně vysoká cena aditivních kompatibilizátorů, problematická zpracovatelnost reaktivně kompatibilizovaných směsí a také účinek kompatibilizačních systémů omezený jen na určité kombinace určitých polymerů [62].

Kompatibilizační postupy byly vyvíjeny pro získání vícefázových polymerních materiálů se speciálními vlastnostmi, mohou však být použity i pro recyklaci odpadních plastů [62].

4 VÝZKUM V OBLASTI STYRENOVÝCH NANOKOMPOZITŮ VE SVĚTĚ

V současné době je velký zájem o výzkum i aplikaci polymerních nanokompozitů s vrstevnatými jílovými nanoplňivy a to hlavně z toho důvodu, že tato plniva jsou schopna poskytovat výjimečné vlastnosti. At již jde o zlepšení mechanických vlastností nanokompozitu, nebo zvýšení odolnosti hoření, či snížení propustnosti pro plyny. Avšak vlastnosti jílových nanokompozitů velmi závisí na disperzi plniva v polymerní matici. Čím lepší disperze plniva v matici, tím lepší vlastnosti nanokompozitu.

Vzhledem k aplikacím, na které se polystyrenové plasty využívají (obalový materiál, spotřební elektronika a automobilový průmysl) je samozřejmě zájem připravit i polystyrenové nanokompozity s jílovými plňivy a to s co nejlepší disperzí. Zlepšení disperze lze dosáhnout modifikací plniv nebo použitím kompatibilizátoru.

A právě tímto tématem – zlepšení disperze nanoplňvů ve styrenových nanokompozitech – se ve světě zabývají některé týmy. Jako vhodné kompatibilizátory těchto nanokompozitů se ukázaly kopolymery styren maleinanhydrid (SMA), ale zkoumají se i další možnosti.

V článku [63] autoři N. N. Bhiwankar a R. A. Weiss použili jako kompatibilizátor pro polystyrenový nanokompozit se sodným jílem dva druhy kvarterní amoniové soli sulfonovaného polystyrenu (SPS). Konkrétně šlo o tetra-oktyl amonium SPS a tetra-decyl amonium SPS ionomerní kompatibilizátory, jejichž použitím bylo u připravených nanokompozitů dosaženo exfoliované struktury a homogenní disperze plniva v matici. Kromě toho byly naměřeny vyšší hodnoty dynamického modulu pro nanokompozity s kompatibilizátory v porovnání s kompozity bez jejich použití a čistým polymerem. Avšak výsledky ukázaly, že délka alkylového řetězce kompatibilizátoru má vliv na schopnost ionomeru interkalovat nebo exfoliovat sodný jíl. Ukázalo se, že použití tetra-oktyl amonium SPS ionomerního kompatibilizátoru poskytuje nejlepší vyváženost exfoliace a zlepšení vlastností ze všech směsí.

Článek [64] se zabýval kompatibilizací nanokompozitu polystyrenu s organicky modifikovaným montmorillonitem (OMMT). Jako kompatibilizátor byl využit polystyren roubovaný anhydridem kyseliny maleinové (MAH-g-PS). Nanokompozity byly namíchány v jednošnekovém extruderu a lisovány na zkušební folie. Pro hodnocení účinnosti tohoto kompatibilizátoru z hlediska morfologie, byl využit elektronový skenovací

mikroskop a XRD analýza. Výsledky ukazují, že přidavkem kompatibilizátoru MAH-g-PS došlo k poklesu velikosti částic plniva a k jejich jemnější disperzi - došlo k částečné interkalaci. Při hodnocení mechanických vlastností kompatibilizovaných a nekompatibilizovaných nanokompozitů bylo zjištěno, že zjemnění struktury odpovídá lepší pevnosti v ohybu, ale snížil se modul v ohybu.

Další článek [65] se zabývá kompatibilizací buď neupraveného polyfenyléteru (PPE) nebo jeho kombinací s polystyrenem (PS) či houževnatým polystyrenem (HIPS). Polyfenyléter je inženýrský polymer s dobrými dielektrickými vlastnostmi, tepelnou a hydrolytickou stabilitou. Je známý jako polyfenylenoxid s velkou hydrofobní charakteristikou a všeobecně je zpracováván za teploty vyšší než 270 °C. Pro zlepšení disperze OMMT byl využit kompatibilizační systém styren-2-isopropenyl-2-oxazolin kopolymer, dále jako oxazolin funkcionalizovaný polystyren (OPS). Přidáním OPS došlo k zlepšení disperze, která se projevila redukcí intenzity píku v rentgenové difrakci a ke zlepšení mechanických vlastností. Vzniklý efekt je přičítán k chemické reakci mezi oxazolinovou skupinou a atomem kyslíku nanoplňiva. Použitím syndiotaktického PS jako polymerní matrice se vytvořila exfoliovaná struktura, někdy až zhroucená fáze. Jako optimální množství OPS pro požadovaný stupeň disperze organojílu v PPE-HIPS bylo 15 %.

Následující publikace [66] se snažila o dosažení optimální rovnováhy mezi tuhostí a houževnatostí ABS termoplastů. Článek byl dále zaměřen na studium vlivu pořadí míchání jednotlivých složek na morfologii a mechanické vlastnosti ternárních nanokompozitů. Autoři A. D. Oliviera, N. M. Larocca, D. R. A. Paul, L. A. Pessan se zaměřili na kompatibilizaci ternárních nanokompozitů polyamidů 6 (PA 6) a kopolymeru akrylonitril-butadien-styrenu s organomontmorillonitem (PA 6/ABS/OMMT). Jako nanoplňivo byl použit Cloisite 30B. Nanokompozity byly kompatibilizovány kopolymerem styren maleinanhydridem. Morfologická studie ukázala, že heterogenní fáze nemodifikovaných směsí PA6/ABS byla po přidání OMMT a SMA podstatně jemnější. Vzniklý efekt je přičítán k chemické reakci maleinových anhydridových skupin a koncových skupin polyamidu. Testování účinků kompatibilizátoru na mechanické vlastnosti vzorků získané vstřikováním ukázalo, že přidání 5 hmot. % SMA vede k dobrému poměru tuhosti a houževnatosti. Nejlepších vlastností a exfoliované struktury dosahovaly směsi [65]: kde zpočátku byl smíchán PA 6 s OMMT a později byl přimíchán ABS se SMA nebo kde ABS byl přimíchán do připravené směsi PA 6 s OMMT a SMA.

Práce [67], ve které je testován jílový nanokompozit styren-ethylen-butylen-styren kopolymer (SEBS), se zabývá vlivem kompatibilizace těchto směsí. Za účelem testování byl vybrán kompatibilizační systém SEBS roubovaný anhydridem kyseliny maleinové (SEBS-g-MA). Přidání 5 % kompatibilizátoru vedlo k jemnější disperzi částic minoritní fáze a poklesu jejich velikosti. Výsledné charakterové vlastnosti jsou vysvětleny zlepšením mezifázové adheze prostřednictvím kompatibilizátoru mezi dispergovanými fázemi. K určení této morfologie, molekulové struktury a krystalinity nekompatibilizovaných a kompatibilizovaných směsí SEBS/jíl autoři využily RTG, TEM, infračervenou fourierovou transformační spektroskopii a dynamickou mechanickou analýzu. Přidáním kompatibilizátoru byly lepší mechanické vlastnosti (pevnost v tahu) a bariérové vlastnosti.

Testováním účinků kompatibilizátorů na morfologii, mechanické, tepelné a bariérové vlastnosti nanokompozitů polystyren/jíl se zabývají autoři článku [68]. Bylo zjištěno, že přidáním kompatibilizátoru SMA s vyšší molární hmotností vznikla vysoce interkalovaná struktura. Pro hodnocení účinnosti tohoto kompatibilizátoru z hlediska morfologie byly využity RTG, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a TEM. Povrchová energie byla měřena pomocí energetické disperzní x-ray analytické metody prvků (EDX). Mechanické vlastnosti nanokompozitů s kompatibilizátorem byly mnohem lepší ve srovnání s nanokompozitů bez kompatibilizátoru. Použitím vhodné povrchově aktivní látky - fosfonia se zlepšila tepelná stabilita těchto nanokompozitů.

5 METODY PRO ANALÝZU PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ

5.1 Analýza struktury rentgenovou difrakcí (RTG)

RTG metody umožňují určit vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami silikátů [51]. Pomocí těchto metod lze také zjistit pravidelnost jejich uspořádání, velikost krystalů a podíl krystalické a amorfni fáze polymerních materiálů. Rentgenografická metoda využívá ke zhodnocení povrchové struktury, struktury řezů či celých vzorků difrakci rentgenového záření. Její pomocí je možné zjistit přibližný stupeň interkalace či exfoliace nanokompozitů [69]

Primárním zdrojem rentgenového záření je Rentgenova trubice. V ní jsou umístěny wolframová anoda a žhavená katoda, mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově desítek až stovek tisíc voltů. Vysoká teplota katody umožňuje termoemisi elektronů, které jsou přiváděným napětím vysoce urychlovány a dopadají na anodu. Anoda zase musí být chlazena vodou nebo rotací. Ke vzniku rentgenového záření dochází, když elektrony dopadající na katodu ztrácejí část své energie, která je vyzářena jako rentgenové paprsky [70].

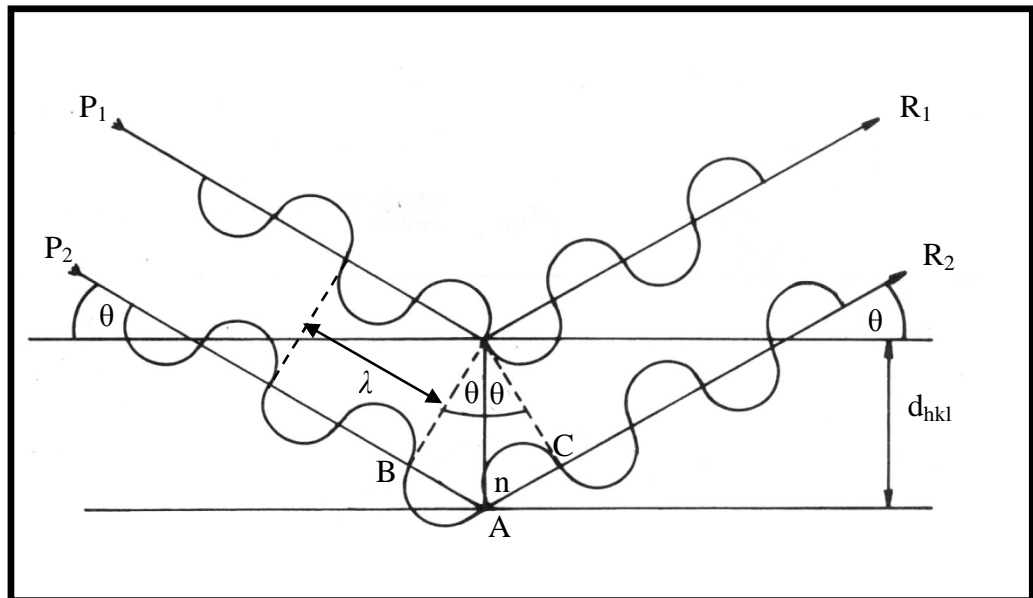
Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené od d dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků (viz Obrázek 11) Interferenční maximum difrakce paprsků nastává, když se odražený paprsek od jedné roviny opozdí vůči paprsku odraženému od vedlejší roviny. Jejich dráhový rozdíl je pak roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření [71].

Dráhový rozdíl dvou paprsků P_1P_2 a R_1R_2 je roven $2d\sin\theta$, kde θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Ze změřeného úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu d dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření λ do Braggovy rovnice [71]. Polohy difrakčních maxim najdeme při úhlech, kdy je splněna Braggova rovnice [72]:

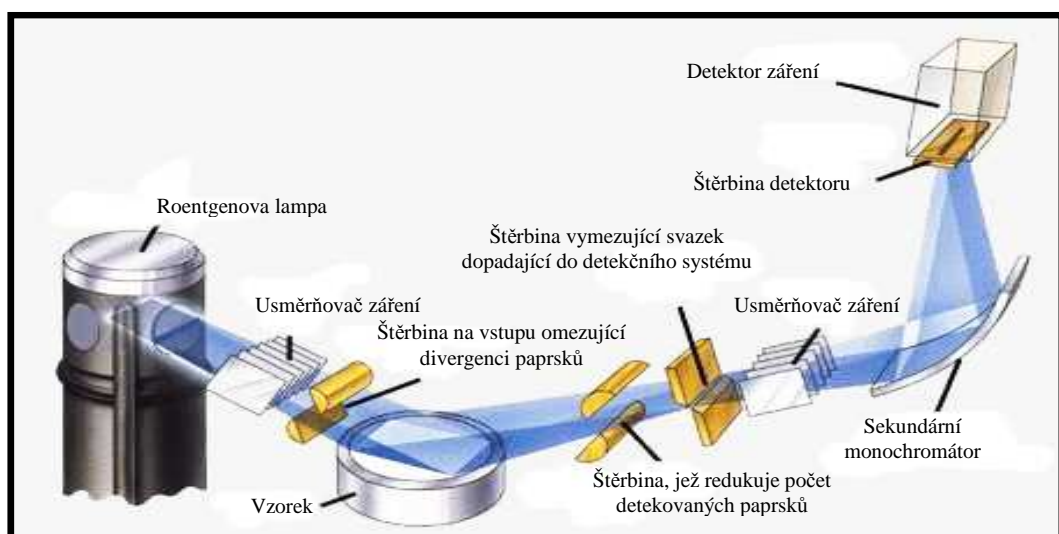
$$(BA+AC) = 2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad n = 1,2,3 \dots \quad (1)$$

Malé d označuje vzdálenost mezi rovinami [\AA], které jsou popsány Millerovými indexy h,k,l , a nachází se v prostorové mřížce [72], n je řád difrakčního maxima. Pokud se n rovná jedna, pak je reflexe nejsilnější, λ je vlnová délka RTG záření [nm] [71].

Jelikož nanokompozity obsahují poměrně malé množství jílů (obvykle méně než 10 hm. %), musí být analýza RTG dostatečně citlivá na detekci krystalové struktury v polymeru. Jinak se může stát, že se neobjeví píky u hotových nanokompozitů, které indikují vysoký stupeň disperze silikátů v polymerní matrici [51].



Obr. 11. Grafické vyjádření Braggovy rovnice, kde paprsky primárního svazku jsou značeny P_1 a P_2 . R_1 a R_2 jsou značeny jako reflektované paprsky. Symbolem d_{hkl} je označena mezivzrostová vzdálenost mezi paprsky. Úhel dopadu paprsku je v obrázku pojmenován θ . Malé n je řád difrakčního maxima a λ je vlnová délka RTG záření [73].



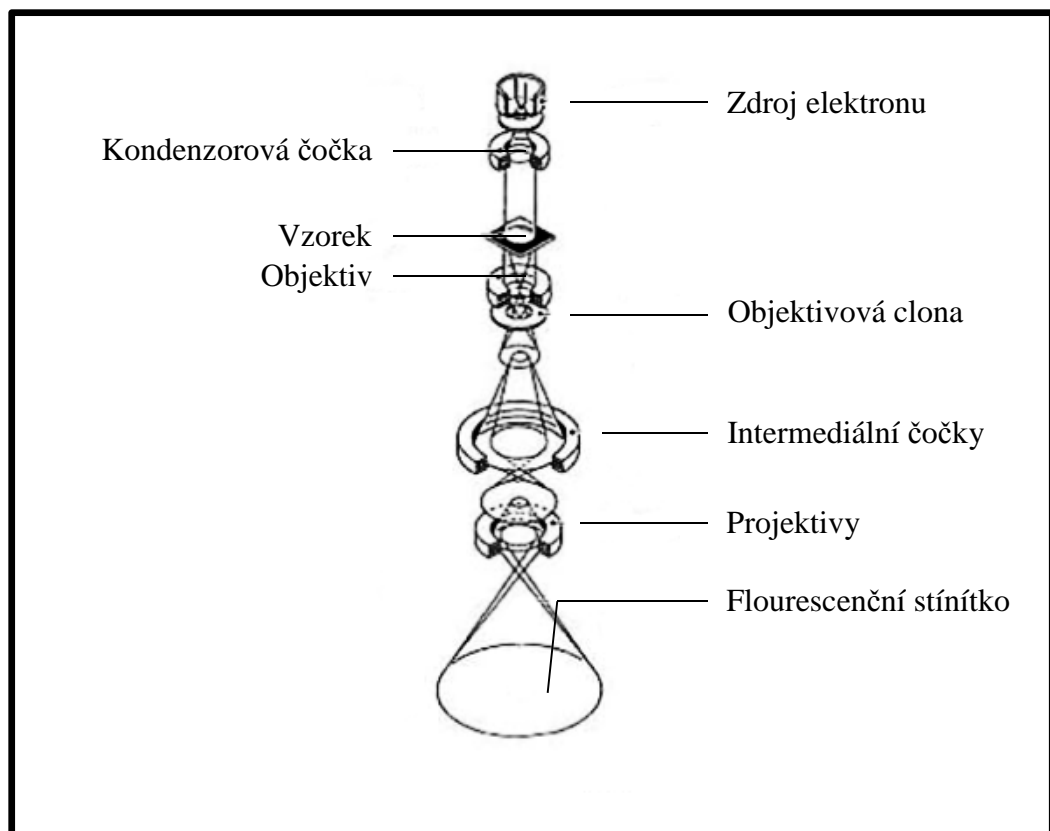
Obr. 12. Schéma rentgenové difraktometrie [74]

5.2 Analýza morfologie transmisní elektronovou mikroskopií (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností [75].

Předpokladem velkého rozlišení elektronového mikroskopu je použití lineárního svazku elektronů urychlených vysokým napětím (obvykle asi 60 - 100 kV), o délce vlny nepoměrně menší, než je vlnová délka viditelného světla. Vlnová délka se zmenšuje se zvyšujícím se urychlením elektronů; při 100 kV se uvádí velikost vlnové délky 0,004 nm [76].

TEM nám umožňuje vyšetřit strukturu materiálu. Poskytuje nám informace o vadách, deformacích, o zrnitosti, nových fázích v prvních růstových stádiích, o stupni exfoliace částic plniv [77].



*Obr. 13. Schéma transmisního elektronového mikroskopu dle [78]
s rozlišením 0,1 nm a s možností zvětšovat vzorky 50 až 1 500 000 krát.*

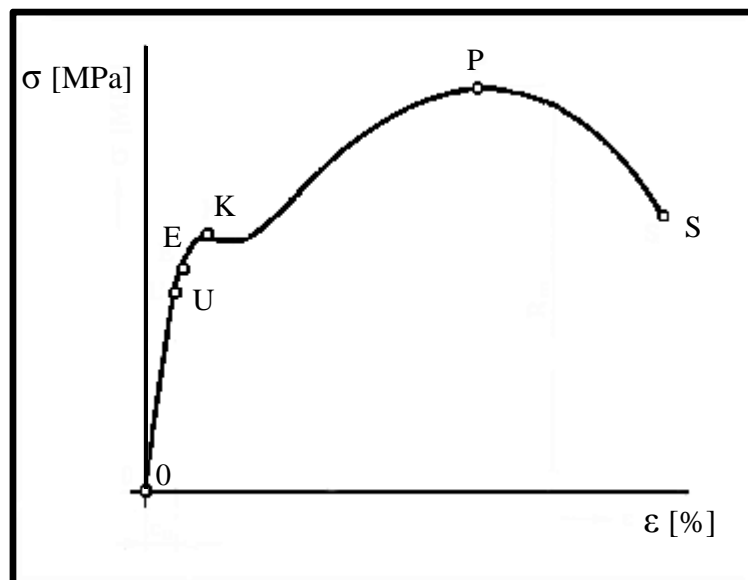
Zdrojem záření v elektronovém mikroskopu je žhavené, velmi tenké wolframové vlákno vysílající pod vysokým napětím elektrony. Jejich průběh ve vakuu válcovitého

tělesa mikroskopu (tubusu) ve formě lineárního svazku je elektromagneticky usměrňováno, přičemž rotačně symetrická elektromagnetická pole vykonávají v tomto ohledu funkci elektromagnetických čoček. Kondenzor soustředí svazek elektronů na vyšetřovaný objekt pro jeho současně optimální zobrazení na stínítku k subjektivnímu pozorování, eventuálně snímkování. Osvětlená část vzorku je zvětšena systémem tvořeným objektivem a projekтивem. Elektromagnetická čočka objektivu, která je jednou z nejdůležitějších součástí přístroje, vytváří prvotní zvětšený obraz části objektu v rovině, v níž se uskutečňuje další zvětšení projekčním systémem. Zaostrování obrazu se děje proměnami účinné ohniskové délky elektromagnetických čoček objektivu změnou proudu. Pro přesné zaostrění, obzvláště při silných zvětšeních, je však třeba vícestupňového zařízení o vzrůstající citlivosti. Projekční čočka zobrazuje celkově zvětšený obraz na fosforeskujícím stínítku, které po ozáření elektrony emituje světlo ve viditelné oblasti. Dodatečné zvětšení obrazu při subjektivním pozorování či zaostrování lze dosáhnout přidanou binokulární lupou [76]. Schéma TEM mikroskopu zobrazuje Obrázek 13 [78].

Tyto, a samozřejmě i další součásti elektronového mikroskopu jsou uloženy ve vzduchotěsné válcové nádobě, z níž je vyčerpán vzduch, aby se proud elektronů nezeslaboval [76].

5.3 Analýza mechanických vlastností tahovou zkouškou

Zkouška tahem je nejrozšířenější statická zkouška, jež udává představu o mechanických vlastnostech materiálu nebo směsí z nich vyrobených [12]. Za předpokladu, že zkoušený materiál je izotropní, je napětí v tahu rozloženo po celém průřezu zkušební tělesa rovnoměrně. Na zkušební těleso necháme působit pozvolna narůstající sílu ve směru jeho podélné osy až do určité deformace, při které dojde k přetržení materiálu. Průběh tahové zkoušky je popsán v normě ČSN EN ISO 527-1 a 2 [79]. Výsledky tahové zkoušky jsou sestaveny do grafického zobrazení závislosti napětí σ na poměrném prodloužení ε (viz. Obrázek 14). Průběh křivky pracovního diagramu je závislý na materiálu a na podmínkách zkoušky, tedy na teplotě, rychlosti zatěžování a vlhkosti [80].



Obr. 14 Diagram tahové zkoušky polymeru [82].

Na křivce pracovního diagramu je vyznačeno několik důležitých bodů [12].

- **U – mez úměrnosti** – je mezní napětí v tahu, pro které platí úměrnost mezi napětím a celkovou deformací. Pro mez úměrnosti platí Hookův zákon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2)$$

kde

σ – napětí v tahu [MPa],

E – modul pružnosti (Youngův modul) je konstanta úměrnosti a

ε – poměrné prodloužení $\Delta l/l_0$ [%].

Youngův modul je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí.

S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka l_0 na l . Délková změna se nazývá poměrné prodloužení $\Delta l/l_0$.

Mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení (tažnost), je definována dle vztahu:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (3)$$

kde

ε_t – tažnost [%],

l_t – délka zkušební tělesa při přetržení [mm] a

l_0 – délka původního zkušební tělesa [mm].

- **E – mez pružnosti** – za hodnotou meze úměrnosti vzrůstá deformace zkušební tělesa rychleji než jeho napětí. Mez pružnosti se vyznačuje největším napětím, při jehož odstranění prakticky úplně mizí deformace měřené části zkušební tělesa.
- **K – mez kluzu** – je oblast nejmenšího napětí, kdy napětí stoupá pomalu (nebo se jeho nárůst zastaví), prodloužení se stále zvětšuje a v důsledku toho nastávají trvalé deformace.

$$\sigma_K = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

kde

σ_K – je napětí na mezi kluzu [MPa],

F – síla na mezi kluzu [N] a

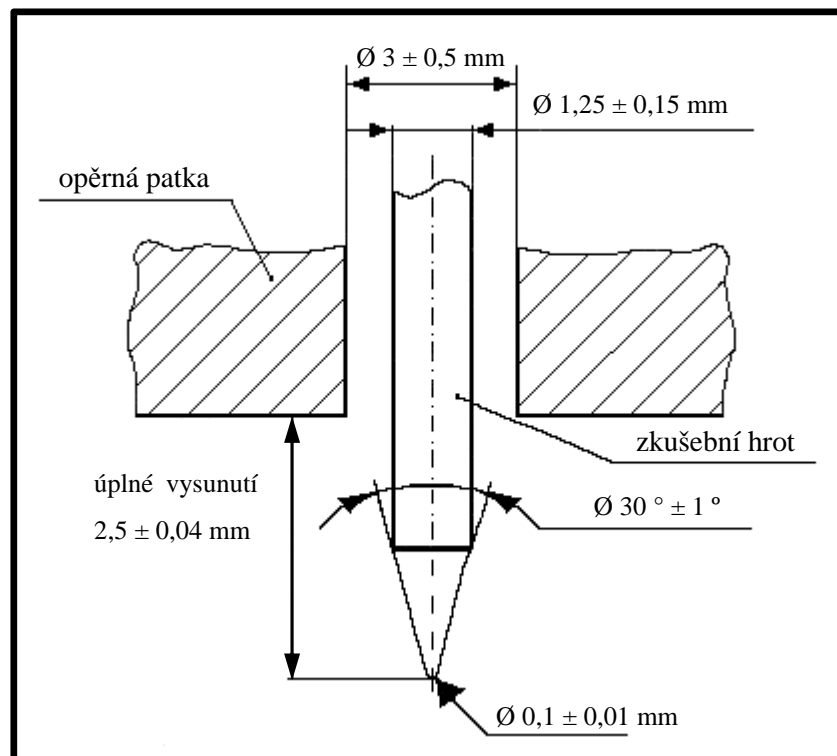
A_0 – původní průřez měřené části zkušební tělesa [mm²]

- **P – mez pevnosti** – maximální napětí nad mezi kluzu, které zkušební těleso vydrží, než se přetrhne.
- **S** – bod, kdy došlo k přetržení zkušební tělesa.

5.4 Analýza mechanických vlastností zkouškou tvrdosti

Při stanovení tvrdosti metodou Shore D se měří odpor zkušebního tělesa proti vtažení ocelového tupého hrotu. Měří se hloubka vniknutí měřicího tělesa při konstantní síle vlačování (50 N). Tvrdost materiálu závisí na viskoelastických vlastnostech materiálu, modulu pružnosti, na druhu a koncentraci plniv. Metodu stanovení tvrdosti plastů vlačováním hrotu tvrdoměru specifikuje norma ČSN EN ISO 868 [82].

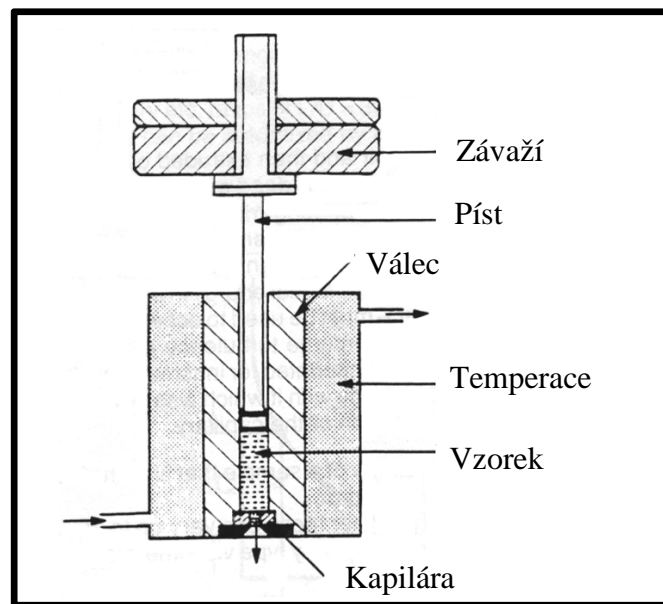
K měření tvrdosti se používá tvrdoměr typu D, který se skládá z opěrné patky s otvorem o průměru 3 mm a zkušebního hrotu o průměru 1,25 mm (viz. Obrázek 15). Hodnota tvrdosti je odečítána pomocí ukazatele délky vysunutím špičky zkušebního hrotu z opěrné patky. Na zkušební hrot tvrdoměru působí silou závaží [82].



Obr. 15. Zkušební hrot tvrdoměru typu D [82].

5.5 Stanovení indexu toku taveniny

Index toku taveniny neboli ITT je jednotka uváděná v gramech za 10 minut. Proto je definována jako množství taveniny polymeru, které proteče za časovou jednotku otvorem plastometru při teplotě T a tlaku p . Hodnoty T , p a geometrie otvoru jsou dány normou [84].



Obr. 16. Výtokový indexer [83].

Výtokový indexer, určený k měření indexu toku taveniny termoplastických polymerů je zobrazen na obrázku 16. Tryska indexeru je velmi krátká kapilára s definovanými rozměry (obvykle L/D 10:1). Tlak působící na taveninu v kapiláře je vyvozen přidáváním definovaného závaží. Teplota měření je zvolena s ohledem na zkoušený materiál a stejně tak je voleno i závaží. Navíc je vše specifikováno normou [83].

$$ITT_{T,m_{nom}} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (5)$$

kde

ITT – hmotnostní index toku taveniny [g/10 min.]

T – je zkušební teplota taveniny [$^{\circ}\text{C}$],

m_{nom} – nominální zatížení [kg],

m – průměrná hmotnost struny [kg],

t_{ref} – referenční čas [s] a

t – časový interval odřezávání struny [s].

Čím vyšší je hodnota ITT, tím snadněji tavenina teče.

Jeho obliba v průmyslu je způsobena tím, že tato metoda je rychlá a jednoduchá. Využívá se hlavně ke kontrole vstupních surovin, ale také ke zjištění kvality materiálu [83].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce byla příprava nanokompozitních materiálů s matricí HIPS s nemodifikovaným a dvěma druhy modifikovaných montmorillonitů o různých koncentracích a zároveň s dvěma druhy kompatibilizátorů na bázi SMA. Následně byly srovnány vlastnosti takto připravených nanokompozitů s čistým polymerem a se vzorky, které obsahovaly HIPS s nanoplínivem bez kompatibilizátorů. Hlavním účelem bylo stanovení vlivu kompatibilizátoru na morfologii HIPS/jílových nanokompozitů a porovnání dvou metod přípravy. Stupeň disperze jílového plniva v polymerní matrici byl hodnocen pomocí metody rentgenové difrakce a transmisní elektronovou mikroskopií. Zpracovatelnost a tuhost vzorků byly sledovány metodou indexu toku taveniny. Metodou tahové zkoušky a stanovením tvrdosti Shore byly zkoumány mechanické vlastnosti uvedených vzorků.

7 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Pro přípravu zkušebních vzorků byl, jako polymerní matrice, použit houževnatý polystyren, vybrané typy nanoplniva a dva typy kompatibilizátorů. Vzorky byly připraveny dvěma odlišnými postupy – na dvouválci a v hnětiči.

7.1 Použité materiály

7.1.1 Houževnatý polystyren Krasten® 552M

Na polymerní matrici byl použit Krasten® 552M od firmy SYNTHOS Kralupy a.s.

Krasten® 552M je houževnatý polystyren s vyváženou kombinací reologických, mechanických a tepelných vlastností, vhodný pro široké aplikační použití. Je to termoplastický materiál, který se zpracovává vstřikováním a vytlačováním. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tab. 2. Vlastnosti houževnatého polystyrenu Krasten® 552M [16].

Vlastnost	Norma/Metoda	Jednotka	Typická hodnota
Index toku taveniny, 200 °C, 5 kg	ISO 1133/H	g/10 min.	9 - 10
Rázová houževnatost Charpy, 23 °C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	120
Vrubová houževnatost Charpy, 23 °C	ISO 179/1eA	kJ/m ²	9
Teplota měknutí dle Vicata, 50 °C/h, 50 N	ISO 306/B50	°C	88
Hořlavost, 1,6 mm	UL 94	třída	HB*
Výrobní smrštění	interní	%	0,3 - 0,6

*HB - horizontal burning tj. horizontální uspořádání zkoušky

Složení polymeru splňuje požadavky na zdravotní nezávadnost a lze jej použít pro výrobu předmětů, jež mohou přijít do styku s potravinami.

7.1.2 Montmorillonit

Použitými plnivy byly komerční vrstevnaté jílové minerály Cloisite® Na⁺, Cloisite® 30B od firmy Southern Clay Product a Nanofil® 5 od firmy Süd-chemie AG.

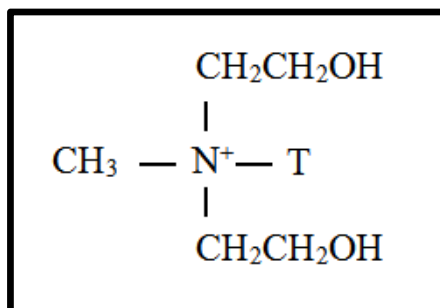
Jsou to přísady do plastů a elastomerů pro vylepšení některých fyzikálních vlastností, například tepelných a bariérových vlastností a jako plniva. Cloisite[®] 30B a Nanofil[®] 5 se používá jako retardér hoření.

Cloisite[®] Na⁺

Cloisite[®] Na⁺ (Cl Na) je přírodní montmorillonit, který se používá jako přísada do plastů za účelem zdokonalení jejich fyzikálních vlastností.

Cloisite[®] 30B

Cloisite[®] 30B je modifikovaný typ montmorillonitu. Jako organický modifikátor je metyl „tallow“ bis-2-hydroxyetyl metyl kvarterní chlorid amonný.

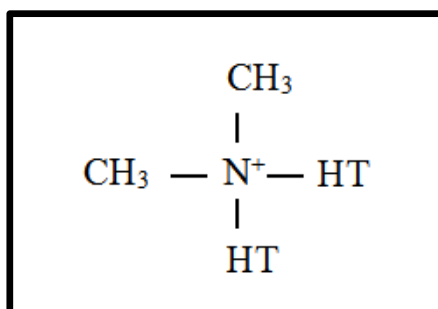


Obr. 17. Strukturální vzorec modifikátoru pro Cloisite[®] 30B.

kde T je „Tallow“ (~ 65 % C18, ~ 30 % C16, ~ 5% C14). Anion je chlorid.

Nanofil[®] 5

Organicky modifikovaný montmorillonit dimethyl-stearyl-amonium chlorid.



Obr. 18. Strukturální vzorec modifikátoru pro Nanofil[®] 5.

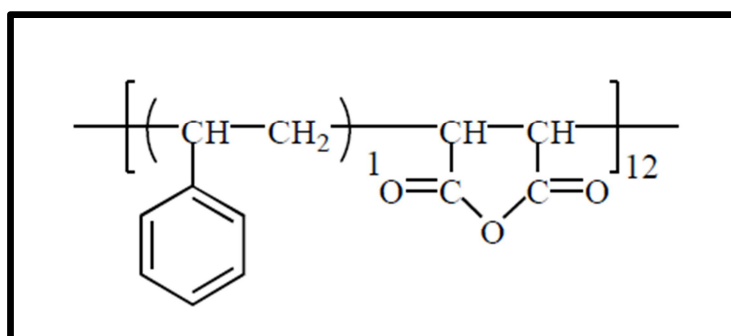
kde HT je hydrogenovaný triglycerid nasycených mastných kyselin (C14 - C18). Anion je chlorid.

7.1.3 Kopolymer styren maleinanhidrid (SMA)

Použitými kompatibilizátory byly kopolymer z nízkomolekulárního styrenu a anhydridu kyseliny maleinové od firmy Sartomer Company, Inc.

SMA[®] 1000P

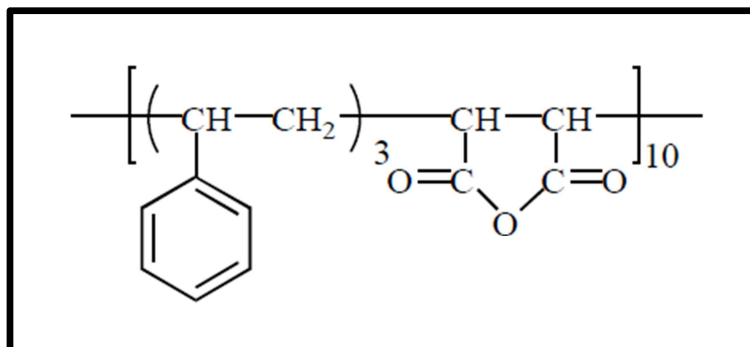
SMA[®] 1000P je kopolymer styrenu a anhydridu kyseliny maleinové s molárním poměrem 1/1 (Obrázek 19).



Obr. 19. Strukturální vzorec SMA[®] 1000P.

SMA[®] 3000P

SMA[®] 3000P je kopolymer styrenu a anhydridu kyseliny maleinové s molárním poměrem 3/1 (Obrázek 20).



Obr. 20. Strukturální vzorec SMA[®] 3000P.

7.2 Příprava směsí

K přípravě vzorků byl použit houževnatý polystyren Krasten[®] 552M s jílovými nanoplnivy Nanofilem 5, Cloisitem Na⁺ a Cloisitem 30B a s dvěma typy kompatibilizátorů na bázi SMA. Směsi byly připraveny kompondací na dvouválci Dr Collin, typ 100T o koncentracích 5 hmot. % plniva a 1, 3 a 5 hmot. % kompatibilizátoru. Celkem bylo připraveno 22 vzorků na dvouválci. Míchání polymerní matrice s jílovými minerály a kompatibilizátory v tavenině probíhalo za těchto podmínek: teplota dvouválce byla nastavena na 190 °C, rychlost míchání při sypání směsi do zařízení 10 otáček/minutu, rychlost míchání směsi 30 otáček/minutu a doba míchání 10 min.

Následně byly namíchány směsi obsahující HIPS s vybranými nanoplnivy a s oběma typy kompatibilizátorů v hnětací komůrce Brabender Plasti Corder model PL 2000. Teplota hnětiče byla nastavena na 200 °C, rychlost míchání při sypání směsi do zařízení 10 otáček/minutu, rychlost míchání směsi 30 otáček/minutu a doba míchání 10 minut. Za těchto podmínek byly namíchány směsi o koncentraci 5 hmot. % plniva s 5 hmot. % kompatibilizátoru. Celkem bylo připraveno v hnětiči 6 vzorků.

K porovnání vlastností byly také připraveny směsi bez přídavku kompatibilizátorů. Navážky pro přípravu směsí HIPS a plniva s kompatibilizátorem nebo bez kompatibilizátoru byly vypočítány na 50 g připravené polymerní směsi. Jednotlivé komponenty směsi byly váženy na vahách Mettler PM 4800 Delta Range[®].

7.3 Příprava vzorků

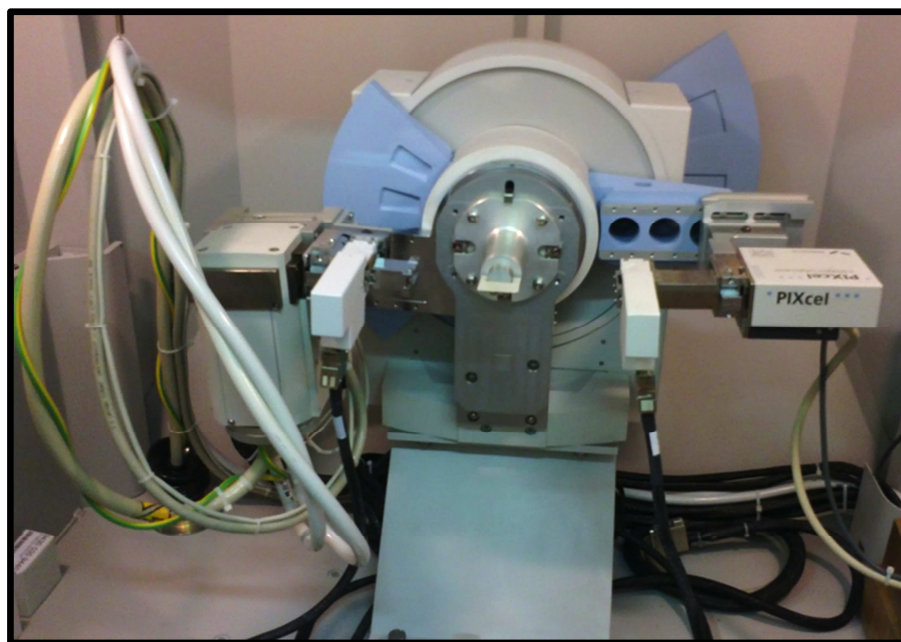
Připravené směsi byly lisovány na vyhřátém ručním lisu firmy Versta s.r.o. při teplotě 210 °C po dobu 3 minut. Pro přípravu folie byl použit kovový rámeček o rozměrech 125 x 125 x 1 mm, do něhož byla vložena navážka o hmotnosti cca 18 g. Směs byla navážena na vahách s názvem Kern 440-45 N. Vylisovaný vzorek byl chlazen v hydraulickém chladicím lisu při tlaku 20 MPa po dobu 3 minut. Z takto připravené folie byly vyřezávány zkušební vzorky pro RTG a TEM analýzu, mechanické zkoušky a ITT.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Struktura připravených vzorků nanokompozitu byla zkoumána pomocí difraktometrické metody a transmisního elektronového mikroskopu. Charakteristické vlastnosti připravených vzorků nanokompozitů byly prověřeny tahovou zkouškou, tvrdostí Shore D a Indexem toku taveniny.

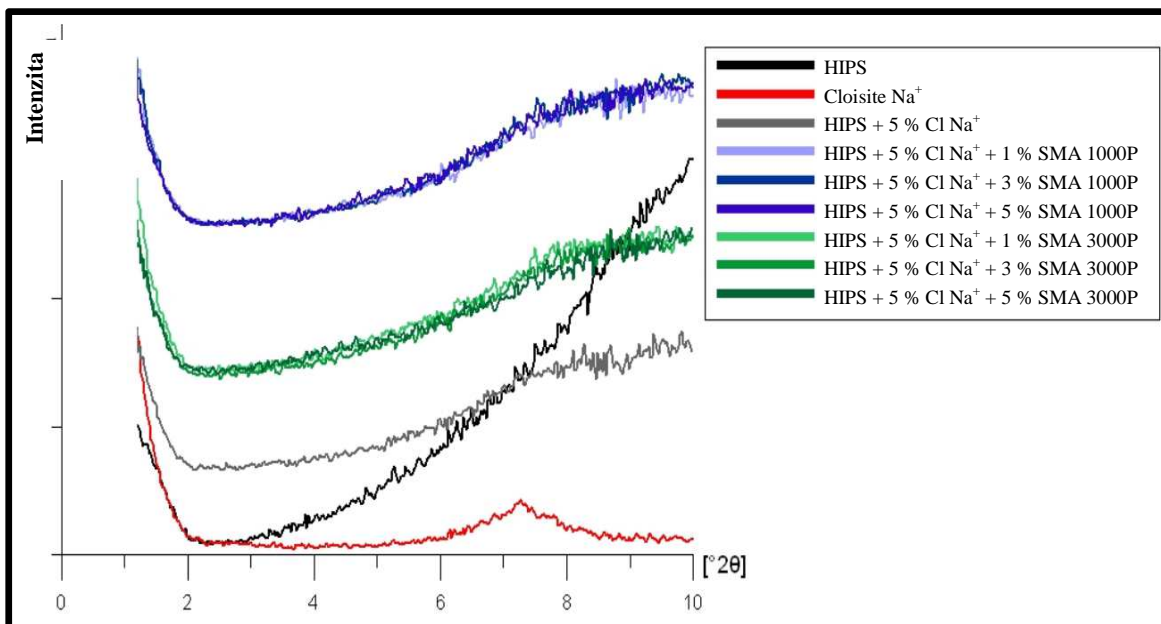
8.1 Zhodnocení morfologie (RTG a TEM)

Rentgenová difrakční analýza nám udává nepřímé informace o morfologii připravených vzorků nanokompozitů. Připravené folie byly nařezány na zkušební vzorky o rozměrech 30 x 40 x 1 mm, které pak byly měřeny rentgenovým difraktometrem PANalytical X'Pert PRO (Obrázek 21). Měření bylo provedeno v reflexním módu v rozmezí od 1 do 10° 2 θ (naměřená spektra jsou graficky znázorněna na Obrázku 22 až 25).



Obr. 21. Rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO.

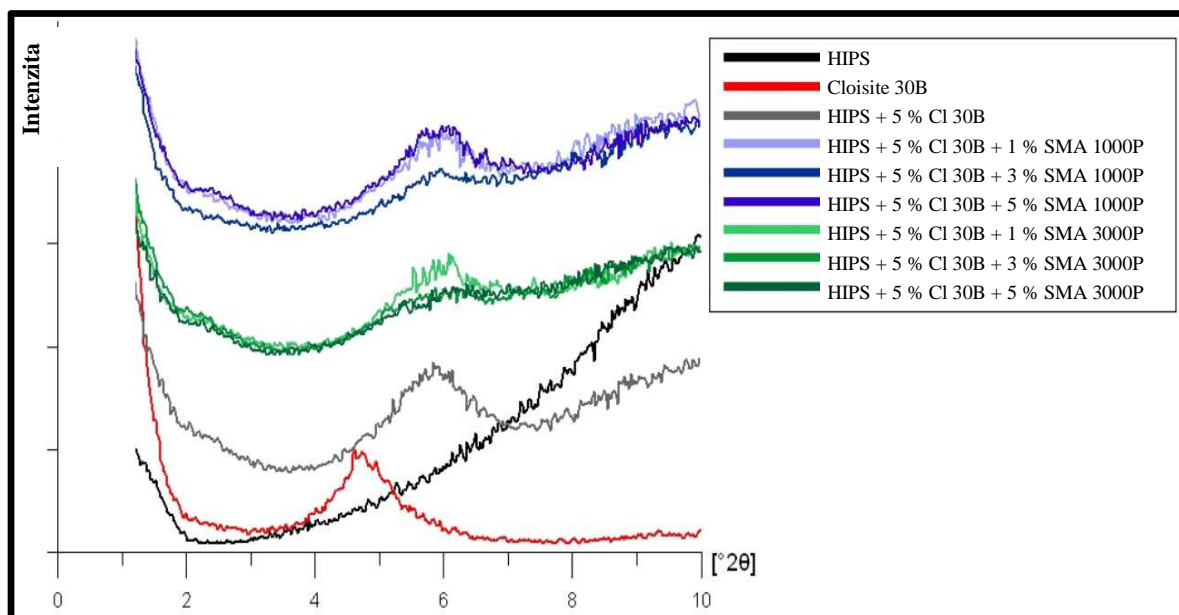
Pro vyhodnocení transmisní elektronové spektroskopie byl použit přístroj JEM 200CX. Na speciálním řezacím zařízení Cryo-ultramikrotonu LEICA byly jako vzorky připraveny ultratenké řezy s průměrnou tloušťkou 50 nm za použití nože, jež měl teplotu -45 °C. TEM snímky byly pořízeny ze zařízení JEM 200CX (JEOL) při 100 kV.



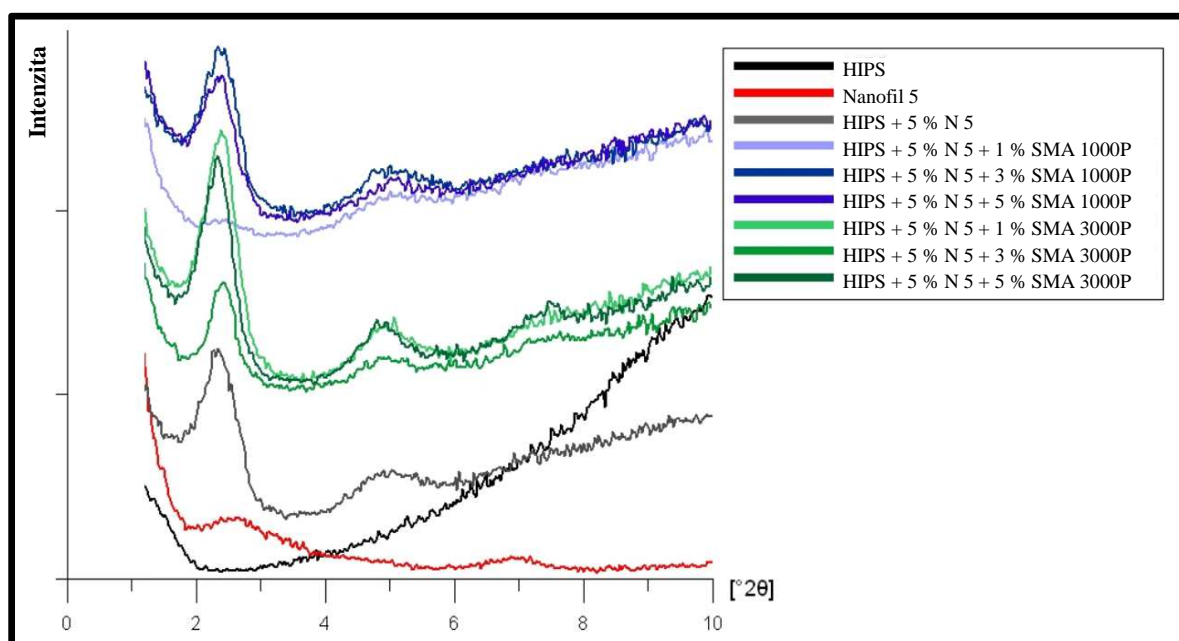
Obr. 22. RTG záznam pro HIPS s Cloisitem[®] Na⁺ a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P.

Obrázek 22 zobrazuje spektra HIPS s nanoplnivem Cloisite[®] Na⁺ a kompatibilizátory SMA[®] 1000P a SMA[®] 3000P připravené na dvoušneku. Charakteristický pík čistého plniva Cloisite[®] Na⁺, nacházející se kolem hodnoty 7° 2θ, není v případě kompozitů viditelný a to v případě vzorků s kompatibilizátory i bez nich. Dostupná literatura naznačuje, že z toho lze vyvozovat, buď že vzorky mají exfoliovanou strukturu, nebo se naopak jedná o mikrokompozity s velkými agregáty plniva. Přesnější zhodnocení by umožnily TEM snímky, které však nebyly pro tuto řadu vzorků zatím zhotoveny. Vzhledem k tomu, že na vzorcích byly agregáty plniva viditelné pouhým okem, lze spíše usuzovat na špatnou disperzi těchto vzorků a nelze je tedy označit za nanokompozity.

Z dalšího záznamu (Obrázek 23) je patrné, že v případě Cloisitu[®] 30B pravděpodobně nedošlo k dostatečné disperzi plniva v matrici, neboť charakteristické píky jsou stále viditelné a posunuté doprava. Ani účinkem kompatibilizátorů u těchto vzorků zřejmě nedošlo k zavedení HIPS matrice do jílového minerálu (vzniku interkalované/exfoliované struktury). Na rozdíl od vzorků s Cloisitem[®] Na⁺ zde nebylo možné vidět agregáty pouhým okem a tak k lepšímu posouzení struktury bude vhodné i pro tuto sérii vzorků provést TEM měření.



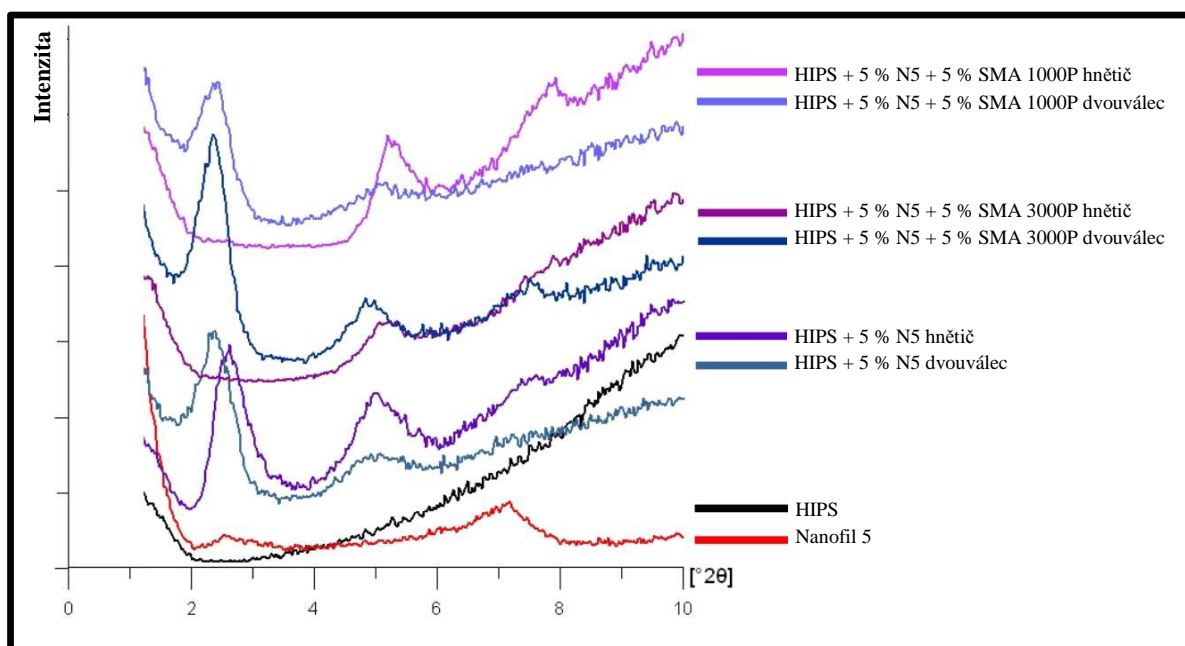
Obr. 23. RTG záznam pro HIPS s Cloisitem[®] 30B a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P.



Obr. 24. RTG záznam pro HIPS s Nanofilem[®] 5 a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P

Z difrakčních spekter vzorků Nanofilu[®] 5 a polymerní matrice HIPS na Obrázku 24 lze usuzovat na interkalovanou strukturu těchto nanokompozitů, neboť charakteristické píky byly posunuty k nižším úhlům. To znamená, že došlo ke zvětšení mezivrstevní

vzdálenosti a tím ke zlepšení disperze plniva v matrici polystyrenu. Ze sledování účinků kompatibilizátoru na strukturu lze říci, že není na záznamech patrný rozdíl mezi nanokompozity s kompatibilizátory i bez nich, což je ve shodě s TEM měřením (Obrázek 26a, 27a a 28a), kde je patrná podobnost všech tří struktur.

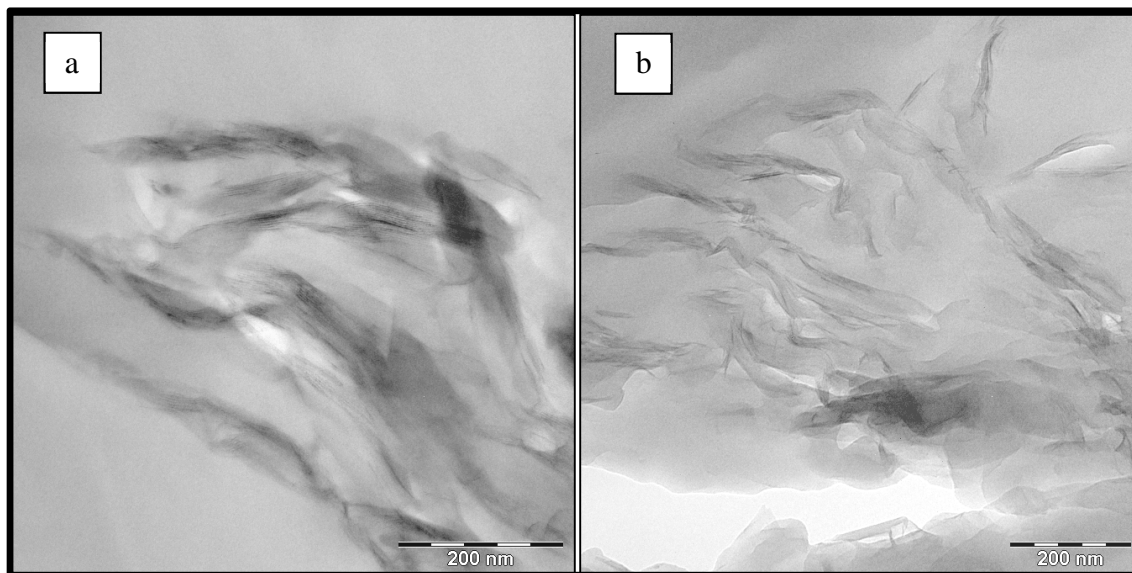


Obr. 25. RTG záznam pro metody přípravy směsi HIPS s Nanofilem® 5 a pouze s 5% kompatibilizátorem SMA® 1000P či SMA® 3000P

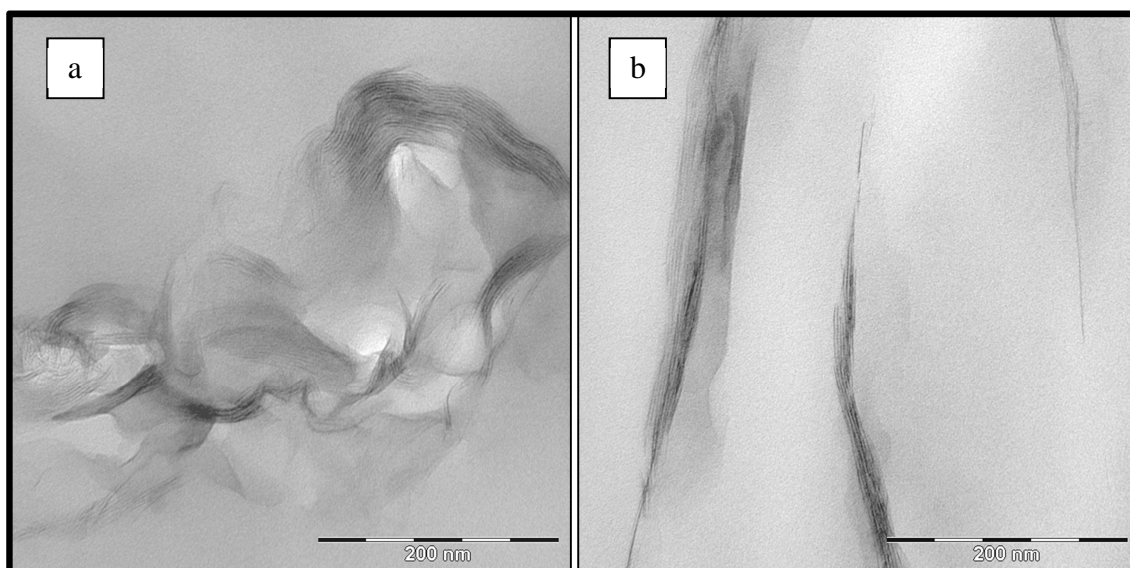
Na Obrázku 25 je srovnání dvou postupů přípravy nanokompozitů a to pro vzorky HIPS s plnivem Nanofil® 5 a s dvěma druhy kompatibilizátoru o hmotnostním plnění 5 + 5%. Jak již bylo řečeno výše, ze spekter vzorků připravených na dvouválci lze usuzovat o interkalovaném plnivu v matrici a to jak s kompatibilizátorem SMA® 1000P, tak i SMA® 3000P. K exfoliaci plniva došlo ve směsích HIPS s Nanofilem® 5 a s oběma typy kompatibilizátorů míchaných v hnětiči.

Tyto výsledky dokládají i TEM snímky (Obrázek 26b, 27b a 28b), podle kterých je možné konstatovat, že došlo k dobrému rozptylu částic v polystyrenové matrici. U těchto vzorků můžeme pravděpodobně mluvit o částečné exfoliaci. Na rozdíl od vzorků připravených na dvouválci (jak již bylo řečeno výše), kde jsou patrné shluky vrstev jílového plniva, mezi nimiž je vmísen polystyren. Vrstvičky nejsou zcela rozdispergovány, pravděpodobně se tedy jedná o interkalované nanokompozity, čímž je potvrzen výsledek z RTG.

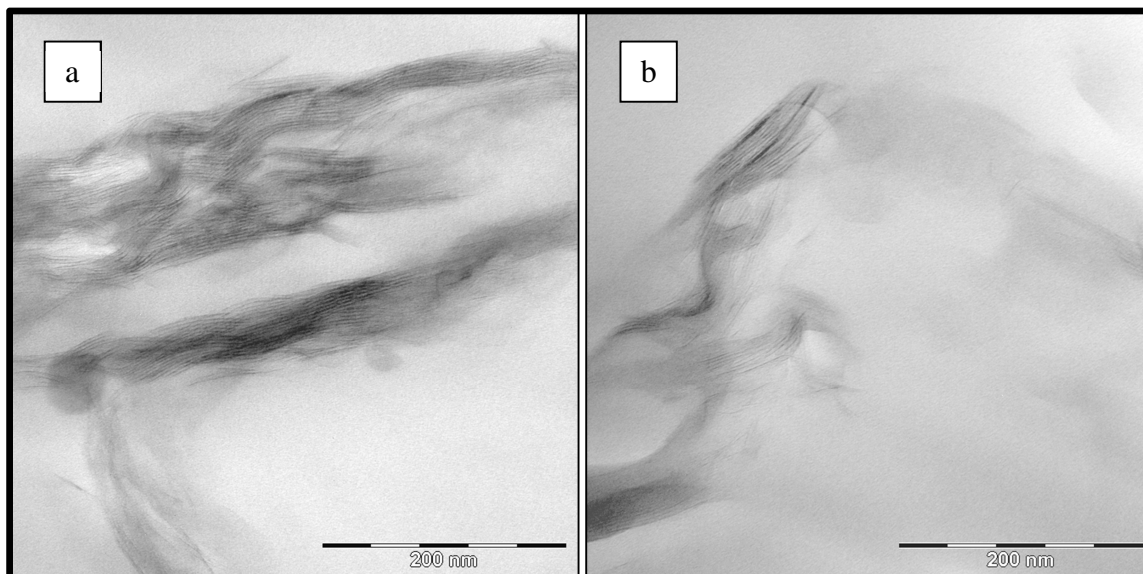
U nanokompozitů s přídavkem kompatibilizátoru SMA a za použití hnětacího zařízení je s velkou pravděpodobností možné získat materiál s menšími částicemi rozptýlené fáze, na rozdíl od přípravy na dvouválci. To znamená, že metoda přípravy je důležitým faktorem pro disperzi.



Obr. 26. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5/SMA[®] 1000P připravené a) na dvouválci b) v hnětiči.



Obr. 27. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5/SMA[®] 3000P připravené a) na dvouválci b) v hnětiči

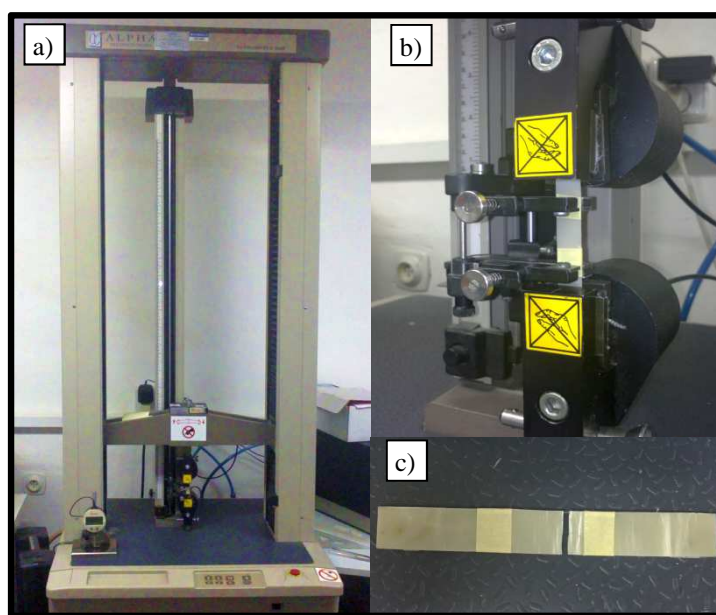


Obr. 28. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5
připravené a) na dvouválci b) v hnětiči

8.2 Tahové zkoušky

Před měřením tahových vlastností připravených vzorků byla nejprve změřena jejich tloušťka pomocí digitálního tloušťkoměru Monsanto. Tělíska ve tvaru hranolů o rozměrech 80 x 10 x 1mm byla protahována na trhacím zařízení TENSOMETR 2000 od firmy Alpha Technologies (Obrázek 29) se siloměrem o rozsahu 1000N v souladu s normou ČSN EN ISO 527.

Rychlost pohybu čelistí byla ze začátku 1 mm/min, kvůli měření modulu a poté 3 mm/min. Počáteční vzdálenost čelistí 50 mm. Z každé série bylo zkoušeno 5 zkušebních vzorků. Výsledkem tahové zkoušky jsou aritmetické průměry tahových modulů, pevností v tahu a tažností, které jsou zaznamenány v Tabulkách 3 - 5 a graficky znázorněny pak na Obrázcích 30 až 35.



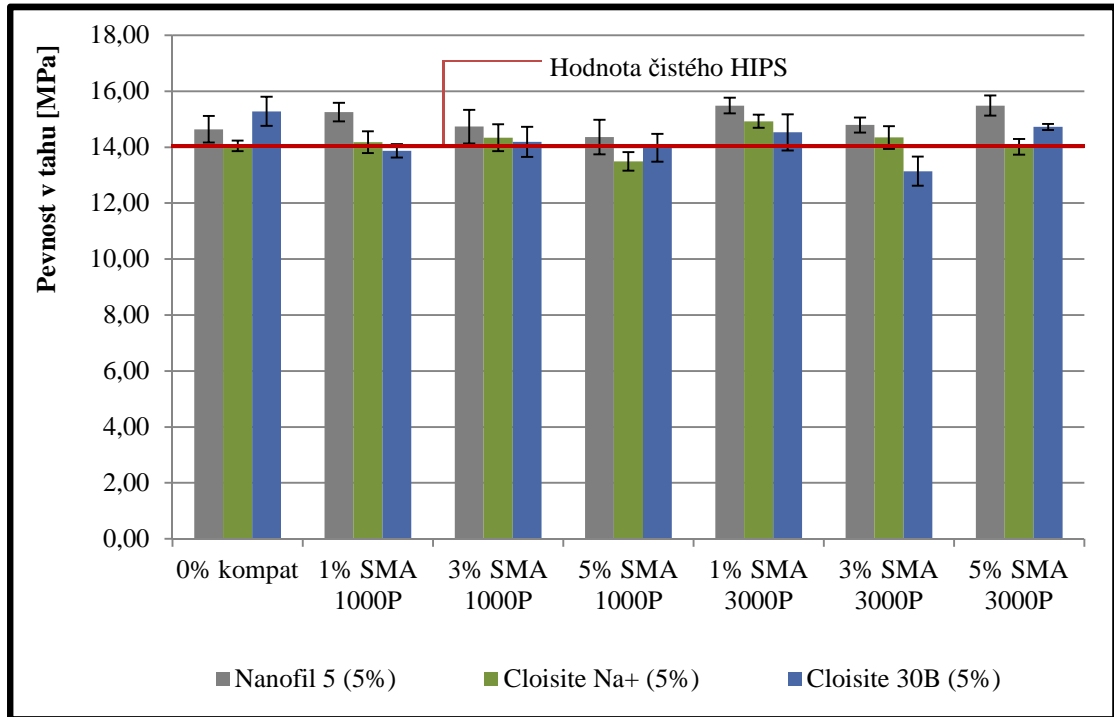
Obr. 29. a) Trhací zařízení TENSOMETR 2000,
b) upnutí zkušebního vzorku do čelistí a c) přetržený
zkušební vzorek.

Interakce mezi složkami kompozitu plnivo – polymer – kompatibilizátor určují účinnost napěťových přechodů při zkouškách pevnosti jako je rozsah deformace matrice. V konečné fázi určují mechanické vlastnosti nanokompozitu. Z toho důvodu je nutné sledovat vliv obsahu jednotlivých složek nanokompozitu na mechanické vlastnosti.

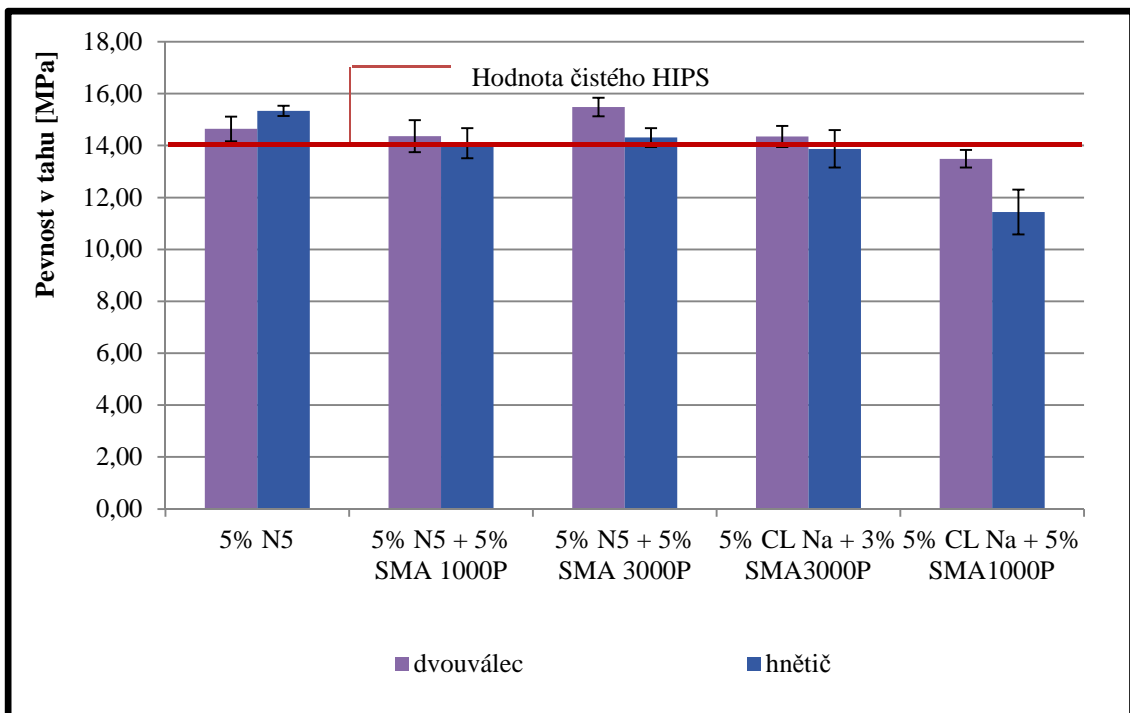
Vliv kompatibilizátoru a plniva má pozitivně ovlivňovat mechanické vlastnosti. Podmínkou je ale dobrá dispergace plniva v matrici. Dispergace probíhala jak na dvoušneku tak na hnětiči. Námi naměřené hodnoty napětí v tahu a tažnosti byly převážně menší než hodnota referenčního vzorku HIPS.

Tab. 3. Srovnání pevnosti v tahu nanokompozitů míchaných na dvoušneku nebo v hnětiči.

Matrice / Plnivo	Kompatibilizátor	Podíl kompatibilizátoru	Pevnost v tahu [MPa]	Změna [%]	
Zkušební vzorky připravené na dvoušneku					
HIPS	Ref. neplněný vzorek	0%	14,18 ± 0,18	0,0	
Nanofil 5 (5%)	-	0%	14,64 ± 0,47	3,3	
		SMA 1000P	1%	15,25 ± 0,33	7,6
			3%	14,74 ± 0,60	4,0
	SMA 3000P	5%	14,36 ± 0,62	1,3	
		1%	15,49 ± 0,28	9,3	
		3%	14,79 ± 0,27	4,4	
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	14,05 ± 0,19	-0,9	
		SMA 1000P	1%	14,17 ± 0,39	0,0
			3%	14,33 ± 0,48	1,1
	SMA 3000P	5%	13,49 ± 0,34	-4,8	
		1%	14,93 ± 0,24	5,3	
		3%	14,35 ± 0,41	1,2	
Cloisite 30B (5%)	-	0%	15,28 ± 0,52	7,8	
		SMA 1000P	1%	13,88 ± 0,24	-2,1
			3%	14,19 ± 0,54	0,1
	SMA 3000P	5%	13,98 ± 0,50	-1,4	
		1%	14,52 ± 0,65	2,5	
		3%	13,14 ± 0,52	-7,3	
		5%	14,73 ± 0,11	3,9	
Zkušební vzorky připravené na hnětiči					
Nanofil 5 (5%)	-	0%	15,34 ± 0,20	8,2	
	SMA 1000P	5%	14,09 ± 0,58	-0,6	
	SMA 3000P	5%	14,31 ± 0,36	1,0	
Cloisite Na ⁺ (5%)	SMA 3000P	3%	13,87 ± 0,72	-2,1	
	SMA 1000P	5%	11,44 ± 0,86	-19,3	



Obr. 30. Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu pro vzorky míchané pouze na dvouválcí.



Obr. 31. Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu pro vzorky míchané na dvouválcí nebo v hnětiči.

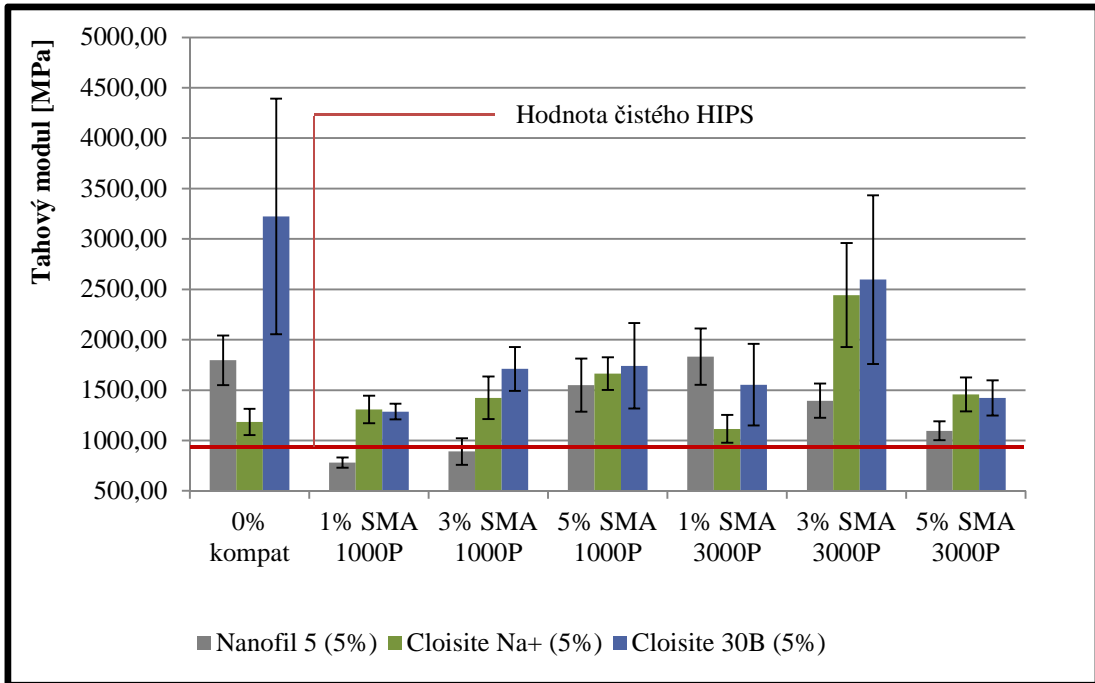
Z tabulky a grafu (Obrázek 30) všech vzorků nejsou pozorovány velké rozdíly v hodnotách pevnosti v tahu oproti hodnotě čisté polymerní matrice. Na hodnotách uvedených v Tabulce 3 je vidět zvýšení či snížení pevnosti v tahu o cca 10 %. Pokud srovnáváme výsledky z hlediska použitého nanoplňiva a vezmeme v úvahu hodnoty chyb měření (viz uvedené chybové úsečky), lze konstatovat, že naměřené hodnoty jsou pro všechny tři použité typy nanoplňiv zhruba stejné. Ze získaných hodnot, jimiž lze charakterizovat mechanické vlastnosti při namáhání tahem, usuzujeme, že vliv kompatibilizátorů také nenabyl velkého významu.

Při srovnání dvou metod přípravy (Obrázek 31) je možné říci, že tyto metody pevnost v tahu neovlivnily. Ačkoliv plniva Nanofil[®] 5 s kompatibilizátory, míchané na hnětiči, vykazovaly lepší stupeň disperze, než Cloisite[®] Na⁺ a 30B, na pevnosti v tahu se toto zlepšení, oproti čistému HIPS, neprojevalo.

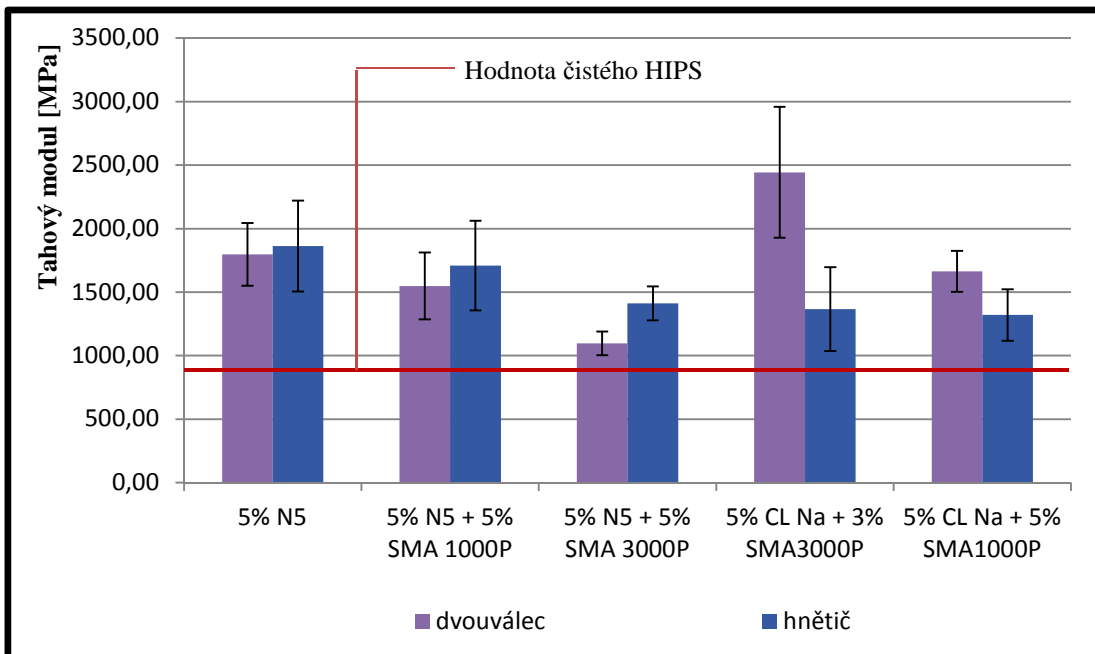
Tab. 4. Srovnání tahového modulu nanokompozitů míchaných na dvouválci
nebo v hnětiči.

Matrice / Plnivo	Kompatibilizátor	Podíl kompatibilizátoru	Tahový modul [MPa]	Změna [%]
Zkušební vzorky připravené na dvouválci				
HIPS	Ref. neplněný vzorek	0%	938,13 ± 115,24	0,0
Nanofil 5 (5%)	-	0%	1 796,32 ± 247,03	85,5
	SMA 1000P	1%	781,16 ± 50,80	-19,3
		3%	891,27 ± 131,33	-7,9
		5%	1 548,82 ± 264,11	60,0
	SMA 3000P	1%	1 831,56 ± 279,61	89,2
		3%	1 394,11 ± 169,72	44,0
5%		1 096,95 ± 93,34	13,3	
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	1 183,44 ± 130,76	85,5
	SMA 1000P	1%	1 307,56 ± 137,05	35,1
		3%	1 423,72 ± 210,72	47,1
		5%	1 663,96 ± 161,95	71,9
	SMA 3000P	1%	1 115,86 ± 136,81	15,3
		3%	2 442,70 ± 515,43	152,3
5%		1 457,56 ± 167,69	50,6	
Cloisite 30B (5%)	-	0%	3 223,76 ± 1169,69	233,0
	SMA 1000P	1%	1 287,20 ± 76,90	33,0
		3%	1 710,98 ± 217,33	76,7
		5%	1 741,52 ± 422,79	79,9
	SMA 3000P	1%	1 553,84 ± 404,87	60,5
		3%	2 596,18 ± 835,82	168,2
5%		1 422,56 ± 175,31	46,9	
Zkušební vzorky připravené na hnětiči				
Nanofil 5 (5%)	-	0%	1 863,08 ± 358,71	92,4
	SMA 1000P	5%	1 709,00 ± 353,49	76,5
	SMA 3000P	5%	1 410,94 ± 133,46	45,7
Cloisite Na ⁺ (5%)	SMA 3000P	3%	1 365,84 ± 329,81	41,1
	SMA 1000P	5%	1 320,13 ± 202,33	36,4

Z výsledků v Tabulce 4 a na Obrázku 32 a 33 vyplývá, že přidavkem plniv došlo téměř u všech vzorků, ať již za použití nebo bez použití kompatibilizátorů, ke zvýšení tahového modulu. V případě směsí s kompatibilizátorem SMA[®] 1000P lze vidět trend zvyšování modulu v souvislosti se zvyšováním procenta plnění SMA, avšak vzorky se SMA[®] 3000P podobný trend nemají.



Obr. 32. Grafické znázornění hodnot tahových modulů pro vzorky míchané pouze na dvouválci.



Obr. 33. Grafické znázornění hodnot tahových modulů pro vzorky míchané na dvouválci nebo v hnětiči.

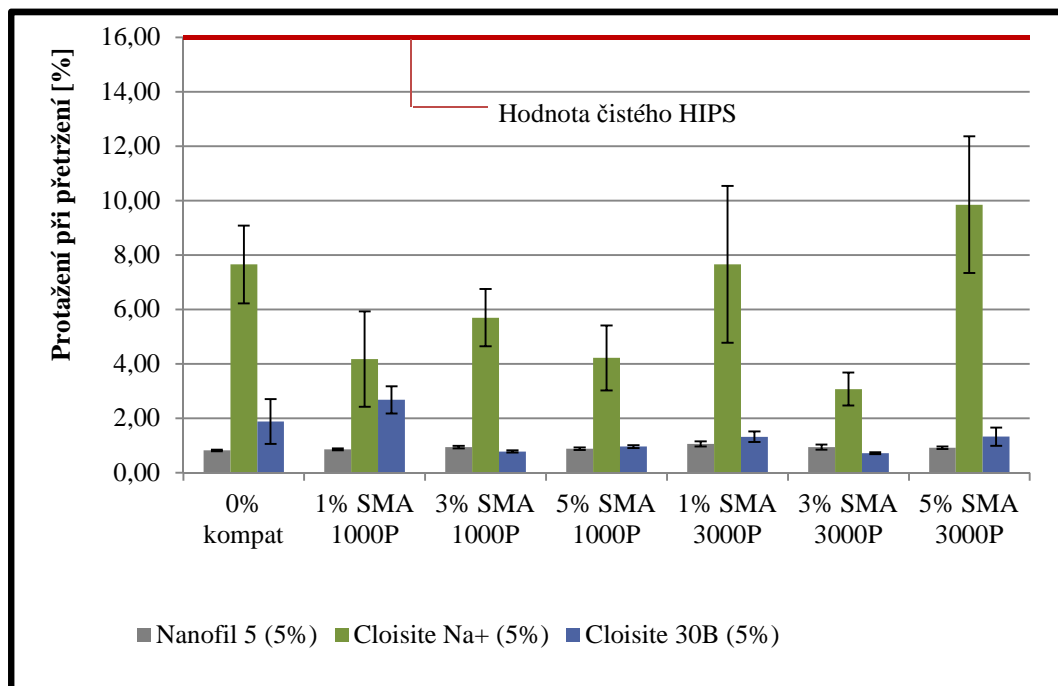
Největší hodnoty modulu dosáhl nekompatibilizovaný vzorek s Cloisitem[®] 30B namíchaný na dvouválci, jehož hodnota modulu je o 233 % vyšší než hodnota čistého HIPS. Předpokládané hodnocení je zatíženo velkou směrodatnou odchylkou, která

je způsobena pravděpodobně metodou přípravy vzorků, jež nebyly klasicky vysekávány, ale z důvodu jejich křehkosti byla tělíska vyřezávána nožem.

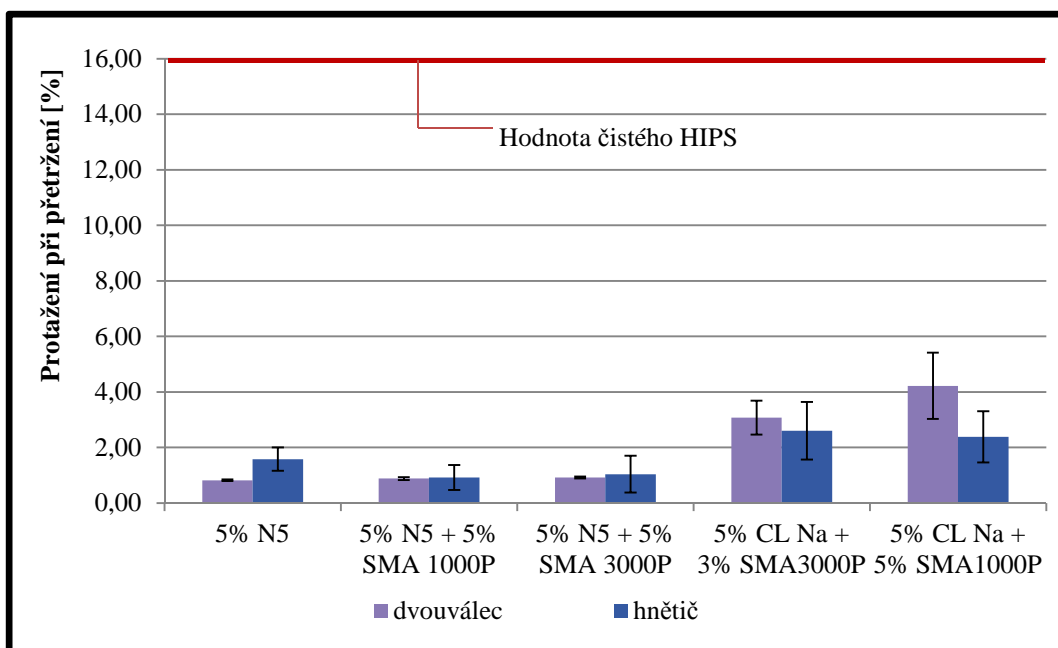
Zvýšení modulu má pravděpodobně za následek začlenění jílového plniva do polymerní matrice. Vliv přípravy za různých podmínek (Obrázek 33) není příliš významný podobně jako u pevnosti v tahu.

Tab. 5. Srovnání prodloužení při přetržení směsí míchaných na dvouválci nebo v hnětiči

Matrice / Plnivo	Kompatibilizátor	Podíl kompatibilizátoru	Protážení při přetržení [%]	Změna [%]
Zkušební vzorky připravené na dvouválci				
HIPS	Ref. neplněný vzorek	0%	16 ± 4,38	0,0
Nanofil 5 (5%)	-	0%	0,82 ± 0,03	-94,9
	SMA 1000P	1%	0,86 ± 0,04	-94,6
		3%	0,94 ± 0,04	-94,1
		5%	0,88 ± 0,05	-94,5
	SMA 3000P	1%	1,06 ± 0,09	-93,4
		3%	0,94 ± 0,09	-94,1
5%		0,92 ± 0,04	-94,2	
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	7,66 ± 1,43	-52,1
	SMA 1000P	1%	4,18 ± 1,76	-73,8
		3%	5,70 ± 1,05	-64,3
		5%	4,22 ± 1,19	-73,6
	SMA 3000P	1%	7,66 ± 2,88	-52,1
		3%	3,08 ± 0,61	-80,8
5%		9,85 ± 2,51	-38,4	
Cloisite 30B (5%)	-	0%	1,88 ± 0,83	-88,2
	SMA 1000P	1%	2,68 ± 0,50	-83,2
		3%	0,78 ± 0,04	-95,1
		5%	0,96 ± 0,05	-94,0
	SMA 3000P	1%	1,32 ± 1,19	-91,7
		3%	0,72 ± 0,04	-95,5
5%		1,33 ± 0,33	-91,7	
Zkušební vzorky připravené na hnětiči				
Nanofil 5 (5%)	-	0%	1,58 ± 0,42	-90,1
	SMA 1000P	5%	0,92 ± 0,45	-94,3
	SMA 3000P	5%	1,04 ± 0,66	-93,5
Cloisite Na ⁺ (5%)	SMA 3000P	3%	2,60 ± 1,04	-83,8
	SMA 1000P	5%	2,38 ± 0,92	-85,1



Obr. 34. Grafické znázornění hodnot protažení při přetržení pro vzorky míchané pouze na dvouválcí.



Obr. 35. Grafické znázornění hodnot protažení při přetržení pro vzorky míchané na dvouválcí nebo hnětiči

Další z posuzovaných mechanických vlastností bylo protažení při přetržení (tažnost). Z grafu (Obrázek 34) i z Tabulky 5 je zřejmé, že vlivem plnění kleslo protažení při přetržení u všech směsí, v některých případech až o více než 90 %. Avšak nejnižší snížení hodnot vykazovaly vzorky obsahující Cloisite[®] Na⁺ at' už s kompatibilizátory nebo bez nich.

V případě otázky míchacích podmínek (Obrázek 35) vykazuje nejnižší snížení hodnot tažnosti vzorek HIPS s 5 % Cloisitem[®] Na⁺ a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P namíchaný na dvouválcí. Opět platí, že při zakomponování chyb měření do hodnocení výsledků jsou tyto rozdíly nepříliš výrazné.

8.3 Stanovení tvrdosti

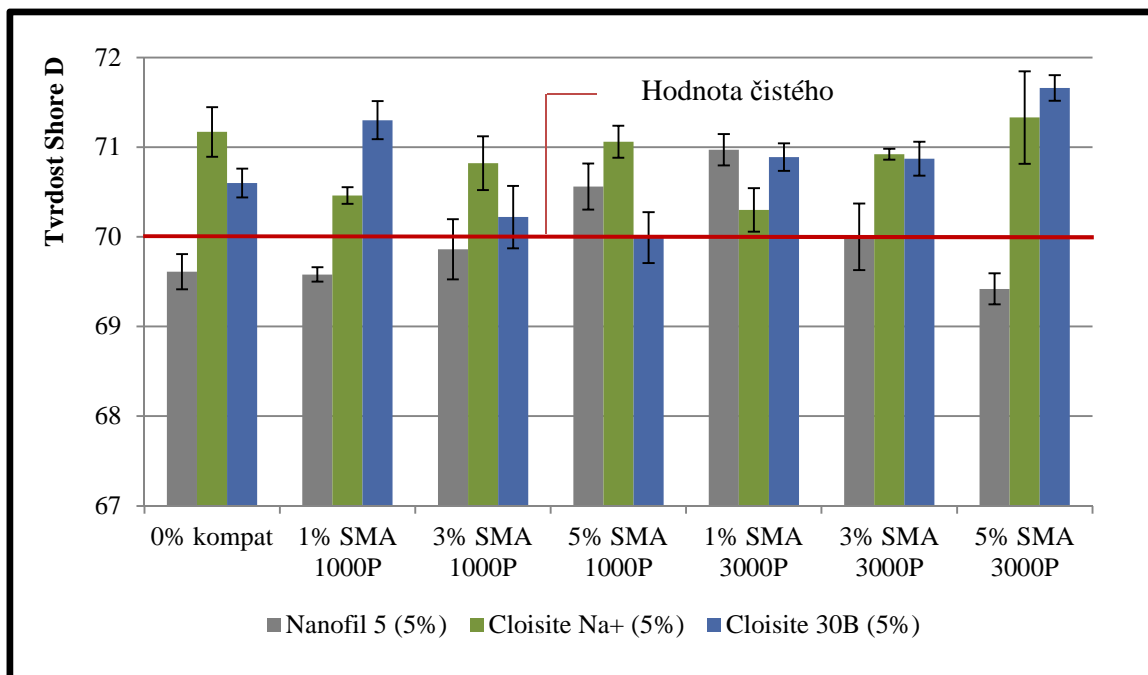
Zkušební vzorky byly připraveny podle normy ČSN EN ISO 868, která určuje minimální tloušťku zkušebního tělesa 6 mm. Měření tvrdosti Shore D bylo provedeno na tvrdoměru od firmy BAREISS Shore D s digitálním výstupem HHP-2001 (Obrázek 36). Pro měření Shore D byla použita síla 37,5 N. Tvrdost byla odečítána po pěti sekundách. Jednotlivé hodnoty měření jsou průměrné hodnoty tvrdosti, které byly vypočteny jako aritmetický průměr z pěti měření a zaneseny do Tabulky 6. Pro stanovení tvrdosti byly použity pouze vzorky míchané na dvouválci Dr. Collin.



*Obr. 36. Tvrdoměr Shore D s digitálním výstupem
HHP-2001*

Tab. 6. Srovnání tvrdosti Shore D nanokompozitů míchaných na dvouválcí

Plnivo	Kompatibilizátor	Podíl kompatibilizátoru	Tvrdość [Shore D]	Změna [%]
HIPS	Ref. Neplněný vzorek	0%	69,93 ± 0,26	0,0
Nanofil 5 (5%)	-	0%	69,61 ± 0,20	-0,5
	SMA 1000P	1%	69,58 ± 0,08	-0,5
		3%	69,86 ± 0,34	-0,1
		5%	70,56 ± 0,26	0,9
	SMA 3000P	1%	70,97 ± 0,17	1,5
		3%	70,00 ± 0,37	0,1
		5%	69,42 ± 0,17	-0,7
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	71,17 ± 0,28	1,8
	SMA 1000P	1%	70,46 ± 0,09	0,8
		3%	70,82 ± 0,30	1,3
		5%	71,06 ± 0,18	1,6
	SMA 3000P	1%	70,30 ± 0,24	0,5
		3%	70,92 ± 0,06	1,4
		5%	71,33 ± 0,51	2,0
Cloisite 30B (5%)	-	0%	70,60 ± 0,16	1,0
	SMA 1000P	1%	71,30 ± 0,21	2,0
		3%	70,22 ± 0,35	0,4
		5%	69,99 ± 0,28	0,1
	SMA 3000P	1%	70,89 ± 0,15	1,4
		3%	70,87 ± 0,19	1,3
		5%	71,66 ± 0,14	2,5



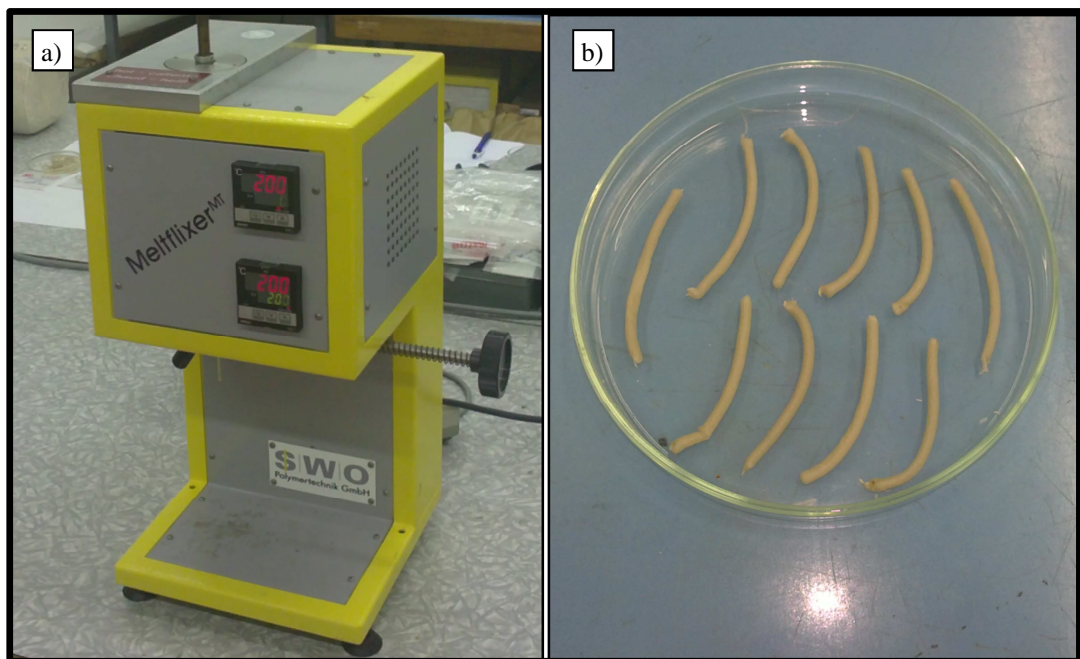
Obr. 37. Grafické znázornění hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky míchané na dvouválci nebo hnětiči.

Jak je patrné z Tabulky 6 a Obrázku 36, popisující výsledky měření pro tvrdost, změna hodnot se projevila do 2,5 %, což odpovídá odchylce měření. Z naměřených a zpracovaných dat (Obrázek 37) lze tedy usoudit, že žádné z plniv ani kompatibilizátorů, ať už v jakékoli koncentraci, téměř neovlivnilo tvrdost materiálu ve srovnání s čistým HIPS.

8.4 Stanovení indexu toku taveniny

Index toku taveniny byl zjišťován na kapilárním vytlačovacím plastometru Meltflixi[®]MT (Obrázek 38) při teplotě 200 °C dle normy ČSN EN ISO 1133. Zkušební vzorky byly temperovány 10 min. v plastometru. Měřilo se zatížením 5 kg, kterým se působilo na taveninu v plastometru. U každého vzorku byla odřezávána vytlačená struna po deseti sekundách. Deset získaných odřezků bylo zváženo a dle rovnice (5) vypočteno ITT. Průměrné hodnoty těchto vzorků byly zaneseny do Tabulky 7.

Pro stanovení hodnoty ITT byly použity zkušební vzorky míchané jak na dvouválcí tak v hnětiči.

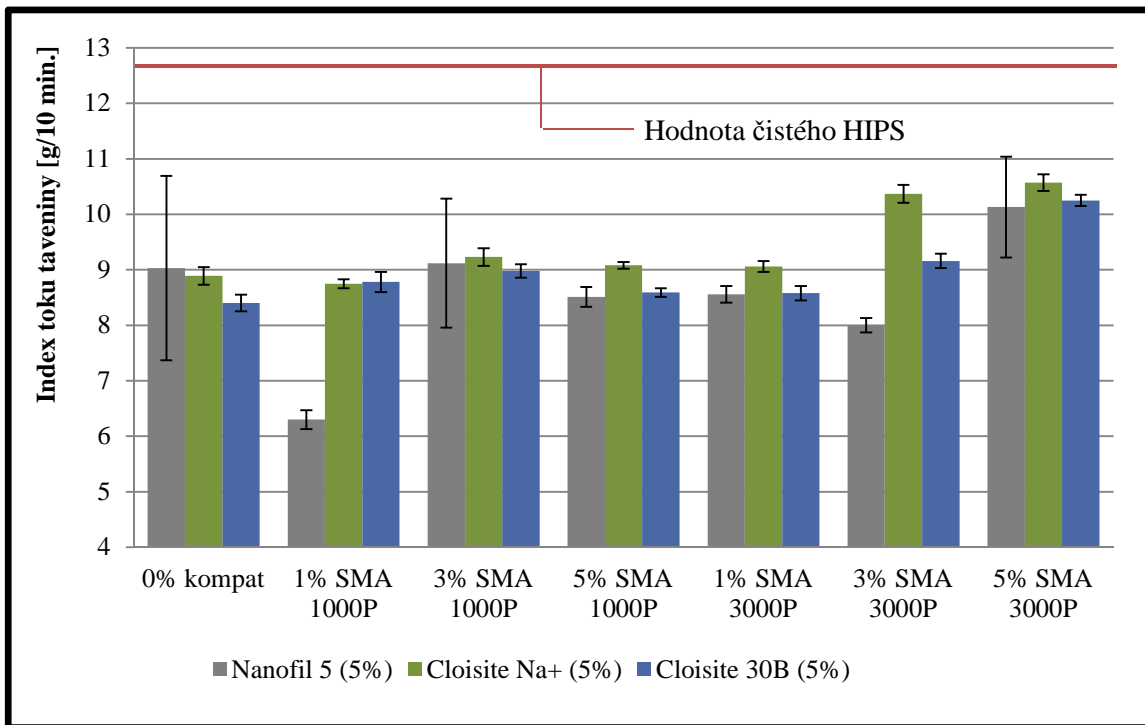


Obr. 38. a) Plastometr Meltflixi[®]MT, b) deset změřených zkušební vzorků nanokompozitů.

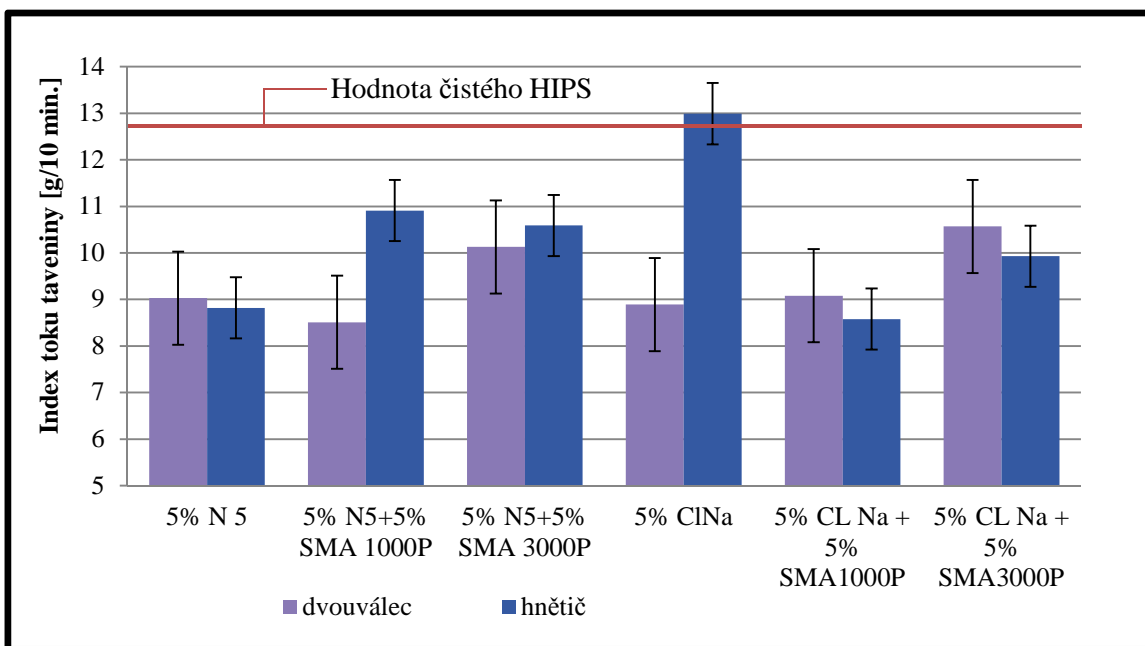
Tab. 7. Vypočtené hodnoty indexu toku taveniny pro vzorky míchané pouze na dvouválci nebo hnětiči.

Matrice / Plnivo	Kompatibilizátor	Podíl kompatibilizátoru	Index toku taveniny [g/10 min.]	Změna [%]
Zkušební vzorky připravené na dvouválci				
HIPS	Ref. neplněný vzorek	0%	12,73 ± 0,18	0,0
Nanofil 5 (5%)	-	0%	9,03 ± 1,66	-29,1
	SMA 1000P	1%	6,30 ± 0,17	-50,5
		3%	9,12 ± 1,16	-28,4
		5%	8,51 ± 0,18	-33,2
	SMA 3000P	1%	8,56 ± 0,15	-32,8
		3%	8,00 ± 0,13	-37,2
5%		10,13 ± 0,91	-20,4	
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	8,89 ± 0,16	-30,2
	SMA 1000P	1%	8,75 ± 0,08	-31,3
		3%	9,23 ± 0,16	-27,5
		5%	9,08 ± 0,06	-28,7
	SMA 3000P	1%	9,06 ± 0,10	-28,8
		3%	10,37 ± 0,16	-18,5
5%		10,57 ± 0,15	-17,0	
Cloisite 30B (5%)	-	0%	8,40 ± 0,15	-34,0
	SMA 1000P	1%	8,78 ± 0,18	-31,0
		3%	8,98 ± 0,12	-29,5
		5%	8,59 ± 0,08	-32,5
	SMA 3000P	1%	8,58 ± 0,13	-32,6
		3%	9,16 ± 0,13	-28,0
5%		10,25 ± 0,10	-19,5	
Zkušební vzorky připravené v hnětiči				
Nanofil 5 (5%)	-	0%	8,82 ± 0,11	-30,7
	SMA 1000P	5%	10,91 ± 0,12	-14,3
	SMA 3000P	5%	10,59 ± 0,07	-16,8
Cloisite Na ⁺ (5%)	-	0%	12,99 ± 0,12	2,0
	SMA 1000P	5%	8,58 ± 0,06	-32,6
	SMA 3000P	3%	9,93 ± 0,07	-22,0

Z vypočtených hodnot (Tabulka 7) je vidět, že u všech připravených směsí došlo přidavkem plniv ke snížení hodnot ITT, což je způsobeno ztužujícím účinkem plniv.



Obr. 39. Grafické znázornění hodnot indexu toku taveniny pro vzorky míchané pouze na dvouválci.



Obr. 40. Grafické znázornění hodnot indexu toku taveniny pro vzorky míchané na dvouválci nebo hnětiči.

Z výsledků (Obrázek 39) nevyplývá žádný trend, který by souvisel s procentem plnění ani vlivem kompatibilizátoru, protože mnohdy 1% plnění zapříčinilo vyšší ztužující účinek (větší snížení hodnoty ITT) než 5 % přídavku plniva, například u Nanofilu[®] 5 s oběma typy kompatibilizátorů.

Srovnáním hodnot indexu toku taveniny na grafu (Obrázek 40) dostáváme výsledek, kde nejvyšších hodnot dosahuje neplněný HIPS. Může to být způsobeno ztužujícím účinkem plniva. Jeden vzorek obsahující HIPS s Cloisitem[®] Na⁺ měl zhruba stejnou hodnotu ITT jako čistý HIPS, což by mohlo být způsobeno chybou měření. Ani v tomto grafu není možné vyčíst u jednotlivých sad měření nějakou popsatelnou tendenci.

ZÁVĚR

Polystyreny patří mezi nejvíce využívané syntetické polymery. Pro některé stále náročnější aplikace je nutné redukovat jeho nevýhodné vlastnosti, zejména jeho křehkost při zachování jeho pevnosti.

Jednou z možností jak toho dosáhnout je vhodným způsobem modifikovat vlastnosti polystyrenu ve směru zlepšení houževnatosti.

Plněním houževnatého polystyrenu nanoplnivými můžeme získat nanokompozity s výjimečnými vlastnostmi. Mezi tyto vlastnosti patří nižší propustnost pro plyny, lepší mechanické vlastnosti a vyšší odolnost vůči hoření. Toto je ale podmíněno dosažením co nejlepší disperze plniva v polymerní matici. Zlepšení disperze lze dosáhnout vhodnou volbou kompoundačního zařízení, úpravou jílu nebo užitím kompatibilizátoru.

Kompatibilizátory při vhodné koncentraci snižují povrchové napětí a tím zlepšují adhezi na mezifázovém rozhraní plnivo-polymer za vzniku interkalované nebo exfoliované struktury. Nejběžněji používanými kompatibilizátory pro styrenové nanokompozity jsou kopolymery styren maleinanhydrid. Právě jeho dva druhy byly použity jako kompatibilizátory v praktické části k přípravě styrenových nanokompozitů s třemi typy nanoplniv u kterých byla hodnocena morfologie a jiné vlastnosti. Porovnávány byly také dvě metody přípravy – na dvouválcí a v hnětiči.

Na základě provedených měření na RTG a fotografií TEM lze konstatovat, že přípravou v hnětiči a použitím kompatibilizátorů bylo dosaženo lepšího rozptýlení plniva v polymerní matici.

Konkrétně nanokompozity s modifikovaným plnivem Nanofil 5 a oběma typy použitých kompatibilizátorů dosáhly pravděpodobně až exfoliované struktury. Zvolené kompatibilizátory tedy slouží ke zlepšení disperze, ale důležitým faktorem je i metoda přípravy nanokompozitů.

Při porovnání hodnot mechanických vlastností bylo naměřeno zvýšení modulu plněných vzorků, což je spojeno s nižší tažností ve srovnání s neplněným houževnatým polystyrenem. Toto snížení tažnosti bylo přibližně stejné, nejen pro různé typy plniv, ale i pro různé typy kompatibilizátorů. Při hodnocení výsledků pevnosti v tahu nedošlo k očekávanému zlepšení ve srovnání s čistou polymerní maticí. Co se týká podmínek kompoundace, lze říci, že ani hnětič ani dvouválec neovlivňují výrazným způsobem

mechanické vlastnosti. Index toku taveniny byl u plněných vzorků obecně nižší, což bylo způsobeno ztužujícím efektem plniv, avšak rozdíly v typu plniva či kompatibilizátoru byly neznatelné. Tvrdost Shore D nebyla u HIPS významně ovlivněna ani přidavkem plniva ani použitými kompatibilizátory, hodnoty všech připravených směsí byly srovnatelné s hodnotou čisté polymerní matrice.

S ohledem na výše uvedené skutečnosti doporučuji pokračovat ve výzkumu a odhalit důvody ponechání původních vlastností styrenových nanokompozitů.

Za účelem dosažení nejlepších výsledných vlastností vzniklých nanokompozitů a kompozitů pro průmyslové využití, je nadále nutné hledat a vyhodnocovat nové způsoby kombinací těchto materiálů a možnosti jejich úprav.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [2] Wikipedia: The Free Encyclopedia. *Wikipedia* [online]. [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://en.wikipedia.org/>>.
- [3] VEJRAŽKOVÁ, Ivana. *Plasty pro stavebnictví a architekturu 16 - Starenové polymery* [online]. Odborné články. Happy Materials 2008 [cit. 2011-03-12]. Dostupné z: <http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-17_16_Styrenics.pdf>.
- [4] GIBELLO, Henri. *Styren a jeho polymery*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960. 216 s.
- [5] Petroleum.cz. *Ethylbenzen/styren* [online] Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2007–2012 [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://www.petroleum.cz/vyrobky/ethylbenzen-styren.aspx>>.
- [6] BRYDSON, John Andrew. *Plastics Materials*. 7st ed. King'S Lynn: Biddles Ltd., 1999. 920 s. ISBN 0-7506-4132-0.
- [7] Integrovaný registr znečišťování. *Ministerstvo životního prostředí ČR* [online]. 2011. [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://www.irz.cz/repository/latky/styren.pdf>>.
- [8] *PERP Program - Polystyrene* [online]. Výzkumný projekt. San Francisco: Nexant Inc., 2006 [cit. 2012-04-09]. Dostupné z: <http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0405_4_abs.pdf>
- [9] STOKLASA, Karel *Makromolekulární chemie II*. Studijní text. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2006. 87 s.
- [10] Plast a termoplast. *Plastic Systems* [online]. Sušice: Plastic systems s.r.o., 2011 [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://tiefziehen.com/cz/PS/>>.
- [11] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery – Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1 vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. 354 s. ISBN: 80-7080-241-3.

- [12] CHROMÁ, B. a ČERNÝ, F. *Materiály pro 1. a 2. ročník učebního oboru gumař-plastikář*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. 224 s.
- [13] SOVA, M., KREBS, J. a kol.: *Termoplasty v praxi*, Praha: Verlag Dashöfer, 2000.
- [14] ŠVEC, P., ROSÍK, L., HORÁK, F. a VEČERKA, F. *Polystyren a jeho modifikace*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1985. 368 s.
- [15] PlasticPortal.eu - denně aktualizovaný portál pro plasty a gumu. *Desky PS/HIPS/PSPE* [online]. 2009 - 2011 [cit. 2012-02-21]. Dostupné z: <<http://www.plasticportal.cz/cs/desky-ps-hips-pspe/ka/1147>>.
- [16] *Technický list Krasten 552M* [online]. Kralupy nad Vltavou: Synthos S. A. [cit. 2011-04-30]. Dostupné z: <<http://synthosgroup.home.pl/cz/corp/produkty/?id=32>>.
- [17] Plexisklo a plasty. *Koplast* [online]. Jedovnice: KOPLAST spol. s. r. o. 2008–2011 [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://www.koplast.cz/>>.
- [18] Plast a termoplast. *Plastic Systems* [online]. Sušice: Plastic systems s.r.o. 2011 [cit. 2011-08-12]. Dostupné z: <<http://tiefziehen.com/en/ABS/>>.
- [19] GAUSEPOHL, H. a NIESSNER, N. *Polystyrene and Styrene Copolymers*. s. 7735–7742.
- [20] KAMAL, M. R. a CALDERON, J. U. *Effect of styrene-maleic anhydride copolymer on clay dispersion in polystyrene nanocomposites*. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 2008, vol. 66, s. 1208–1212.
- [21] *Technický list SMA 1000 P* [online]. Cray Valley, 2002. [cit. 2012-02-23]. Dostupné z: <http://www.crayvalley.com/images/gammes_produits/resines_tackifiantes/sma/sma1000p.pdf>.
- [22] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011. 170 s.
- [23] *Nanotechnologie* [online]. Brno: Nanolaky s. r. o. [cit. 2011-04-30]. Dostupné z: <<http://www.nanolaky.cz/nanofloor/nanotechnologie/>>.

- [24] *Nanotechnologie* [online]. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2007. [cit. 2011-04-30]. Dostupné z <<http://nanotechnologie.vsb.cz/>>.
- [25] MAZAL, J. *Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007. 76 s.
- [26] PUFFR, R. a BROŽEK, J. *Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty*. Chemické listy, 2010, roč. 104, s. 138–146.
- [27] HERAINOVÁ, Marcela. *Keramické suroviny a jejich úprava*. 1 vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002. 33 s. ISBN 80-903113-2-6
- [28] BATES, R. L. a JACKSON, J. A. *Bentonit* [online]. Porto: Universidade Fernando Pessoa, 1980. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <<http://homepage.ufp.pt/biblioteca/GlossarySaltTectonics/Pages/PageB.html#Bentonite>>.
- [29] WEIS, Z. a Kužvart M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*, 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 2005. 281 s.
- [30] CHVÁTAL, Marek a kol. *Jílové minerály* [online]. Internetová učebnice, 2002. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <<http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/index1.php>>.
- [31] ŠUCHA, Vladimír. *Íly v geologických procesoch* [online]. Krystalografická společnost. 2011 [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsi-cteni/Sucha/Kniha_Ily_A4.pdf>.
- [32] VÁVRA, V. a LOSOS Z. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Ústav geologických věd, 2011. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1>.
- [33] ALEXANDRE, M. a PHILIPPE, D. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering, 2000, vol. 28, s. 1–63.
- [34] DUCHEK, Petr. *Nanostruktury na bázi vícevrstvých minerálů*. Brno: Konference Nano '02, 2002. s. 218-218.

- [35] ANDERSSON, Kasper Grann. *Migration of Radionuclides on Outdoor Surfaces*. Radioactivity in the Environment. 2009, vol. 15, s. 107–146.
- [36] ALINCE, B., BEDNAR, F. a VAN DE VEN, T. G. M. *Deposition of calcium carbonate particles on fiber surfaces induced by cationic polyelectrolyte and bentonite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001, vol. 190, s. 71–80.
- [37] OLAD, Ali. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. InTech, 2011. 578 s. ISBN 978-953-307-202-9.
- [38] ČAPKOVÁ, Pavla. Jílové minerály ve vývoji nových materiálů. Vesmír. 2000, vol. 11, 617 s. ISSN 1214-4029.
- [39] HANYKÝŘ, V. a KUTZENDÖRFER, J. *Technologie keramiky*. 2. vyd. Hradec Králové: Vega, 2002. 300 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [40] PLACHÁ, D., MARTYNKOVÁ, G. S. a VALAŠKOVÁ M. *Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích*. Chemické listy, 2010, roč. 104, s. 582–584.
- [41] FLEISCHMANNOVÁ, L. a BORSIG, E. *Štruktúra, príprava a vlastnosti polymérov s obsahom anorganického nanoplňiva*. Vlákna a textil, 2005, vol. 12, s. 68–72.
- [42] *Bentonit* [online]. Praha: Česká geologická služba geofond. 2002–2005. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/bentonit.html.
- [43] *Geomorfologie a geologie* [online]. Ivančice: Park Réna Ivančice. 2009. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://parkrena.cz/projekt-nerosty-prirodni-podminky.php>.
- [44] PLACHÁ, D., MARTYNKOVÁ, G. S. a KUKUTSCHOVÁ, J. *Sorpce par naftalenu na organicky modifikovaný vermikulit*. Chemické listy, 2011, roč. 105, s. 186–192.
- [45] MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. *Jílové nanokompozity s polyolefinickou maticí = Clay nanocomposites with polyolefinic matrix*, teze habilitační práce, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2006. 35 s. ISBN: 80-7318-499-0.

- [46] HONGPING, H., DUCHET, J., GALY, J. a GERARD, J. F. Grafting of Swelling Clay Materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal of colloid and interface science*, 2005, vol. 1, s. 171–176.
- [47] Bezpečnost potravin. *Ústav zemědělských a potravinářských informací* [online]. Praha, 2011 [cit. 2012-03-11]. Dostupné z: <<http://www.uzpi.cz>>.
- [48] HONG, C. K., KIM, M. J., OH, S. H., LEE, Y. S. a NAH, C. *Effects of polypropylen-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and properties of polypropylene/clay nanocomposites*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, vol. 14, s. 236–242.
- [49] CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G. WYPYCH, F. *Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities*. *Material Research*, 2009, vol. 12, s. 1-39.
- [50] LAPČÍK L., RAAB M. *Nauka o materiálech II*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 2001. 115 s. ISBN 80-214-1734-X.
- [51] KORNMANN, X. *Synthesis and characterisation of Thermoset-clay Nanocomposites*. Lulea: Lulea University of Technology, 2000. 29 s.
- [52] GUPTA, R. K. a BHATTACHARYA, S. N. *Polymer-clay Nanocomposites: Current Status and Challenge*. *Indian Chemical Engineer*, 2008, vol. 50, s. 242–267.
- [53] FORTELNÝ, I., SÝKORA, A. a HORÁK, P. *Aplikovaná makromolekulární chemie*. Studijní text.
- [54] BERINS, Michael. L. *Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.* New York: Chapman and Hall, 1991. 869 s. ISBN 04-129-9181-0
- [55] KREJČÍ, Ondřej. *PE /EVA nanokompozity - příprava, vlastnosti, použití*. Bakalářská práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006.
- [56] LENFELD, Petr. *Přípravné zpracování plastů* [online]. Liberec: Technická univerzita Liberec, Fakulta strojní. [cit. 2012-04-23] Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/03.htm>.
- [57] KUTA, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha: Vysoká škola Chemicko-technologická v Praze, 1999. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.

- [58] RAY, S. S. a OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003, vol. 28, s. 1539–1641.
- [59] OPALKO, Robert J. *Evaluation of the effects of nanofile® Nanoclay in the blending of polypropylene and polystyrene*. These. 2008. 132 s.
- [60] DHARAIYA, D. a JANA, S. C. Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay. Polymer, 2005, vol. 46, s. 10139-10147.
- [61] UTRACKI, L. A. *Commercial polymer blend* [online]. Springer-Verlag. 1998. 720 s. [cit. 2011-11-21]. ISBN: 978-0-412-81020-6. Dostupné z: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=878>.
- [62] HORÁK, Zdeněk. *Využití kompatibilizátorů při recyklaci odpadních plastů* [online]. Praha: Ústav makromolekulární chemie AV ČR. 1994. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <<http://invenio.nusl.cz/record/27879>>.
- [63] BHIWANKAR, N. N. a WEISS, R. A. *Melt intercalation/exfoliation of polystyrene-sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers*. Polymer, 2006, vol. 47, s. 6684–6691.
- [64] CHOW, W. S. a OOI, K. H. *Effects of Maleic Anhydride Grafted Polystyrene on the Flexural and Morphological properties of Polystyrene/Organo-Montmorillonite Nanocomposites*. Malaysian Polymer Journal, 2007, vol. 2, s. 1–9.
- [65] SANGAJ, N., MOHITE, A., SADASIVAM, G., FRANKLIN, S. a GUO, H. *Oxazolin Functionalized Polystyrene as a Compatibilizer for Dispersion of Organoclay in Polyphenylene Ether Blends*. Journal of Applied Polymer Science. 2010, vol. 117, s 1718–1730
- [66] OLIVIERA, A. D., LAROCCA, N. M., PAUL, D. R. a PESSAN, L. A. *Effect of Mixing Protocol on the Performance of Nanocomposites Based on Polyamide 6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends* [online]. Polymer engineering and science. 2012. [cit. 2012-05-01] Dostupné z: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23152/abstract>>.

- [67] LAI, S. M. a CHEN, C. M. *Preparation, structure and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene blok copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers*. European Polymer Journal. 2007, vol. 43. s. 2254–2264.
- [68] URIBE-CALDERON, J. a KAMAL, M. R. *Evaluation of various surfactants and compatibilizers for preparation of PS/clay nanocomposites by melt compounding*. Journal of Polymer Engineering, 2010, vol. 30, s. 377-411.
- [69] MILITKÝ, J. a VANÍČEK, J. *Vlastnosti vláken* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní. 2005. 10 s. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska2.pdf>>.
- [70] *Vznik Rentgenového Záření* [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/k21.htm>>.
- [71] KRÁLOVÁ R., NOVOTNÁ Z., BUDINSKÝ R. *Rentgenová difrakce – okno do materiálu*, Praha: České vysoké učení technické v Praze. 2000. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/zuzstr1.html>.
- [72] *Difrakční metody. Strukturní analýza přírodních látek* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie. [cit. 2012-03-28]. 37 s. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>>.
- [73] [BLINKOVÁ, Kateřina. *PP/mikromletý vápenec – nanokompozity: optimalizace přípravy*. Zlín: UTB. Diplomová práce. 2010. 85 s.]
- [74] *The XRD-center of the Universiteit van Amsterdam* [online]. Amsterdam: Armstrdamská univerzita, Universiteit van Amsterdam XRD-Center Laboratory for Crystallography, Faculty of Sciences [cit. 2011-12-08]. Dostupné z: <<http://www.science.uva.nl/research/crystallography/service/xrdE.htm>>.
- [75] *Elektronová mikroskopie* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Laboratoře NMR spektroskopie. 2009. [cit. 2012-05-01] Dostupné z: <http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf>.

- [76] PLACHÝ, Radek. *Prozařovací elektronová mikroskopie (TEM)* [online]. Metody mikroskopie. Olomouc: Lékařská fakulta University Palackého, Ústav lékařské biologie [cit. 2012-05-01] Dostupné z: <http://biologie.upol.cz/mikroskopie/tem.htm>.
- [77] ŠTEFÁNIKOVÁ, Markéta. *Metody hodnocení interkalace/exfoliace u nanokompozitů na bázi polymer/jíl*, bakalářská práce, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2008, 52 s.
- [78] BLUMA, Aleš. *Svět z Brna pod drobnohledem* [online]. Hospodářské noviny IHNED 1996-2012. [cit. 2012-05-1.] Dostupné z: <http://ekonom.ihned.cz/c1-23116660-svet-z-brna-pod-drobnohledem>
- [79] ČSN EN ISO 527-1 *Plasty - Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1997. Třídící znak 64 0604
- [80] RYBNÍKÁŘ, F. – DITRYCH, Z. – KLÁCEL, Z. – ORDELT, O.: *Analýza a zkoušení plastických hmot*, Praha SNTL 1965
- [81] ČALOVÁ, Eva. *Vliv tvaru vrubu na pevnost plastů a kompozitů*. Bakalářská práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2007. 50 s.
- [82] ČSN ISO 868. *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: Český normalizační institut, 2003. Třídící znak 600624
- [83] *Kontrolní zkušební metody* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. 2011 [cit. 2012-03-28]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=kzm>.
- [84] ČSN EN ISO 1133. *Stanovení hmotnostního a objemového indexu toku taveniny termoplastů*. Brusel: Evropský výbor pro normalizaci, 1999. 15 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

001	Strukturní rovina
ABS	Kopolymer akrylonitril-butadien-styren
Al ³⁺	Ion hliníku
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
Al ₂ (OH) ₆	Hydroxid hlinitý
ASA	Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát
a. s.	Akciová společnost
C	Uhlík
Ca	Vápník
Ca ²⁺	Ion vápníku
CaO	Oxid vápenatý
cca	přibližně
Cl Na ⁺	Nemodifikovaný anorganický jíł (Cloisite [®] Na ⁺)
Cl 30B	Organicky modifikovaný jíł (Cloisite [®] 30B)
ČSN ISO	Česká státní norma mezinárodní organizace pro normalizaci
EDX	energetická disperzní x-ray analýza (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EPS	Zpěňovatelný polystyren (Expanded polystyrene)
Fe	Železo
Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Ion železa
Fe ₂ O ₃	Oxid železitý
GPPS	Standardní polystyren (General purpose polystyrene)
GMR	Obří magnetická rezistence (Giant magnetoresistance)
H ₂ O	Voda
HB	Horizontální uspořádání zkoušky (Horizontal burning)

HIPS	Houževnatý polystyren (High-impact polystyrene)
HT	„Hydrogen tallow“ – hydrogenovaný triglycerid nasycených mastných kyselin
IG	Zájmová skupina (Interessen-Gemeinschaft)
Inc.	Označení veřejné obchodní společnosti v USA (Incorporated)
ITT	Index toku taveniny
Krasten 552	Univerzální typ houževnatého polystyrenu (číslo udává informaci o mechanických vlastnostech)
L/D	Poměr délky a průměru
MAH-g-PS	Polystyren roubovaný anhydridem kyseliny maleinové
Mg	Hořčík
Mg ²⁺	Ion hořčíku
MMT	Montmorillonit
N 5	Organicky modifikovaný jíl Nanofil [®] 5
Na ⁺	Ion sodíku
NH ³⁺	Ion amonia
O	Oktaedr (Odst. 2.1.1)
O	Kyslík (Obrázek 4)
OH	Hydoxid
Obr.	Obrázek
OMMT	Organicky modifikovaný montmorillonit
OPS	Oxazolin funkcionalizovaný polystyren
P ₁ , P ₂	Dopadající rentgenový paprsky na rovinu
PA 6	Polyamid 6
PET	Poly(etylen tereftalát)
PPE	Polyfenylether

PS	Polystyren
R_1, R_2	Odražený paprsky od roviny
RTG, XRD	Rentgenová difraktometrie (X-Ray Diffraction)
SAN	Kopolymer styren-akrylonitril
SEBS	Triblokový kopolymer poly(styren-ethylenbutylen-styren)
SEBS-g-MA	Roubovaný triblokový kopolymer poly(SEBS-g-maleinanhydrid)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
Si	Křemík
Si^{4+}	Ion křemíku
SiO_2	Oxid křemičitý
SiO_4	Tetraedr, jež je základní složkou křemičitanů
SMA	Kopolymer styren maleinanhydrid
SMA 1000P	Kopolymer styrenu a maleinanhydridu s molárním poměrem 1/1
SMA 3000P	Kopolymer styrenu a maleinanhydridu s molárním poměrem 3/1
SPS	Sulfonovaný polystyren
T	Tetraedr (Odst. 2.1.1)
T	„Talow“ - triglycerid nasycených mastných kyselin
TiO_2	Oxid titaničitý
Tab.	Tabulka
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UL 94	Horizontální spalovací test
UV	Ultrafialové (Ultraviolet) záření
d, d_{001}	Vzdálenost mezi dvěma sousedními rovinami krystalu [Å]
λ	Vlnová délka rentgenového záření [nm]
θ	Úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu [°]
ε	Protažení při přetržení [mm]

σ	Tahové napětí [MPa]
l	Délka zkušebního tělesa při protažení [mm]
l_0	Původní délka zkušebního tělesa [mm]
Δl	Změna délky zkušebního tělesa [mm]
F	Působící síla [N]
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
h,k,l	Millerovi indexy
BA, AC	Dráhový rozdíl [nm]
n	řád difrakce [-] (Odst.5.1)
n	Počet monomerních jednotek (Odst. 1.1.1)
T	Teplota [°C]
m_{nom}	Nominální zatížení [kg]
m	Průměrná hmotnost struny [kg]
t_{ref}	Referenční čas [s]
t	Časový interval odřezávání struny [s]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Výroba styrenu z ethylbenzenu</i>	14
<i>Obr. 2. Příprava základních skupin polystyrenových plastů.....</i>	15
<i>Obr. 3. Struktura polystyrenu $n = 500 - 3000$</i>	16
<i>Obr. 4. Struktura fylosilikátu: a) tvar částice montmorillonitu a b) struktura montmorillonitu</i>	27
<i>Obr. 5. Schéma průběhu ion-výměnné reakce</i>	29
<i>Obr. 6. Schéma průběhu ion-dipólové reakce</i>	30
<i>Obr. 7. Možnosti interakce vrstevnatého silikátu a polymerních molekul za vzniku tří typů nanokompozitů</i>	33
<i>Obr. 8. Průběh „In-situ“ interkalační polymerace</i>	34
<i>Obr. 9. Metoda interkalace polymeru v roztoku</i>	35
<i>Obr. 10. Proces interkalace polymeru v tavenině</i>	36
<i>Obr. 11. Grafické vyjádření Braggovy rovnice, kde paprsky primárního svazku jsou značeny P_1 a P_2. R_1 a R_2 jsou značeny jako reflektované paprsky. Symbolem d_{hkl} je označena mezivrstevná vzdálenost mezi paprsky. Úhel dopadu paprsku je v obrázku pojmenován θ. Malé n je řád difrakčního maxima a λ je vlnová délka RTG záření</i>	44
<i>Obr. 12. Schéma rentgenové difraktometrie</i>	44
<i>Obr. 13. Schéma transmisního elektronového mikroskopu dle [78] s rozlišením 0,1 nm a s možností zvětšovat vzorky 50 až 1 500 000 krát</i>	45
<i>Obr. 14. Pracovní diagram tahové zkoušky polymeru</i>	47
<i>Obr. 15. Zkušební hrot tvrdoměru typu D</i>	49
<i>Obr. 16. Výtokový indexer.....</i>	50
<i>Obr. 17. Strukturní vzorec modifikátoru pro Cloisite® 30B.....</i>	55
<i>Obr. 18. Strukturní vzorec modifikátoru pro Nanofil® 5.....</i>	55
<i>Obr. 19. Strukturní vzorec SMA® 1000P.....</i>	56

<i>Obr. 20. Strukturní vzorec SMA[®] 3000P.....</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 21. Rentgenový difraktometr PANanalytical X'Pert PRO</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 22. RTG záznam pro HIPS s Cloisitem[®] Na⁺ a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 23. RTG záznam pro HIPS s Cloisitem[®] 30B a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 24. RTG záznam pro HIPS s Nanofil[®] 5 a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 25. RTG záznam pro HIPS s Cloisitem[®] Na⁺ a kompatibilizátorem SMA[®] 1000P či SMA[®] 3000P</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 26. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5/SMA[®] 1000P připravené a) na dvouválcí b) v hnětiči.</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 27. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5/SMA[®] 3000P připravené a) na dvouválcí b) v hnětiči.</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 28. Snímky TEM mikrografie nanokompozitu HIPS/Nanofil[®] 5 připravené a) na dvouválcí b) v hnětiči.</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 29. a) Trhací zařízení TENSOMETR 2000, b) upnutí zkušební vzorku do čelistí a c) přetržený zkušební vzorek</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 30. Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu pro vzorky míchané pouze na dvouválcí</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 31. Grafické znázornění hodnot pevnosti v tahu míchané pro vzorky na dvouválcí nebo v hnětiči.</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 32. Grafické znázornění hodnot tahových modulů míchané pro vzorky pouze na dvouválcí</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 33. Grafické znázornění hodnot tahových modulů míchané pro vzorky na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 34. Grafické znázornění hodnot protažení při přetržení míchané pro vzorky pouze na dvouválcí</i>	<i>71</i>

<i>Obr. 35. Grafické znázornění hodnot protažení při přetržení míchané pro vzorky na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 36. Tvrdoměr Shore D s digitálním výstupem HHP-2001</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 37. Grafické znázornění hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky míchané na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 38. a) Plastometr MeltflickerMT, b) deset změřených zkušebních vzorků nanokompozitů</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 39. Grafické znázornění hodnot indexu toku taveniny pro vzorky míchané pouze na dvouválcí</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 40. Grafické znázornění hodnot indexu toku taveniny pro vzorky míchané na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	<i>78</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Vlastnosti polystyrenu a houževnatého polystyrenu</i>	19
<i>Tab. 2. Vlastnosti houževnatého polystyrenu Krasten® 552M</i>	54
<i>Tab. 3. Srovnání pevnosti v tahu nanokompozitů míchaných na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	65
<i>Tab. 4. Srovnání tahového modulu nanokompozitů míchaných na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	68
<i>Tab. 5. Srovnání prodloužení při přetržení nanokompozitů míchaných na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	70
<i>Tab. 6. Srovnání tvrdosti Shore D nanokompozitů míchaných na dvouválcí</i>	74
<i>Tab. 7. Vypočtené hodnoty indexů toku taveniny pro vzorky nanokompozitů míchaných na dvouválcí nebo v hnětiči</i>	77