

# **Studium tepelné odolnosti kompozitů PP a vybraných druhů plniva na bázi cloisitu**

Bc. Jitka Achillesová

---

Diplomová práce  
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka ACHILLESOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Studie tepelné odolnosti kompozitů PP a vybraných druhů plniva na bázi cloisitu**

Zásady pro vypracování:

Zpřesnění zadání:

1. literární rešerše
2. charakterizace morfologie připravených materiálů pomocí TEM – bude provedeno v laboratoři ÚMCH AV v Praze
3. TG analýza materiálů, neizotermická a izotermická měření
4. analýza termických dat (on set teplota, max. teplota, průběh degradace, izotermická stabilita) a jejich korelace s typem i obsahem plniva a použitou technologií přípravy kompozitu.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Šesták, J.: Měření termofyzikálních vlastností pevných látek. 1. vyd. Praha: ACADEMIA, 1982. 348 s.**

**Blažek, A.: Termická analýza. 2. vyd. Praha: SNTL, 1974. 294 s.**

**a ostatní dle doporučení vedoucího DP, sledovat časopisy Thermochemica acta, Polymer degradation and stability a Polymer testing**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.**

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

**7. listopadu 2005**

Termín odevzdání diplomové práce:

**12. května 2006**

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.  
*děkan*



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.  
*ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na výzkum nanokompozitů. Jsou studovány kompozity s polymerní matricí z polypropylenu a s plnivem z přírodního a modifikovaného jílu. Struktura nanokompozitu byla charakterizována XRD a TEM. Práce popisuje vliv typu použitého jílu na výsledné vlastnosti kompozitu, především na tepelnou odolnost kompozitu pomocí metody termogravimetrické analýzy. Izotermická analýza se ukázala jako nezbytná pro správné hodnocení tepelné stability materiálu. Práce také obsahuje srovnání mechanických vlastností vytvořeného kompozitu s neplněným polypropylenem.

Klíčová slova: kompozit, nanokompozit, polypropylen, jíl, montmorillonit, Cloisite®, termogravimetrická analýza.

## **ABSTRACT**

The aim of the diploma work is examination of nanocomposites. Composites with polymeric matrix and with fillers from natural and modified clays were prepared. Structure of nanocomposites were characterised by XRD and TEM. The work reveals the impact of the type of used clay on the final thermal properties of composite by the thermogravimetric analysis. Isothermal analysis appeared to be essential for proper evaluation of thermal stability of nanocomposites. The work includes also the comparison of mechanical properties, of new composite with neat polypropylene.

Keywords: composite, nanocomposite, polypropylene, clay, montmorillonit, Cloisite®, thermogravimetric analysis.

Poděkování:

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu mojí diplomové práce Ing. Ivo Kuřítkovi, PhD. za pomoc, cenné rady, připomínky a názory, bez kterých bych se při přípravě mojí práce neobešla.

Motto:

***"Nestačí vědět, vědění se musí použít."***

[Johann Wolfgang von Goethe]

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 KOMPOZITY</b> .....	<b>11</b>
1.1 POLYMERNÍ MATRICE - POLYPROPYLEN .....	13
1.1.1 Historie polypropylenu.....	14
1.1.2 Příprava polypropylenu.....	14
1.1.3 Vlastnosti a použití polypropylenu .....	15
1.2 PLNIVO - JÍLOVÝ MINERÁL .....	16
1.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ .....	18
1.4 VZÁJEMNÁ INTERAKCE MATRICE A PLNIVA .....	20
<b>2 TERMICKÁ DEGRADACE</b> .....	<b>23</b>
2.1 TERMICKÁ DEGRADACE POLYMERŮ .....	23
2.1.1 Metody zjišťování tepelné stability polymerů .....	23
2.1.2 Termická degradace kompozitů .....	25
2.2 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	26
2.2.1 Termogravimetrická analýza izotermická.....	27
2.2.1.1 Difúze.....	28
2.2.1.2 Nukleace .....	28
2.2.1.3 Reakce na fázovém rozhraní.....	29
2.2.2 Termogravimetrická analýza neizotermická.....	30
<b>3 METODY CHARAKTERIZACE STRUKTURY A MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ NANOKOMPOZITŮ</b> .....	<b>31</b>
3.1 RENTGENOMETRICKÉ METODY .....	31
3.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP .....	34
3.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	35
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>38</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>39</b>
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE .....	39
4.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ A PŘÍSTROJE .....	39
4.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	40
4.4 POUŽITÉ VZORKY .....	41
4.5 METODY CHARAKTERIZACE MATERIÁLU.....	42
4.5.1 Tahová zkouška.....	42
4.5.2 Difraktometrie X-Ray Diffraction.....	42
4.5.3 Transmisní elektronový mikroskop – TEM .....	42
4.5.4 Termogravimetrická analýza.....	43

<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>45</b>
5.1	MORFOLOGIE VZORKŮ – TEM A XRD .....	45
5.1.1	Zhodnocení struktury připravených nanokompozitů pomocí metody TEM .....	45
5.1.2	Zhodnocení struktury připravených nanokompozitů pomocí metody XRD .....	48
5.2	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	49
5.3	TEPELNÁ STABILITA .....	50
5.3.1	Termogravimetrická analýza neizotermická .....	50
5.3.2	Termogravimetrická analýza izotermická.....	53
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>57</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>65</b>

## ÚVOD

Polymerní materiály nás dnes obklopují ve všech oblastech, a proto se stále diskutují a prověřují otázky spojené s jejich životností, tj. dobou použitelnosti s ohledem na jejich funkci a vlastnosti. Polymerní materiály podléhají nevratným změnám, které mohou být vyvolány při zpracování vlivem zpracovatelské teploty a mechanického namáhání a rovněž působením fyzikálních, chemických nebo biologických vlivů v krátkém i v delším časovém období, a také vlivem používání v době jejich funkce.

Rozvoj výroby a zpracování plastů je dán jejich širokou použitelností pro technické i netechnické účely, snadnou zpracovatelností, výhodnými vlastnostmi se širokým spektrem jejich využitelnosti. Konkurenční tlak vede výrobce k zavádění inovací materiálů, aby jejich technické i užité vlastnosti splňovaly zvyšující se nároky technického světa, a aby bylo možné řídit dobu jejich životnosti a použitelnosti. S „vylepšováním“ polymerů je svázáno jedno z důležitých odvětví průmyslu polymerních materiálů, a to výroba kompozitů.

Kompozity jsou složené materiály, které vznikají kombinací dvou a více jednodušších materiálů, tzv. fází. Tyto vhodně zvolené fáze vzájemným synergickým působením dosahují specifických kombinací vlastností původních materiálů. Tím lze dosáhnout při zachování nízké hmotnosti, vysoké pevnosti a tuhosti, zvýšení houževnatosti, tepelné odolnosti, i odolnosti proti oděru a jiných požadovaných vlastností použitím a vhodnou kombinací výchozích materiálů. Mezi nejrozšířenější patří kompozity s polymerní maticí na bázi nenasycených polyesterů díky nízké ceně, široké škále mechanických vlastností a možnosti použití nejrůznějších technologií..

Další význačné místo zauímají kompozity s maticí tvořenou komoditními termoplasty. Inovace v této oblasti se soustřeďují na nanokompozity, kde je termoplastická matrice plněna minerálními plnivými tak, aby byla velikost rozptýlené zpevňující fáze v rozměrech od  $\mu\text{m}$  do  $\text{nm}$ . Minerální plnivo díky své vrstevnaté struktuře umožňuje roztírání svého výchozího objemu velmi malé částice až na ploché nanočástice, které díky svému vysokému poměru mezi povrchem a objemem zvyšují především odolnost proti vzniku mikrotrhlin a nekompatibilit uvnitř kompozitu. Toto odvětví se stále těší velkému zájmu zpracovatelů a především nových výzkumů ve snaze dosahovat stále lepších výsledných vlastností. Při zpracování především minerálních plniv je snahou, aby částice rozložené v polymerní maticí měly co největší povrch, neshlukovaly se, byly si svými



rozměry blízké a jejich rozložení v polymerní matrici bylo co nejvíce rovnoměrné. Je tedy nutné řídit zpracovatelský proces těchto materiálů tak, aby bylo těchto morfologických vlastností dosaženo.

Tvorba nanokompozitů s termoplastickou matricí a anorganickým plnivem byla nejdříve vedena snahou snížit cenu kompozitu nahrazením určitého objemového množství termoplastu, materiálem levnějším a dostupnějším. Postupným zkoumáním vytvořených kompozitů se dospělo k názoru, že anorganické plnivo v termoplastické matrici plní i další důležité funkce co do výsledných vlastností kompozitu a to zejména pevnosti, propustnosti a tepelné odolnosti. Dalším výrazným faktorem je vliv velikosti objemového povrchu na další vylepšování těchto vlastností.

Je obvyklé, že nanokompozity dosahují lepších mechanických vlastností, než výchozí materiál polymerní matrice, avšak jejich odolnost vůči tepelné degradaci je diskutabilní. Tato diplomová práce proto zkoumá vliv a účinky minerálního plniva v termoplastické matrici a především se zabývá jejich účinkem z hlediska tepelné stálosti a odolnosti vzniklého kompozitu v porovnání s neplněným materiálem. Bylo použito několika druhů minerálních plniv přírodních a modifikovaných o různém obsahu v nanokompozitu na bázi polypropylenu.. Polypropylen byl zvolen jako reprezentativní termoplastický materiál matrice pro svoji nízkou cenu, snadnou zpracovatelnost a zavedenost v přípravě nanokompozitů.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KOMPOZITY

Kompozity jsou heterogenní materiály tvořené dvěma nebo i více fázemi, které jsou specificky kombinovány. Jednotlivé fáze jsou obvykle různého chemického složení a vzájemně se liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Kombinací vlastností jednotlivých fází vzniká materiál o vlastnostech, které překonávají alespoň jednu vlastnost výchozích materiálů kompozitu. Jedna z fází je fází spojitou a tvoří matici kompozitu. Sekundární fáze zpevňuje matici kompozitu, je obvykle nespojitá, tvořená částicemi různého tvaru a druhu. Mezi fázemi je makroskopicky rozeznatelné rozhraní. Vhodným výběrem materiálu matrice a zpevňující fáze a volbou jejich objemového poměru v kompozitu lze získat neobvyklou kombinaci tuhosti, pevnosti, hustoty, odolnosti proti chemikáliím aj., u standardních materiálů nedosažitelných. [1, 2, 3]

Kompozity jsou materiály jejichž význam ve všech oblastech techniky neustále roste. Ovšem druhotné zpracování a využití je u složitých kombinovaných materiálů velmi složité nebo nemožné. [4]

Matrice v kompozitech zajišťuje soudržnost vyztuženého materiálu, jeho orientaci a také tento materiál chrání před poškozením. Matrice kompozitu má nižší pevnostní vlastnosti, větší plasticitu a houževnatost v porovnání se zpevňující fází. Zpevňující fáze má vysokou pevnost a modul pružnosti.

Z hlediska druhu materiálu matrice lze kompozity rozlišit na:

- kovové kompozity (např. slitiny, kovy vyztužené částicemi, vlákny)
- polymerní kompozity (termoplasty a termosety)
- keramické kompozity a ostatní organické kompozity (obvykle na silikonové, vápenaté nebo síranové fázi).

Existují dva základní druhy polymerních matric dle [1]:

1. termoplastické – fixuje svůj tvar pouze teplotou a může být kdykoliv tvarována pomocí zvýšení teploty, (např. Polystyren, Polypropylen, Polyetylén, Polykarbonát, Polyetylén tereftalát). Charakteristickým strukturním znakem jsou velmi dlouhé molekuly vytvořené opakováním stejných strukturních jednotek. Jednotlivé makromolekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami.
2. reaktoplastické - viskózní tekutina, která je vytvrzena chemickou reakcí síťováním po přidání katalyzátoru a iniciátoru, (např. epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy či fenolformaldehydové pryskyřice). Při vytvrzování vznikají chemické vazby mezi jednotlivými malými molekulami, segmenty dlouhých lineárních molekul a třídimenzionální polymerní síť s různou hustotou. Vzniklý materiál je proto netavitelný a netvarovatelný.

Podle rozměrů zpevňující fáze se kompozity rozdělují dle [5] na:

1. makrokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou v rozměrech větších než 1 mm)
2. mikrokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou od mm do  $\mu\text{m}$ )
3. nanokompozit (rozměry rozptýlené fáze jsou od  $\mu\text{m}$  do nm)

Druhy zpevňující fáze (plniva) dle [6]:

1. partikulární (částicová) – bez dlouhého rozměru

- *Minerálně disperzní plniva* (uhličitan vápenatý a jeho modifikace, kaolín, živice a nefelinický syenit, oxid křemičitý, mastenec, speciální plniva)
- *Kovové elektricky a tepelně vodivé a magnetizovatelné disperzní plniva* (elektricky a tepelně vodivé, prášky kovů a jejich slitin, magnetizovatelné plniva)
- *Plniva se současnou retardací procesu hoření* (oxid antimonitý, hydratovaný oxid hlinitý aj.)

- *Organická plniva a plniva na speciální účely* (technický uhlík – saze, dřevěná moučka, celulóza, sisal, juta, konopí, škrob)
- *Sférická, resp. mikrosférická plniva* - částice kuličkového tvaru (kompaktní mikrosférická, dutá mikrosférická anorganického i organického původu, aj.)
- *Šupinkovitá a plošná plniva* (slída a jiná šupinková plniva, plniva s lamelárními částicemi)

2. *Krátkovláknová plniva* (wollastonit, azbest, krátká mikrojemná vlákna, monokrystaly jehličkovitého tvaru)

- S náhodnou orientací
- S přednostní orientací

3. *Dlouhovláknová plniva* (skleněná vlákna, čedičová vlákna, organická vlákna s vysokým modulem pružnosti, vlákna bórová, uhlíková, keramická vlákna, kovová vlákna) dle [7]

- S jednosměrným vyztužením,
- S dvojsměrným vyztužením

V této diplomové práci byly připraveny a zkoumány částicové (partikulární) kompozity s maticí termoplastickou (polypropylen) se zpevňující fází modifikovaného a přírodního minerálního vrstevnatého plniva (jílu) ve snaze dosáhnout morfologie nanokompozitu, tzn., že částice nanoplniva jsou v rozmezí 1  $\mu\text{m}$  až 1 nm.

## 1.1 Polymerní matrice - polypropylen

Díky snadné dostupnosti surovin pro výrobu monomeru a poměrně levné výrobě se celkově polyolefiny řadí mezi cenově nejdostupnější polymery, které se rovněž vyznačují dobrou zpracovatelností nejproduktivnějšími technologickými postupy. Polypropylen patří mezi nejvýznamnější polyolefiny. S ohledem na svoji zpracovatelnost a již zavedené použití ve výrobě kompozitů typu termoplast/vrstevnaté minerální plnivo byl vybrán jako polymerní matrice pro materiály studované v této práci.

### 1.1.1 Historie polypropylenu

První pokus o přípravu polypropylenu se váže k roku 1869, kdy ho připravil Berhelot reakcí propylenu s koncentrovanou kyselinou sírovou, vznikla však lepkavá hmota, prakticky nepoužitelná. Historie propylenu se tedy začala odvíjet díky německému chemikovi Karlu Zieglerovi, který v roce 1952 použil organokovové katalyzátory na bázi titanu a hliníku pro nízkotlakou polymerizaci ethylenu. Italský chemik Giulio Natta využil tento princip o rok později k syntéze isotaktického propylenu. Vznikl tak první syntetický stereoregulární polymer. [8]

### 1.1.2 Příprava polypropylenu

Polypropylen je lineární polymer, který se získává katalytickou polymerací propylenu  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$  za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů, nejčastěji tvořených komplexem  $\text{TiCl}_3$  s diethylaluminiumchloridem nebo triethylalumiem. Jde o tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí - heterogenní katalyzátory, proto mohou vznikat molekuly polymeru s různou taktidou. Výsledný produkt proto obsahuje vedle izotaktického podílu, ještě určitý ataktický podíl a dále jejich kombinace. Jejich vzájemný poměr je ovlivněn použitým katalyzátorem, rozpouštědlem a také podmínkami polymerace. Přítomnost ataktického podílu zhoršuje mechanické vlastnosti a může docházet k fotooxidační degradaci. Podíl ataktické složky při polymeraci lze snížit až na 1% použitím metallocenových katalyzátorů. [8]

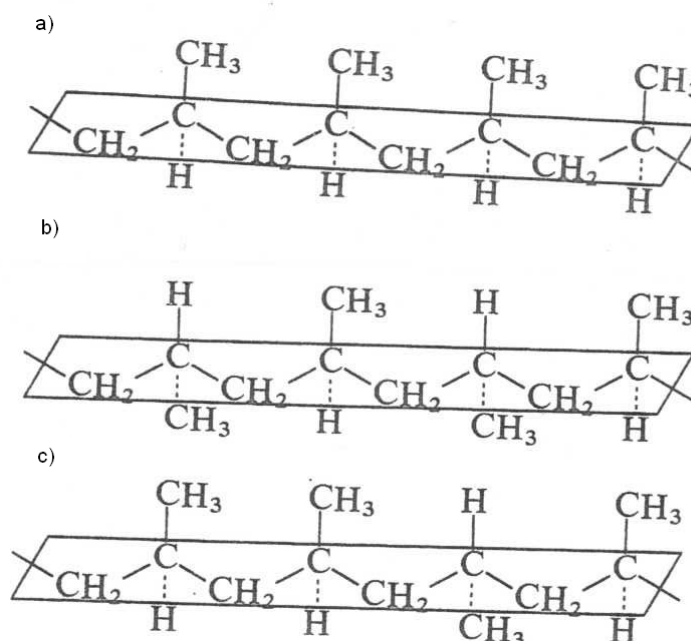
Podle uložení monomerních jednotek v makromolekule se rozlišuje polypropylen:

1. Izotaktický (postranní methylové skupiny jsou pouze na jedné straně hlavního polymerního řetězce) – makromolekula má tvar šroubovice s ternální symetrií, tzn, že jeden závit šroubovice je tvořen třemi monomerními jednotkami.

Typy izotaktického polypropylenu:

- a) homopolymer (PP-H)
- b) blokový kopolymer (PP-B)
- c) statistický kopolymer propylenu s ethylenem (PR-P)

2. Syndiotaktický (postranní methylové skupiny se pravidelně střídají po obou stranách hlavního polymerního řetězce – pravidelnost molekulárního řetězce rozhoduje o schopnosti polymeru krystalizovat).
3. Ataktický (polohy postranních methylových skupin se střídají nepravidelně po stranách polymerního řetězce). [8]



Obr. 1 Uložení monomerních jednotek dle [9]:

- a) *izotaktický polypropylen*
- b) *syndiotaktický polypropylen*
- c) *ataktický polypropylen*

### 1.1.3 Vlastnosti a použití polypropylenů

Polypropylen je krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75% a vzhledem ke své krystalinitě je průhledným polymerem. Polypropylen pro svou nepolární strukturu vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí, je pevný i houževnatý, má vysoký bod tání (170°C) a poměrně vysokou teplotu použití (až 135°C). Polypropylen s izotaktickou strukturou je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech až při 90°C se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících a bobtná v ketonech, uhlovodících a esterech. Polypropylen je náchylný ke korozi pod napětím projevující se jako vznik trhlin. [8, 9]

Polypropylen lze zpracovat prakticky všemi zpracovatelskými technologiemi – zvlákňuje se, vyfukováním se vyrábějí fólie i duté nádoby, vstřikují se drobné i rozměrné výrobky, vytlačují se trubky, profily a desky, lze svařovat a tepelně tvarovat.

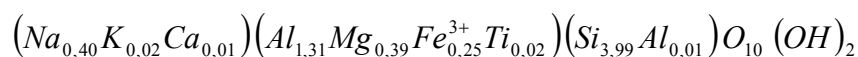
## 1.2 Plnivo - jílový minerál

Jíl je směsný přírodní materiál, který je složený z jemně zrnitých minerálů. Díky přiměřenému obsahu vody vykazuje plastické vlastnosti a po vysušení nebo vypálení ztvrdne. Je to materiál levný, hojně se vyskytující, mající strukturu vhodnou k přípravě nanokompozitů s termoplasty. Proto byla použita plniva vybrána z této skupiny materiálů.

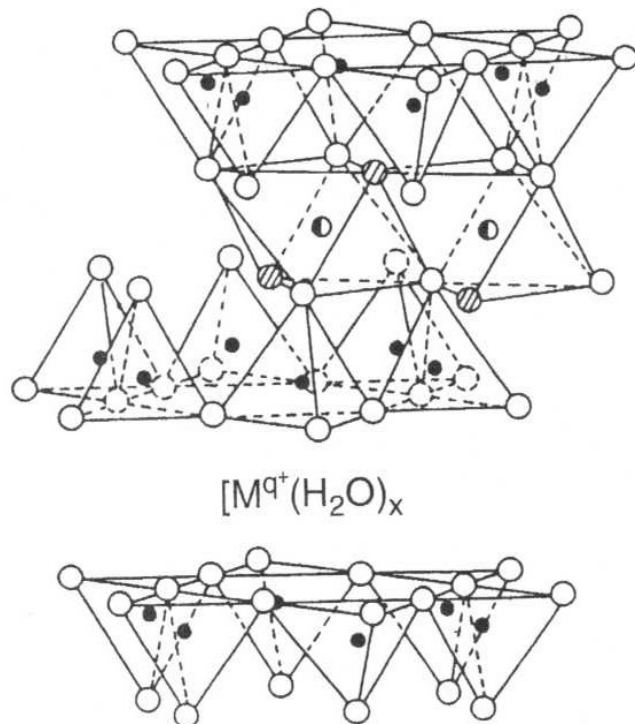
Mezi jílové minerály se řadí především fylosilikáty a minerály skupiny alofánu a dále hydroxidy i oxidy udělující jílu plasticitu a které se vytvrzující vysušením nebo vypálením. [10].

Montmorillonit – je složitý hlinitikřemičitanový jílový minerál a patří mezi dioktaedrické smektity. Jedná se o jílové minerály, které mají tvar velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. Jeho struktura obsahuje tetraedrické substituce, které nevykazují žádnou nebo jen velmi malou míru substituce  $Al^{3+}$  za  $Si^{4+}$ , náboj vrstvy 2:1 vyvolává především oktaedrická substituce. Mezi dioktaedrickými vrstvami jsou vyměnitelné kationty s jejich hydratačními obaly tvořenými molekulární vodou. Namontmorillonit vzniká modifikací mezivrstevního prostoru struktury a to sycením přírodního montmorillonitu ionty  $Na^+$  spojeným s dehydratací. [10, 11,12].

Vzorec chemického složení Na-montmorillonitu dle [10]:







Obr. 2 Struktura smektitu  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  dle [13]

Cloisite® – jsou přísady, které jsou složeny z organicky modifikovaných nanometrických částic, z vrstevnatého hořčíko-hliníkovo-křemičité destičky o rozměrech 1nm x 70-150 nm. Tyto destičky jsou povrchově modifikovány v organickém prostředí, které poskytuje úplnou disperzi a zajišťuje mísitelnost s termoplastickými systémy. [14]

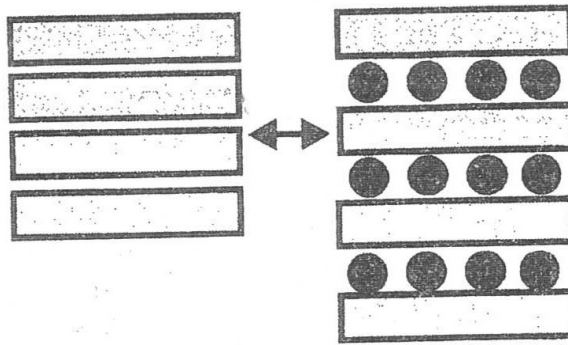
Cloisite® přísady vedou ke zlepšení vlastností polymerního produktu, a dle výrobce [15]:

- zvyšují pevnost v tahu a ohybový modul
- zvyšují bariérové vlastnosti proti vlhkosti, rozpouštědlům, chemickým parám, plynům.
- Redukují degradační účinky UV záření
- Zvyšují rozměrovou stabilitu
- Zvyšují tepelnou odolnost

- Mají dobré recyklační vlastnosti
- Umožňují snadnou barvitelnost polymeru a zlepšují barevný vzhled
- Redukují statickou přilnavost
- Retardují hoření.

### 1.3 Příprava nanokompozitů

Polymerní nanokompozity se oproti kompozitům vyznačují mnohonásobně vyšší úrovní disperze plniva v polymerní matrici. Dobře uspořádané vrstevnaté nanostruktury mohou být snadno připraveny interkalací polymeru z roztoku do mezivrstevných prostorů plniva nebo in situ interkalací, kdy do plniva interkaluje monomer a poté polymeruje. Molekuly polymeru se utvoří mezi krystalickými vrstvami jílových materiálů a polymerní složka je syntetizována v těsném kontaktu s anorganickou strukturou. Nejdříve dojde k rozvolnění vrstevnaté struktury montmorillonitu účinkem rozpouštědla nebo monomeru a poté jsou atomy nebo molekuly polymeru interkalovány do krystalické struktury do vrstevnaté struktury. Nicméně, v případě polypropylenu, takové metody nelze použít. Všeobecně jsou pro PP vhodné interkalační metody v tavenině a jejich technologie jsou dostupné. Kvůli nepřítomnosti organických rozpouštědel a díky jejich slučitelnosti se současným vývojem průmyslu především při vytlačování nebo při injekčním vstřikování, jsou tyto metody všestranně používány jako ekologicky příznivé a ekonomické. Nevýhodou polypropylenu při použití v oblasti vrstevnatých nanokompozitů je jeho nepolární charakter v kontrastu s polární povahou přírodního jílu při jejich vzájemné mísitelnosti. Proto se používá směs polypropylenu s maleinizovaným polypropylenem (mPP). Maleinizovaný polypropylen musí být zaveden pro zlepšení slučitelnosti mezi polymerní matricí a jílovým nanoplňivem. Maleinizovaný polypropylen pomáhá zlepšovat kompatibilitu a soudržnost jílu a polypropylenové matrice díky vodíkovým můstkům mezi polární karboxylovou skupinou maleinizovaného polypropylenu a kyslíkem nebo hydroxylovou skupinou v křemičitanu. [16]



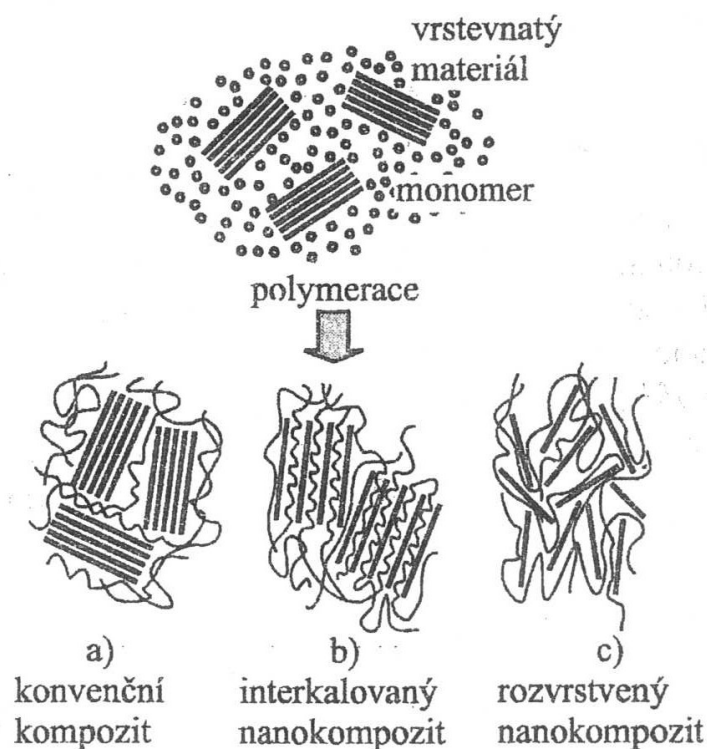
*Obr. 3 Schéma interkalace – vpravení dodatečných molekul mezi vrstvy krystalické struktury dle [8].*

Existují tedy následující možnosti uspořádání anorganické a polymerní fáze v (nano) kompozitních materiálech (viz. Obr. 4) dle [8]:

- a) Tenké destičky anorganické fáze o tloušťce 1 nm – dochází k silné interakci mezi polymerem a výztuží.
- b) Malý podíl tvrdé výztuže – výrazně ovlivňuje vlastnosti kompozitu
- c) Nepravidelné částice v polymerní tavenině – volnější interakce a vlastnosti kompozitu určuje polymerní složka.

Tato uspořádání lze demonstrovat podle [8] na způsobech rozptýlení částic montmorillonitu v polymerní matrici:

1. konvenční kompozit – v polymerní matrici jsou rozptýleny vrstevnaté shluky montmorillonitu jako částice mikroplniva.
2. interkalovaný nanokompozit – polymerní molekuly pronikají do krystalických vrstev montmorillonitu, což zejména zlepšuje vazbu mezi matricí a plnivem.
3. rozvrstvený nanokompozit – nanometrové vrstvy montmorillonitu jsou odděleny a volně rozptýleny v polymerním pojivu, tzv. exfoliace. Kdy dochází k velmi silné interakci mezi polymerem a výztuží.



Obr. 4 Schéma možností rozptýlení částic montmorillonitu v polymerní matrici dle [8].

#### 1.4 Vzájemná interakce matrice a plniva

Vzájemná soudržnost polymerní matrice a plniva závisí na mezipovrchové adhezi. V případě dispergovaných částic ve tvaru tenkých destiček o rozměrech v nanometrech roste jejich styčný povrch a zároveň i mezipovrchová energie. Omezená pohyblivost molekul polymerů vmezeřených mezi anorganické vrstvy zlepšuje mechanické vlastnosti, zvyšuje teplotní odolnost a zmenšuje rozptyl hodnot pevnosti a houževnatosti. [8]

Při vzájemném působení fází v kompozitech má významnou roli rozhraní mezi fázemi, které není jenom plochou vzájemného kontaktu v níž dochází k různě dokonalé soudržnosti fází chemickými a fyzikálními vazbami (nejčastěji van der Waalsovými vazbami). Za součást fázového rozhraní se považuje tenká vrstva v okolí kontaktní plochy, která může být lokálně deformována vlivem rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti a tuhosti fází. Vrstva matrice na rozhraní fází vykazuje jinou morfologii při stejném chemickém složení než vnitřní oblasti matrice a to může způsobovat sníženou pohyblivost molekulárních segmentů v hraniční vrstvě. Tato vrstva se nazývá imobilizovaná a má vyšší tuhost a menší schopnost vytvářet lokální plastické deformace. Lze předpokládat, že na

rozhraní fází je zvýšená volná entalpie, která může usnadňovat difúzi nejčastěji molekul vody. [33]

Vzájemnou soudržnost fází a omezení difúze cizích molekul mezi fázovým rozhraním se upravuje povrch sekundární fáze (plniva) apretací, tj. nanesením vhodné chemické látky na povrch částic. Pro plnivo anorganické povahy obsahuje apretační látka anorganické funkční skupiny reagující jednak s jejich povrchem a také se skupinami, které mají afinitu k polymerní matici. [33]

V případě, že jsou vazby mezi polymerem a plnivem slabé dosahuje se přísadou plniva dosahuje pouze zvýšení pevnosti, které v případě delšího působení napětí může opět poklesnout a kompozit z hlediska dlouhodobého zatížení může vykazovat menší pevnost než neplněný polymer. O chování výsledného kompozitu rozhoduje hraniční fáze mezi plnivem a polymerní maticí. [17]

Velikost koncentrace napětí na rozhraní závisí na objemovém poměru fází, na poměru modulů, Poissonových součinitelů, na způsobu vnějšího namáhání. Úpravou mezifázové reakce se zvyšuje soudržnost, ale zároveň dojde ke snížení pevnosti plniva. [6]

Zrna plniva jsou v nejtěsnější možné vzdálenosti a závisí na velikosti částic a tím na počtu kontaktů s polymerní maticí, tj. specifickém povrchu částic. Záleží na viskozitě matrice a na jejím povrchovém napětí a na smáčivosti částic, tzn. na smykovém napětí nebo energetických poměrech na hranicích fází. Čím menší jsou částice, tím je menší hraniční objemový poměr pojiva k plnivu. Čím je větší viskozita matrice a menší smáčivost plniva, tím bude hraniční objemový poměr rozměrově stejných částic vyšší. [6]

U částicových kompozitů je tedy výrazný vliv adheze na výsledné vlastnosti kompozitu. Změnou struktury matrice způsobené přítomností plniva je vznik tzv. mezivrstvy tvořené makromolekulami matrice se sníženou segmentální mobilitou (schopnost změn konformace polymerního řetězce v důsledku mikro Brownova pohybu), která je způsobena v důsledku interakcí segmentů polymerního řetězce s povrchem plniva.

Vlastnosti mezivrstvy jsou ovlivněny typem mezipovrchových interakcí a výrazně ovlivňují charakter mechanické odezvy částicového kompozitu. Řízení mezipovrchové adheze je jedním z neúčinnějších a nejefektivnějších způsobů řízení výsledných vlastností částicových kompozitů. Zvyšování adheze má ve většině případů pozitivní vliv na růst pevnosti a modulu pružnosti, ale dochází téměř vždy k poklesu houževnatosti. Proto je

dobré řídit pevnost adheze k dosažení stavu optimálních vlastností. Výsledná morfologie částicových kompozitů je výsledkem dynamické rovnováhy míšení. Dynamická rovnováha dosažená při průchodu extruderem není rovnováhou termodynamickou a při zvýšení teploty může dojít k posunu dynamické rovnováhy a následkem změny morfologie kompozitu. [1]

Hlavní parametry, na kterých závisí vlastnost kompozitu [17]:

- vlastnosti fází, tj. mechanické vlastnosti a jejich poměr (např. pevnost, modul, Poissonův součinitel) a anizotropie vlastností jednotlivých fází.
- Objemové zastoupení fází, jejich geometrický tvar a uspořádání
- Interakce jednotlivých fází a vlastnosti styku – tj. soudržnost na kontaktu fází
- Interakce s okolním prostředím
- Historie materiálu i fází – zahrnuje časové faktory, technologii výroby, rychlost změny vnějšího namáhání, okolní podmínky apod.

## 2 TERMICKÁ DEGRADACE

### 2.1 Termická degradace polymerů

Účinkem vysoké tepelné energie v inertní atmosféře nebo ve vakuu je způsoben tepelný rozklad polymerů – termodegradaci. Průběh degradace charakterizuje vznik těkavých produktů o různém chemickém složení a případně uhlíkatého zbytku. Tepelné stárnutí vzniká již při nižších teplotách než je samotný tepelný rozklad. Je to proces při němž velmi závisí na pevnosti vazeb v polymeru a dochází ke změně molekulární a nadmolekulární struktury polymerů.

Degradace polymeru probíhá jako [18]:

- a) Náhodné štěpení řetězců – štěpné reakce na různých místech řetězce za vzniku segmentů o různé molekulové hmotnosti, případně za vzniku podílu monomeru.
- b) Depolymerace – vzniká monomer ve vysokém procentovém výtěžku
- c) Eliminace bočních skupin (PVC - HCl), případně jejich reakce a síťování (PAN - aramid).

Při termodegradaci dochází také k chemickým reakcím síťování, k oxidaci, k odbourávání polymeru a u některých polymerů dochází k odštěpování substituentů a rovněž dochází k fyzikálním pochodům, jako jsou změny nadmolekulární struktury, změna počtu i velikosti krystalů, dochází k smršťování za hmotových ztrát [19].

Při krátkodobém ohřevu nedochází ke změnám vlastností polymeru, ale dlouhodobým tepelným namáháním můžeme docházet u polymeru k trvalým změnám vlastností.

#### 2.1.1 Metody zjišťování tepelné stability polymerů

Tepelná stabilita polymerů se zjišťuje pomocí metod termické analýzy, při nichž se sledují fyzikální vlastnosti zkoumané látky v závislosti na čase nebo na teplotě. Tyto metody sledují vlastnosti zkoumaného systému, jako hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod. jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem metod termické analýzy je změna entalpie  $\Delta H$ , protože každý systém má snahu za dané teploty dosáhnout stavu odpovídajícímu nižšímu obsahu volné entalpie. [19]

Obsah volné entalpie:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

Chemické reakce nebo změny fáze zkoumaného vzorku při termických metodách vykazují změny několika fyzikálně chemických parametrů současně, jako změnou hmotnosti, entalpie, objemu, uvolněním plynu, je vhodné pro zjištění kompletnějších charakteristik zkoumaného systému použít několik různých metod termických analýz.

Metody termické analýzy dle [19]:

- Termogravimetrie (TG) – sleduje změnu hmotnosti
- Diferenční termogravimetrie (DTG) – 1.derivace změny hmotnosti
- Diferenční termická analýza (DTA) – sleduje teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávanou látkou
- Derivační DTA (DDTA) - 1.derivace teplotního rozdílu
- Entalpická termická analýza – sleduje množství tepla dodaného vzorku
- Měření měrného tepla – sleduje měrné teplo
- Efluenční plynová analýza - sleduje množství plynu
- Pyrolýza - sleduje produkty pyrolýzy
- Tepelná luminiscenční analýza – sleduje světelné emise
- Dilatometrie – sleduje změnu objemu
- Elektrická vodivostní analýza – sleduje změnu elektrického odporu
- Vysokoteplotní rentgenová difrakce – sleduje změnu mřížkových rozměrů
- Termometrická titrace – sleduje teplotní změnu v závislosti na čase nebo na objemu titračního činidla
- Klasická termická analýza – sleduje tepelný obsah v závislosti na teplotě.



Mezi nejpoužívanější termické analýzy patří analýza termogravimetrická a diferenčně termická analýza. V této diplomové práci byla použita ke zkoumání vzorku metoda termogravimetrické analýzy, a proto je v další kapitole více rozvedena.

### 2.1.2 Termická degradace kompozitů

Při zkoumání termické degradace kompozitu je třeba vycházet z termické degradace jednotlivých složek kompozitu. Snahou je vytvoření materiálu, který je odolnější tepelnému působení, aby zpomaloval a případně oddaloval tepelnou degradaci.

K degradaci polyolefinů dochází již při jejich zpracování, kdy je polymer vystaven vysoké teplotě za omezeného přístupu atmosférického kyslíku. Degradaci při zpracování vznikají v polymeru velmi malé koncentrace senzibilizujících skupin, které mohou iniciovat degradaci při praktickém použití. Mechanismus a rozsah degradace ovlivňuje prostředí i molekulární a nadmolekulární struktura polyolefinů. Při degradaci polyolefinů hrají roli nehomogenity v řetězci makromolekuly jako nepravidelné větvení (vyšší obsah terciálních skupin  $-C-H$ ) nebo přítomnost senzibilizujících skupin (vazby  $C=C$ , skupiny obsahující kyslík). Polyolefiny jsou adiční polymery a při termické degradaci podléhají náhodnému nepravidelnému štěpení vazeb  $C-C$  uhlíkatého lineárního řetězce především v místech defektních struktur. Tepelná degradace je rovněž ovlivněna přítomností atmosférického kyslíku, který s polymerem reaguje už za velmi mírných podmínek – autooxidace. Oxidace může být urychlena katalyticky působícími kovovými nečistotami především ionty přechodových kovů. Použitím stabilizátorů můžeme polymer chránit proti iniciované oxidaci. [20]

Základní parametry ovlivňující změnu molekulárních charakteristik polyolefinů v procesu zpracování dle [20]:

- Stupeň rozvětvení
- Molekulová hmotnost
- Obsah a typ defektních skupin
- Obsah a typ zbytků katalyzátoru

- Obsah O<sub>2</sub> v tavenině polymeru
- Teplota
- Mechanické namáhání
- Doba pobytu ve zpracovatelském stroji.

Plnivo na bázi montmorilonitu v průběhu tepelného namáhání v teplotním intervalu relevantním pro systém obsahující polymerní matici (tedy v oblasti rozkladných teplot polymeru a nižších), obvykle nejprve ztrácí vlhkost, interkalované molekuly vody, případně modifikátory a posléze vodu strukturní. Plnivo je tedy zdrojem molekulárních látek v degradujícím materiálu, které mohou proces degradace významně ovlivnit. Dále se v průběhu termické degradace mění struktura a morfologie plniva, což opět vede ke změnám vlastností materiálu. [21]

## 2.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza je experimentální metoda pomocí které se sleduje hmotnostní úbytek zkoumaného vzorku polymeru při působení konstantní teploty (termogravimetrie izotermní) nebo působením teploty plynule stoupající nebo klesající (termogravimetrie neizotermní).

Termogravimetrická křivka je závislostí změny hmotnosti na teplotě a udává informaci složení výchozího vzorku, o jeho tepelné stabilitě, tepelném rozkladu a o produktech, které při rozkladu vznikají.

Termogravimetrická závislost se vyjadřuje:

- a) termogravimetrickou křivkou, která vyjadřuje závislost změny hmotnosti na teplotě nebo čase.
- b) diferenciální termogravimetrickou křivkou, která vyjadřuje závislost rychlosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase.

Při termogravimetrické analýze je hlavním ukazatelem hmotnostní úbytek sledovaného vzorku. Ovšem samotný úbytek hmotnosti v závislosti na působící teplotě neposkytuje informaci o stavu užitných vlastností zkoumaného polymeru, a proto jsou získané výsledky pouze orientační a relativní a lze je využít např. pro rychlé srovnání materiálů z hlediska jejich relativní tepelné odolnosti. Při tepelně oxidačním odbourávání může naopak hmotnostní úbytek přibývat oxidačními přírůstky, takže zkoumaný polymer může mít malý sklon k depolymeraci, ale zároveň může podléhat oxidaci vedoucí k rychlému zkřehnutí, tím může docházet ke zkreslení hmotnostního úbytku. Dále, degradační změny probíhající v materiálu, které nejsou provázeny úbytkem hmotnosti nejsou pomocí termogravimetrické analýzy přímo zaznamenatelné. [3, 9, 22]

Výstupem termogravimetrické analýzy je termogravimetrická křivka. Z průběhu termogravimetrické křivky lze vyhodnotit oblasti tepelné stálosti a oblast vzniku a existence meziproductů i konečného produktu. Horizontální části charakterizuje konstantní hmotnost a strmé části křivky charakterizují rychlost změny hmotnosti a zároveň procházejí maximem úbytku. Inflexní body na strmé části křivky nám vyjadřují vznik meziproductů.

Diferenciální termogravimetrická křivka je první derivací původní naměřené křivky a místo stupňů je vyjádřena řadou píků jejichž plocha, kterou píky zabírají je úměrná celkové změně hmotnosti.

### 2.2.1 Termogravimetrická analýza izotermická

Podle tepelného rozkladu lze určit kinetickou rovnici, která nejlépe vystihuje její průběh. Měření je prováděno při několika teplotách za izotermních podmínek.

Při rozkladné reakci sledované tuhé látky dochází ke třem reakčním mechanismům dle [19]:

- a. difúze
- b. nukleace
- c. reakce na fázovém rozhraní

### 2.2.1.1 Difúze

Jednosměrná difúze s konstantním difúzním koeficientem je řízena parabolickým zákonem podle rovnice dle [19]:

$$\alpha^2 = \left(\frac{k}{x^2}\right) \cdot t \quad (2)$$

Wandsworth popsal dvourozměrnou difúzi s válcovou symetrií u válce o poloměru  $r$  takto dle [19]:

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = \left(\frac{k}{r^2}\right) \cdot t \quad (3)$$

Jander vyjádřil vztah pro trojrozměrnou difúzi se sférickou symetrií rovnicí dle [19]:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \left(\frac{k}{r^2}\right) \cdot t \quad (4)$$

Ginstling-Bronnštejn popsal reakci počínající od povrchu kulové částice rovnicí dle [19]:

$$\left(1 - \frac{2 \cdot \alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{k}{r^2}\right) \cdot t \quad (5)$$

### 2.2.1.2 Nukleace

Některé reakce v tuhé fázi se řídí kinetickou rovnicí prvního řádu, jako např. model základního nukleačního mechanismu, kde růst reakčního produktu je řízen růstem nukleací. Náhodnou nukleaci produktu na aktivních místech mřížky, přičemž na každé částici vzniká vždy jeden nukleus předpokládá rovnice [19]:

$$\ln(1 - \alpha) = -k \cdot t \quad (6)$$

### 2.2.1.3 Reakce na fázovém rozhraní

V případě, že difúze vrstvou reakčního produktu je tak rychlá, že reakce v tuhé fázi je kontrolována fázovým rozhraním, je i růst reakčního produktu řízen reakcemi na fázovém rozhraní. Vrstva produktu není kompaktní pokud je její molární objem podstatně menší než molární objem výchozí látky na které se vytváří a řídicím dějem je tedy chemická reakce na rozhraní. Rovnice odvozené pro tento model jsou založeny na předpokladech, že reakční rychlost je kontrolována fázovým rozhraním a je úměrná velikosti plochy nezreagované části materiálu a také, že povrch každé částice je pokryt vrstvou produktu, tzn. že nukleace je okamžitá.

Sharp a Bridley vytvořili vztah pro reakci řízenou pohybem rozhraní konstantní rychlostí  $u$  dle [19]:

Rovnice pro kulovou symetrii:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right] = \left(\frac{u}{r}\right) \cdot t \quad (7)$$

Rovnice pro válcovou symetrii:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right] = \left(\frac{u}{r}\right) \cdot t \quad (8)$$

### 2.2.2 Termogravimetrická analýza neizotermická

Oproti izotermické analýze při neizotermní analýze vystačíme s menším množstvím experimentálních dat a kinetické veličiny můžeme určit z jedné termogravimetrické křivky pro celý teplotní obor a k celé kinetické analýze nám postačí jeden vzorek. Při této metodě je velmi důležitá maximální přesnost při získávání naměřených hodnot s vyloučením nepříznivých vlivů experimentálních podmínek. Metody pro matematické vyhodnocování termogravimetrické křivky jsou metody diferenciální, integrální a aproximativní.[19,23]

Freemanová a Carrola používají metodu diferenciální v rovnici [19]:

$$\frac{d \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{d \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \cdot \left( \frac{d\frac{1}{T}}{d \ln(1-\alpha)} \right) + n \quad (9)$$

Rovnice ve zkrácené formě dle [19]:

$$y = -\frac{E}{R} \cdot x + n \quad (10)$$

### 3 METODY CHARAKTERIZACE STRUKTURY A MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ NANOKOMPOZITŮ

K určování vlastností a struktury kompozitu se používají mimo metod termických analýz, především metoda rentgenové difrakce a přímé pozorování hodnocení struktury pomocí transmisního elektronového mikroskopu. V oblasti užitných vlastností se pozornost soustřeďuje zejména na mechanické vlastnosti.

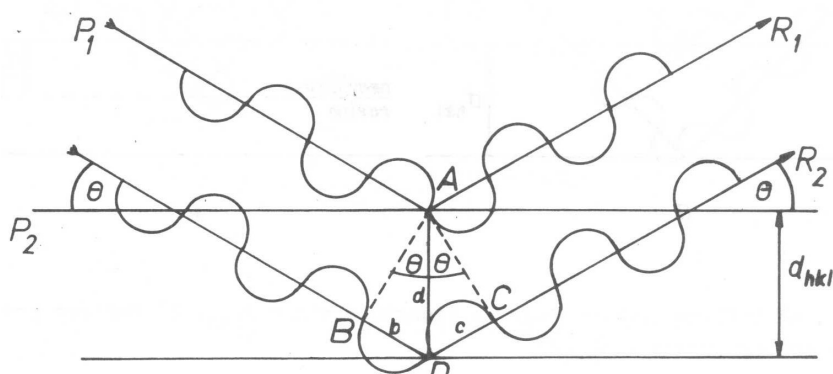
#### 3.1 Rentgenometrické metody

Metody rentgenové difrakční analýzy – jsou metody založené na interakci rentgenového záření s hmotou. Vedle rentgenových difrakčních metod se pro studium struktury využívá interakce elektronů - elektronová difrakční analýza nebo neutronů - neutronová difrakční analýza). Rentgenové záření (paprsky X) je elektromagnetické záření o vlnové délce v rozmezí  $10^{-11}$  až  $10^{-8}$  m má kratší vlnové délky a vyšší frekvence než UV záření. Vzniká buď při přeskocích elektronů mezi vnitřními slupkami těžších atomů (charakteristické X-záření), nebo jako brzdné záření v rentgenkách při dopadu a prudkém zabrzdění elektronů, urychlených napětím řádově desítek kilovoltů, na anodu.[12, 24, 25, 30, 31]

Při dopadu rentgenového záření na látku s krystalovou strukturou dochází k difrakci části rentgenového záření, při níž se toto záření od pravidelné struktury krystalové mřížky s následnou interferencí. Při dopadu monochromatického X-záření o vlnové délce  $\lambda \sim 0,1$  nm (srovnatelné se vzdáleností mezi ionty vytvářejícími krystalovou mřížku) mohou být paprsky v určitém směru zesíleny, v ostatních zeslabeny či vyrušeny. Paprsky zesíleného záření se označují termínem reflexe. [12, 24, 25, 32]

Rentgenové záření je zesíleno a tvoří interferenční maximum, je-li splněna tzv. Braggova podmínka [25]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \quad (11)$$



Obr. 5 Náskres odvození Braggovy rovnice dle [26]

$P_1, P_2$  - paprsky primárního svazku

$d_{HKL}$  - mezirovinná vzdálenost

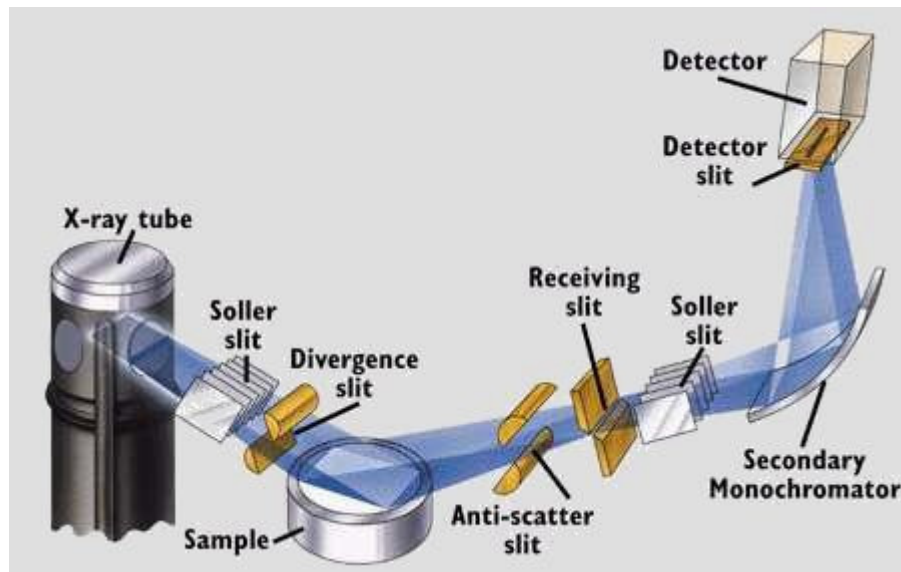
$\theta$  - úhel dopadu

$R_1, R_2$  - reflektovaný paprsek

Z Braggovy rovnice vyplývá, že vlnová délka, která může na daném systému rovin difraktovat, musí být menší než  $2d$ . Mezirovinné vzdálenosti užití na daném krystalu k difrakci nemohou být větší než největší mřížkový parametr.

Interferenčního maxima při difrakci je tedy dosaženo jen při určitých hodnotách  $\lambda$  a  $\vartheta$ . Zařízení pro měření difrakce, tzv. difraktometr, je tvořen goniometrem, v jehož středu je uložena analyzovaná látka a na jehož jednom rameni je zdroj X-záření a na druhém rameni detektor rtg záření. Otáčením goniometru se měří úhly  $\vartheta$ , pro něž je detekována maximální intenzita odraženého X-záření, tj. interferenční maximum. Rentgenová difraktometrie se využívá pro analýzu krystalové struktury látek [12, 26, 31].





Obr. 6 Schéma roentgenové difraktometrie dle [27]:

*X-ray tube* – Roentgenova lampa

*Soller slit* – Usměrňovač záření

*Divergence slit* – Štěrbina na vstupu omezující divergenci paprsků

*Sample* – Vzorek

*Receiving slit* – Štěrbina vymezující svazek dopadající do detekčního systému

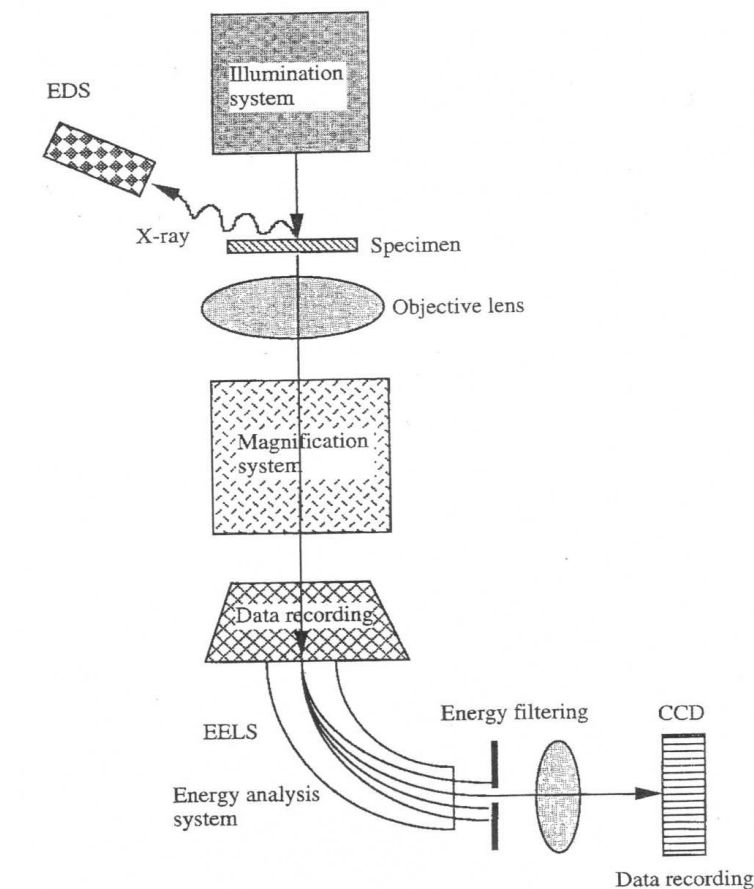
*Secondary monochromator* – monochromátor

*Detector slit* – Štěrbina detektoru

*Detector* – Detektor záření

### 3.2 Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronový mikroskop obsahuje - zdroje světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické a preparát se umísťuje na mechanický stolek. Dalšími zařízeními jsou vysokonapěťové zdroje, elektronika k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání jeho vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m. [22,23,28]



Obr. 7 Schéma transmisního elektronového mikroskopu dle [22]

*Illumination system* – zdroj elektronů

*EDS* – snímač emitovaného Roentgenova záření

*Specimen* – vzorek

*Objective lens* – objektiv

*Magnifications systems* – zvětšovací systém

*Data recording* - záznam dat

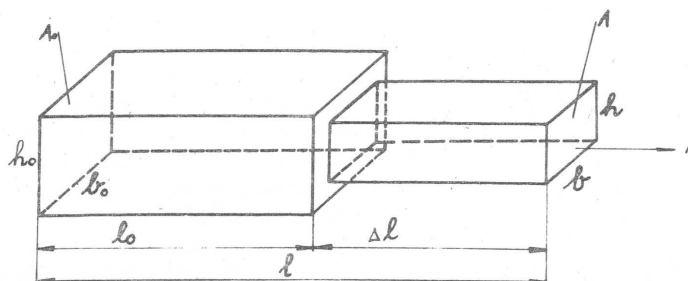
*Energy filtering* – energetický analyzátor

### 3.3 Mechanické vlastnosti

Ke zkoumání a zjištění základních mechanických vlastností se používá metoda tahové zkoušky. Při tahové zkoušce působí na zkušební těleso stále se zvětšující síla až do doby, kdy dojde k destrukci materiálu. Pevnost v tahu je vyjadřována silou vztaženou na průřez, tzn. Napětím potřebným k přetržení hmoty. Průběh tahové zkoušky je popsán normou CSN EN ISO 527-1, 2.

V případě ideálního stavu kdy je zkoušený materiál izotropní je napětí v tahu rozloženo po celém průřezu zkušební tělesa rovnoměrně. V praxi tento ideální stav neexistuje a v důsledku anizotropie se vlastnosti polymerního materiálu v různých místech liší a tahové napětí je po průřezu rozloženo nerovnoměrně.

Působením jednosměrného tahu silou  $F$  na plochu  $A_0$  vzniká tahové napětí, které deformuje zkušební těleso a mění jeho původní rozměry až do okamžiku kdy je dosaženo rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Dalším zvýšením napětí zvětšením působící síly dojde k přetržení zkušební tělesa [29].



Obr. 8 Znárodnění jednoosé deformace zkušební tělesa tahem dle [29].

Vzorec výpočtu tahového napětí v okamžiku dané působící síly dle [29]:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (12)$$

S prodloužením zkušebního tělesa se mění původní délka  $l_0$  na délku  $l$  tím dochází k poměrnému prodloužení které se vyjadřuje vztahem. Z hlediska deformačního chování je důležité prodloužení tělesa během namáhání až do okamžiku přetržení, tzv. protažení vyjadřuje vztah dle [29]:

$$\varepsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (13)$$

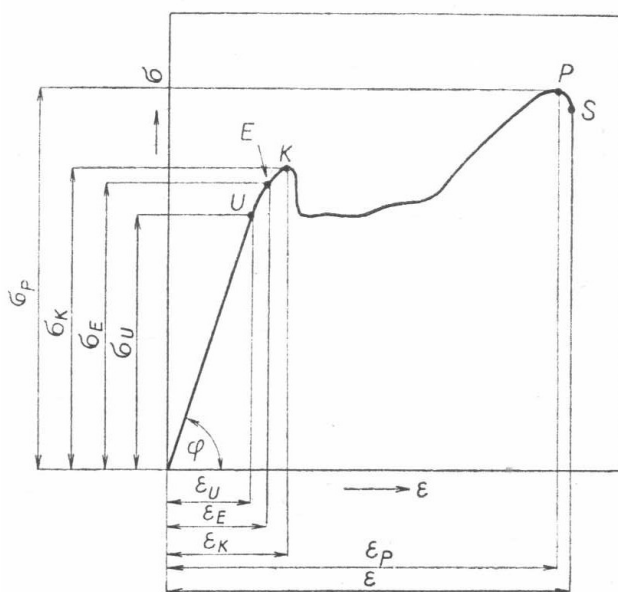
Mezní hodnota deformace vyjadřuje hodnotu protažení při přetržení a jedná se tažnost, která je vyjádřena vztahem dle [29]:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (14)$$

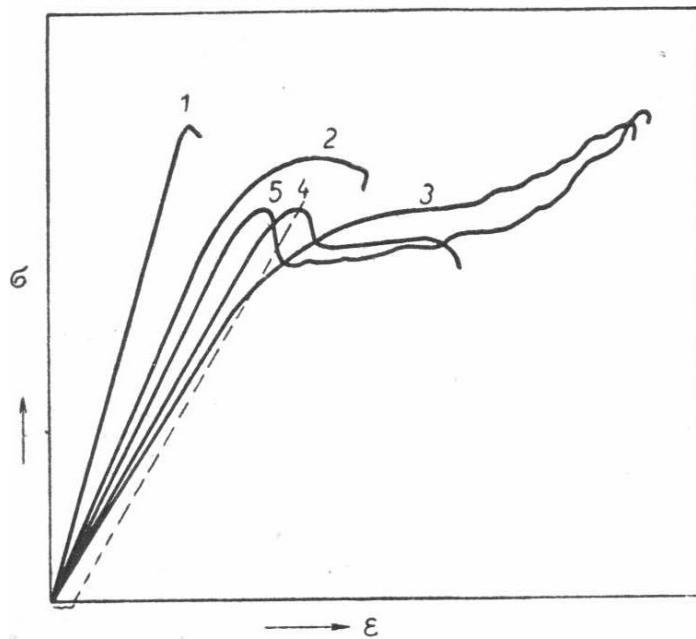
Modul pružnosti je mírou tuhosti pružných materiálů, jejich tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí. Je to konstanta úměrnosti mezi tahovým napětím a deformací a je dána vztahem dle [29]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (15)$$

Z výsledků průběhu tahové zkoušky se sestaví grafická závislost – tahový diagram, který stanovuje průběh chování zkušebního tělesa při zatížení až do doby porušení.



Obr. 9 Obecný průběh tahové křivky [26]



Obr. 10 Průběhy tahových křivek polymerních materiálů dle [26]:

- 1 – křehký
- 2- houževnatější
- 3- houževnatý s velkým prodloužením
- 4- s horní a dolní mezí kluzu a malou tažností
- 5 – s horní a dolní mezí kluzu a velkou tažností

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité materiály a chemikálie

#### Materiál matrice:

Polypropylen..... práškový polypropylen MOPLEN HF 500N (výrobce Basell  
Holandsko)

Stabilizátor ..... IRGANOX B 225 (výrobce CIBA „Basell“ Švýcarsko) – směs  
fenolického a fosfitového skalitu

#### Materiál plniva:

Na+..... neupravený typ jílu Montmorillonit (MMT)

Nano5..... Nanofil5; chemicky upravený Montmorillonit (Sudchemie)

SE3000..... Nanofil SE3000; chemicky upravený Montmorillonit (Sudchemie)

### 4.2 Použitá zařízení a přístroje

Dvoušnekový vytlačovací stroj typ MP 19-25 TC (výrobce AVP BAKER)

Granulovací zařízení typ 750/1 ACC RAPACK

Jednošnekový vytlačovací stroj Brabender

Přístroj termogravimetrické analýzy Setaram SetSys 1200 Evolution

TEM – Transmisní elektronový mikroskop LEICA ULTRACUT UCT

Trhací stroj Instron 8871

Digitální fotoaparát DXM1200 (Nikon)

Difraktometr HZG 4 Freiberg Präzisionsmechanik

### 4.3 Příprava vzorků

- 1) Příprava kompozitů: Vzorky byly připraveny smícháním práškového polypropylenu MOPLEN HF 500N a stabilizátoru IRGANOX B 225 v množství 0,1 až 0,2 hmotnostních % a přidáním příslušného plniva v množství 2, 5 a 7 hmotnostních %, které je uvedeno v tabulce č. 1. Všechny směsi byly zpracovány dvěma technologiemi, a to na dvoušnekovém vytlačovacím stroji a na jednošnekovém vytlačovacím stroji.
  - a) Dvoušnekový vytlačovací stroj: Směs byla smíchána ve vstupním pásmu při teplotě 170°C, převedena do taveniny v tavicím pásmu 185 °C, následně homogenizována v přechodovém pásmu při teplotě 190°C a vytlačena vytlačovací hlavou o teplotě na výstupu z vytlačovací hlavy 200°C. Vytlačovací stroj pracoval při otáčkách 335 min<sup>-1</sup>. Vytlačená struna byla granulována na granulovacím stroji 750/1 ACCRAPACK. Zpracování vzorků proběhlo ve firmě PIB Brno. Vzorky zpracovaných kompozitů byly označeny TP 1 až TP 9, jak je uvedeno v tabulce č.1.
  - b) Jednošnekový vytlačovací stroj Brabender: Směs byla smíchána ve vstupním pásmu při teplotě 170°C, převedena do taveniny v tavicím pásmu 185 °C, následně homogenizována v přechodovém pásmu při teplotě 190°C a vytlačena vytlačovací hlavou o teplotě na výstupu z vytlačovací hlavy 200°C. Vytlačovací stroj pracoval při otáčkách 17 min<sup>-1</sup>. Vytlačená struna byla granulována na granulovacím stroji 750/1 ACCRAPACK. Vzorky zpracovaných kompozitů byly označeny TP10 až TP 18, jak je uvedeno v tabulce č.1.
- 2) Příprava neplněného polypropylenu – Směs práškového polypropylenu MOPLEN HF 500N a stabilizátoru IRGANOX B 225 v množství 0,1 až 0,2 hmotnostních % byla zpracována na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Směs byla smíchána ve vstupním pásmu při teplotě 170°C, převedena do taveniny v tavicím pásmu 185 °C, následně homogenizována v přechodovém pásmu při teplotě 190°C a vytlačena vytlačovací hlavou o teplotě na výstupu z vytlačovací hlavy 200°C. Vytlačovací stroj pracoval při otáčkách 335 min<sup>-1</sup>. Vytlačená struna byla granulována na granulovacím stroji 750/1 ACCRAPACK. Vzorek byl zpracován ve firmě PIB Brno. Vzorek neplněného polypropylenu byl označen TP19.



#### 4.4 Použité vzorky

Pro tuto diplomovou práci byly připraveny a použity vzorky kompozitů (nanokompozitů) s polypropylenovou matricí a s plnivem z přírodního nebo modifikovaného montmorillonitu v několika množstvích plnění. V tabulce č.1 jsou uvedena složení jednotlivých kompozitních vzorků.

Tab. 1 Použité vzorky

Označení kompozitu	Materiál matrice	Materiál plniva	% plnění	Technologie přípravy
TP 1	Polypropylen	Na+	2	Dvoušnekový vytlačovací stroj
TP 2	Polypropylen	Na+	5	
TP 3	Polypropylen	Na+	7	
TP 4	Polypropylen	Nano5	2	
TP 5	Polypropylen	Nano5	5	
TP 6	Polypropylen	Nano5	7	
TP 7	Polypropylen	SE3000	2	
TP 8	Polypropylen	SE3000	5	
TP 9	Polypropylen	SE3000	7	
TP 10	Polypropylen	Na+	2	Jednošnekový vytlačovací stroj Brabender
TP 11	Polypropylen	Na+	5	
TP 12	Polypropylen	Na+	7	
TP 13	Polypropylen	Nano5	2	
TP 14	Polypropylen	Nano5	5	
TP 15	Polypropylen	Nano5	7	
TP 16	Polypropylen	SE3000	2	
TP 17	Polypropylen	SE3000	5	
TP 18	Polypropylen	SE3000	7	
TP 19	Polypropylen	-	0	Dvoušnekový vytlačovací stroj

## 4.5 Metody charakterizace materiálu

### 4.5.1 Tahová zkouška

Vzorky připravených nanokompozitů a neplněného polypropylenu byly podrobeny tahové zkoušce na trhacím stroji Instron 8871 podle normy ČSN EN ISO 527-1, 2. Jedná se o statickou zkoušku krátkodobou.

#### Postup měření:

Z připravených vzorků nanokompozitů a z neplněného polypropylenu byly vyseknuty zkušební tělesa ve tvaru oboustranné lopatky. Zkušební těleso bylo upnuto pomocí šroubů do čelistí zkušebního stroje, aby osa zkušební tyče byla totožná s osou upínacích čelistí. Zkušební těleso bylo protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí 100mm/min. při konstantním módu až do jeho porušení. Měřilo se zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. Získané hodnoty mechanických vlastností byly sestaveny do tabulky a popsány v kapitole 5.

### 4.5.2 Difraktometrie X-Ray Diffraction

Připravené vzorky nanokompozitů byly zkoumány strukturní analýzou pomocí rentgenometrické metody X-Ray Diffraction na UTB Zlín.

Vzorky byly podrobeny analýze na difraktometru HZG 4 diffractometer, od výrobce Freiberg Prazisionsmechanik, se zpětným monochromátorem Cu antikatodou za toku 0,01° za dobu 20s.

Výsledné hodnoty měření byly graficky znázorněny a popsány v kapitole 5.

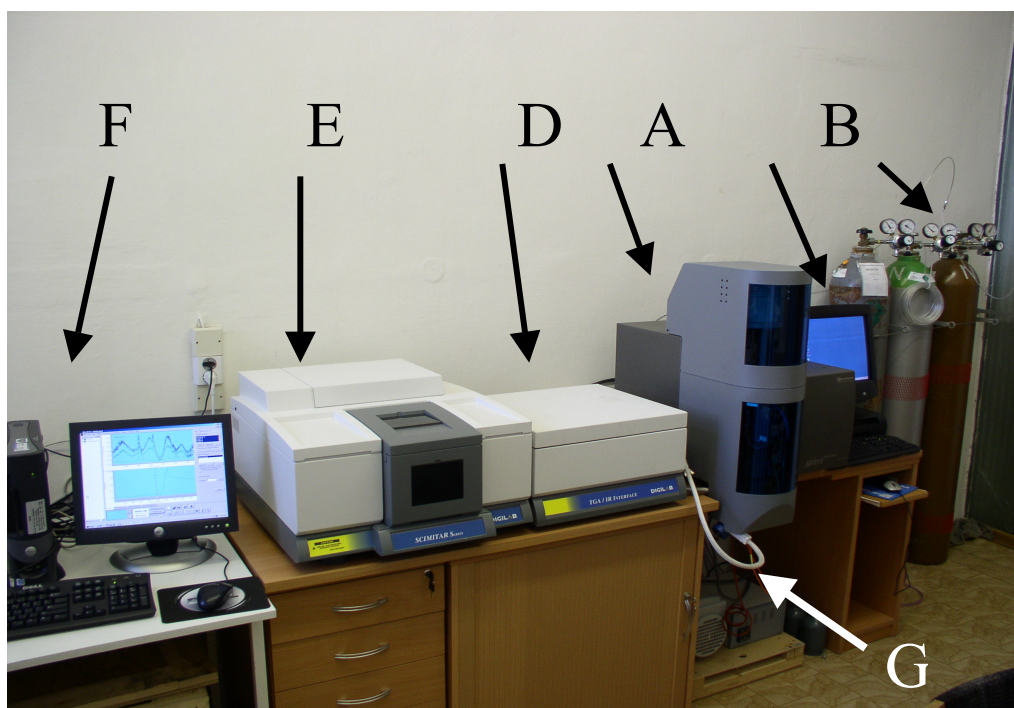
### 4.5.3 Transmisní elektronový mikroskop – TEM

Připravené vzorky nanokompozitů byly zkoumány pomocí Transmisního elektronového mikroskopu LEICA ULTRACUT UCT v UMCH Praha. Pomocí tohoto zařízení lze pozorovat preparáty do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností.

Pomocí digitálního fotoaparátu DXM1200 (Nikon) byly zhotoveny snímky připravených vzorků nanokompozitu, které jsou přiloženy a popsány v kapitole 5.

#### 4.5.4 Termogravimetrická analýza

Připravené vzorky byly podrobeny termogravimetrické analýze na termogravimetrickém přístroji Setaram SetSys 1200 Evolution v atmosféře helia.



Obr. 11 Experimentální uspořádání termogravimetrického přístroje Setaram SetSys 1200 Evolution

A – TG přístroj Setaram Setsys 1200 Evolution

B – PC ke sběru dat z Termogravimetrické analýzy

C – nosný plyn – Helium

D – FTIR jednotka s plynovou kyvetou

E - FTIR spektrometr Digilab FTS 300 MX

F - PC ke sběru dat z FTIR spektrometru

G – vyhřívaná kapilára spojující oba přístroje

Postup měření:

Zjištění hmotnosti misky zavěšené v termogravimetrickém přístroji. Vložení vzorku do zavěšené misky a zjištění jeho počáteční hmotnosti. Vzorky byly zakládány v rozmezí hmotnosti 5 až 7g. Spuštění zavěšené misky se vzorkem do měřicího válce a uzavření. Poté odsátí vzduchu z měřicího prostoru válce na tlak menší než 13 hPa. Naplnění prostoru měřicího prostoru válce heliem rychlostí 20 sccm.

Po zaplnění měřicího válce bylo zpuštěno měřicí zařízení přičemž byla zvyšována teplota rychlostí 20°C/min až na teplotu 1200°C pro neizotermickou analýzu a na teplotu 426°C pro izotermickou analýzu, kdy doba výdrže byla 5 hodin. V průběhu měření se zaznamenávaly hmotnostní změny vzorku v závislosti na době působení tepelného účinku.

Naměřené hodnoty byly sestaveny do grafických závislostí a jednotlivé vzorky byly vzájemně porovnány a vyhodnoceny. Výsledky měření jsou zpracovány v kapitole Výsledky a diskuse.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Na jednošnekovém a dvoušnekovém vytlačovacím stroji, oboje s následným granulováním, byly připraveny vzorky nanokompozitů s polypropylenovou maticí a s jílovým plnivem.

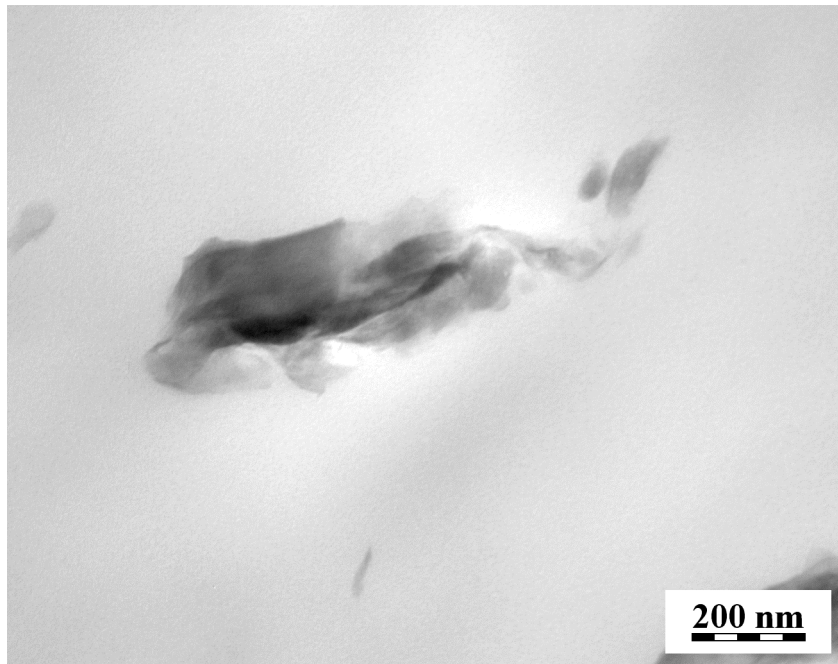
Cloisite® v Na<sup>+</sup> formě nebo v modifikovaném stavu Nano5 a SE3000 v množství plnění 2, 5 a 7 %. Dále byl připraven vzorek neplněného polypropylenu.

Vzorky byly charakterizovány z hlediska mechanických vlastností a pro účely dalších, časově náročných, zkoumání byla vybrána série vzorků uvedených TP 03, TP 06, TP 09 a TP 19 připravených technologií dvoušnekového vytlačovacího stroje a vzorky TP 12 a TP 18 připravených technologií jednošnekového vytlačovacího stroje. Tyto materiály byly podrobeny isothermické a neisothermické termogravimetrické analýze. Charakterizace připravených vzorků nanokompozitů a neplněného propylenu byla prověřena tahovou zkouškou. Struktura připravených vzorků nanokompozitu byla zkoumána pomocí difraktometrické metody X-Ray Diffraction a pomocí transmisního elektronového mikroskopu.

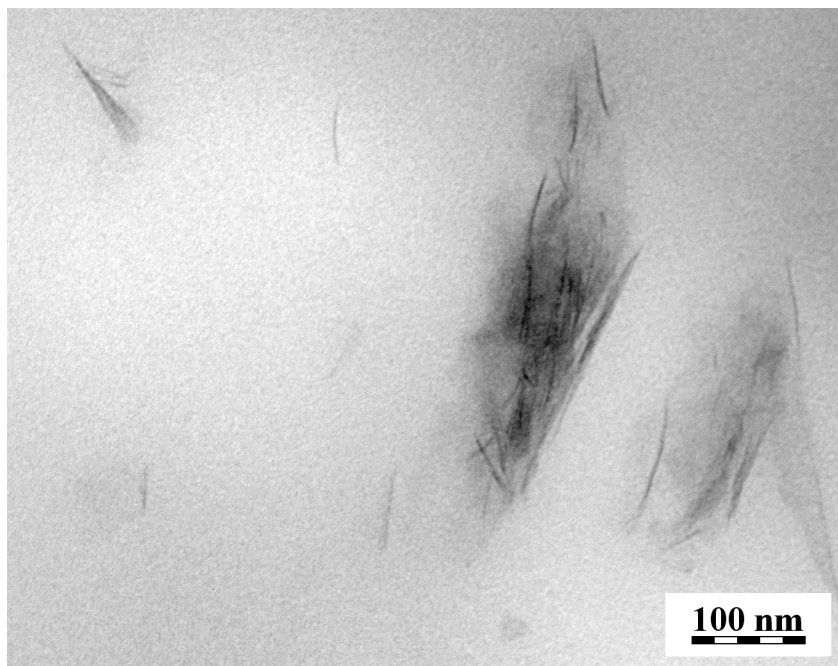
### 5.1 Morfologie vzorků – TEM a XRD

#### 5.1.1 Zhodnocení struktury připravených nanokompozitů pomocí metody TEM

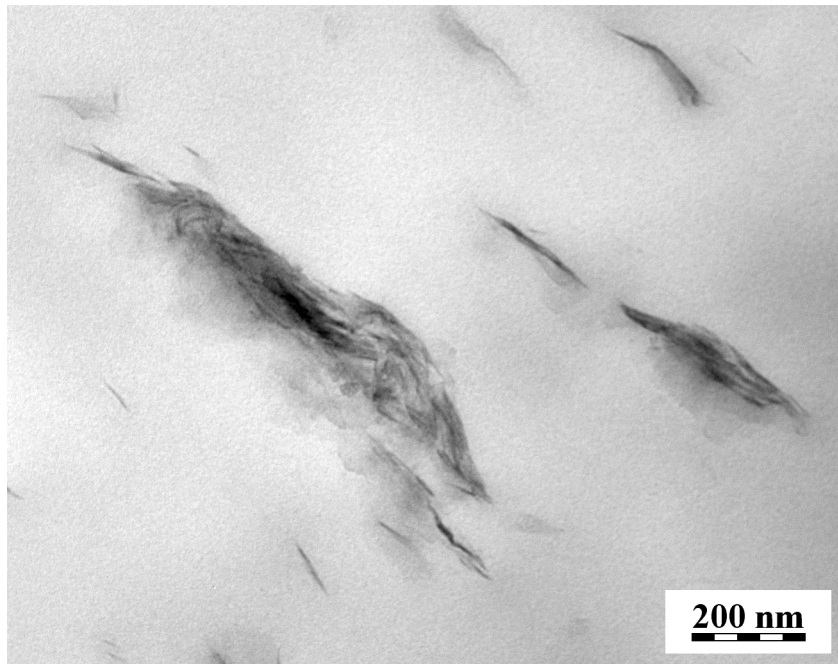
Pomocí transmisního elektronového mikroskopu byla zkoumána struktura částic nanoplňiva, bylo hodnoceno dosažení rozměrů nanoplňiva a způsob jejich interkalace, uspořádání a rozmístění v polymerní maticí. Pomocí vysokého rozlišení a při velkém zvětšení zkoumaných vzorků byly pořízeny fotografie, které jsou zobrazeny na následujících Obr. 12, 13 a 14. Tři typy plňiva vedly ke třem typům materiálu.



*Obr. 12 Fotografie TEM nanokompozitu Polypropylen a montmorilonit Na<sup>+</sup>, vzorek TP 03.*



*Obr. 13 Fotografie TEM nanokompozitu Polypropylen a montmorilonit Nano5, vzorek TP 06.*

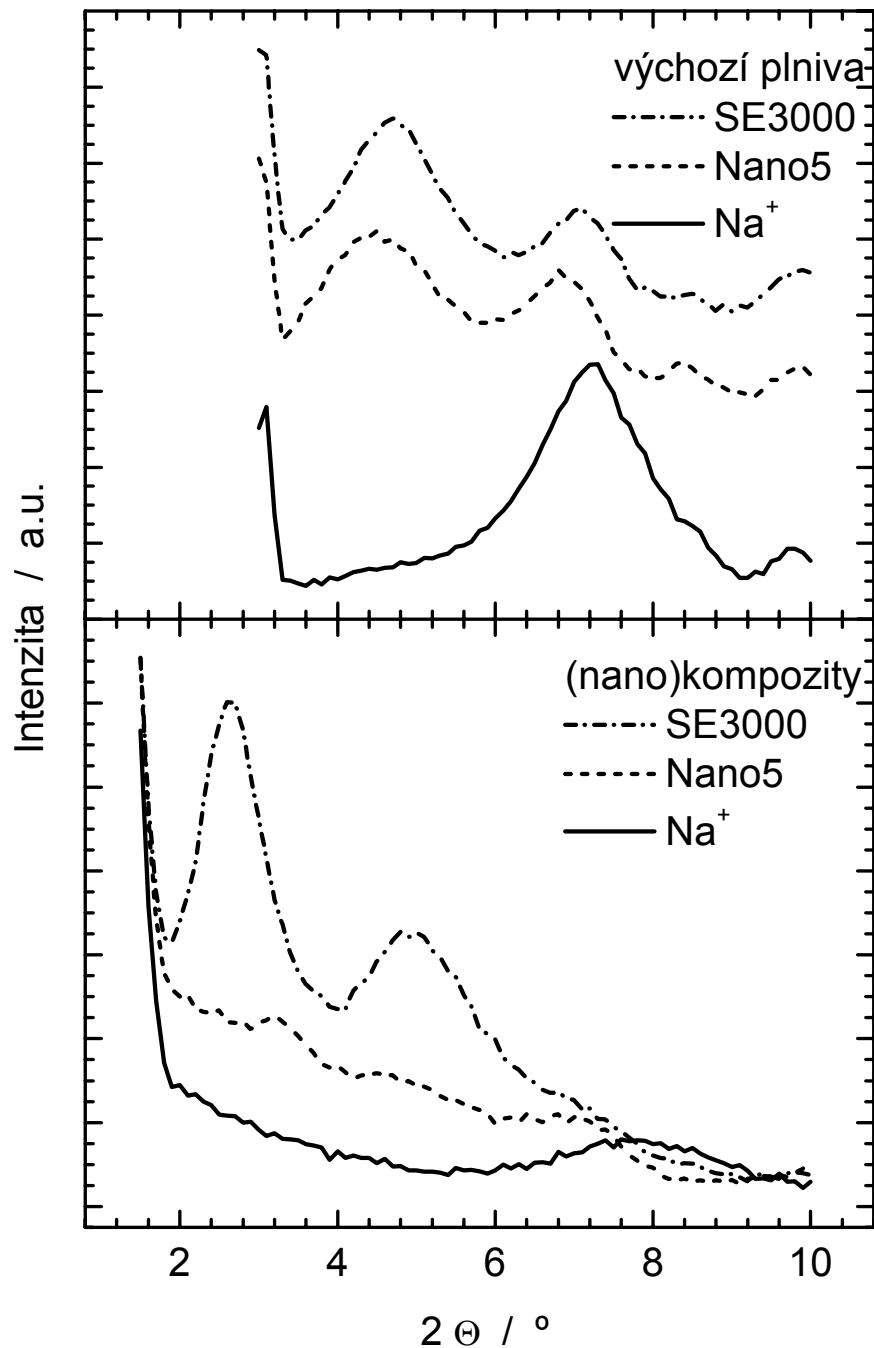


*Obr. 14 Fotografie TEM nanokompozitu polypropylen a montmorilonit SE3000 , vzorek TP 09.*

Z výše uvedených obrázků vyplývá, že proběhla interkalace polymeru do nanoplňiva SE3000 v polypropylenové matrici, jak je vyobrazeno na Obr. 14. U nanoplňiva Nano5 proběhla nejen interkalace, ale do jisté míry i disagregace jednotlivých vrstev minerálu a exfoliace, jak je vyobrazeno na Obr. 13. V případě nemodifikovaného plniva Na<sup>+</sup> nebylo dosaženo významné hladiny interkalace a částice nanoplňiva zůstaly ve shlucích.

### 5.1.2 Zhodnocení struktury připravených nanokompozitů pomocí metody XRD

Pomocí rentgenometrické metody X-Ray Diffraction byla zkoumána struktura vybraných vzorků a výsledky byly sestaveny do grafu na Obr. 15.



Obr. 15 Rentgenová difrakční spektra pro vzorky - graf dole kompozitů s plnivem Cloisite® Na<sup>+</sup> (TP 03), Nano5 (TP 06) a SE3000 (TP 09), graf nahoře pro výchozí plniva.



V případě nanoplňiva SE3000 lze z difrakčních spekter vyčíst přítomnost interkalátu. V oblasti 2 - 6  $2\theta^\circ$  jsou na XRD spektru dva ostré velmi intenzivní píky svědčící o přítomnosti interkalátu, při čemž došlo k posunu v jejich poloze a intenzitě ve srovnání s původním plnivem. S ohledem na výsledek TEM lze předpokládat, že se jedná především o původní plnivo interkalované modifikátorem, které je zčásti interkalováno polymerem.

Z Obr. 15 dále vyplývá, že nanoplňivo Nano5 bylo interkalováno, případně disgregováno, a ve značné míře exfoliováno. v polypropylenové matici, čemuž nasvědčují tři nízké a široké píky v oblasti 2 – 8  $2\theta^\circ$ . Právě pokles intenzit píků v této oblasti  $2\theta^\circ$  svědčí pro rozrušení pravidelné vrstevnaté struktury plniva.

U nemodifikovaného nanoplňiva  $\text{Na}^+$  podle zobrazené křivky nebylo interkalace polymerem dosaženo a exfoliace vzhledem k TEM analýze nepřipadá v úvahu. Malý posun v poloze a šířce píku však svědčí pro určitou změnu ve struktuře plniva, která může být vysvětlena ztrátou interkalované vody v průběhu zpracování materiálu za zvýšené teploty.

## 5.2 Mechanické vlastnosti

Z výsledků statické krátkodobé zkoušky na trhačím stroji Instron 8871 byly zjištěny následující hodnoty mechanických vlastností uvedené v Tab.2. zkoumaných vzorků připravených nanokompozitů TP 03, TP 06 a TP 09 a neplněného polypropylenu TP 19.

Tab. 2 Naměřené hodnoty tahové zkoušky.

<i>Vzorek</i>	<i>Modul pružnosti E [MPa]</i>	<i>Mez kluzu v tahu <math>\sigma_y</math> [MPa]</i>	<i>Mez pevnosti v tahu <math>\sigma_f</math> [MPa]</i>	<i>Tažnost <math>\Delta l</math> [mm]</i>
Neplněný PP	800 ± 60	38 ± 2	27 ± 4	8,6 ± 5,5
PP + $\text{Na}^+$	930 ± 80	40 ± 3	35 ± 3	3,6 ± 0,4
PP + Nano5	950 ± 100	36 ± 1	30 ± 2	4,7 ± 1,6
PP + SE3000	890 ± 50	38 ± 1	22 ± 5	7,8 ± 3,9

Výsledky tahové zkoušky dokládají zlepšení mechanických vlastností. Zvýšení modulu pružnosti –  $E$  v průměru o 10% připravených nanokompozitů oproti neplněnému polypropylenu. Tohoto zvýšení bylo dosaženo přítomností jílového plniva v polypropylenu. Největšího nárůstu modulu pružnosti bylo dosaženo u polypropylenové matrice a plnivem Nano5 a to až o cca 20% ve srovnání s neplněným polypropylenem.

Mez kluzu byla pro všechny vzorky téměř srovnatelné pouze u plniva Nano5 došlo k jejímu snížení o 5%.

Mez pevnosti v tahu byla zvýšena u plniva  $\text{Na}^+$  a to o 10% . Naopak u plniva SE3000 došlo ke snížení meze pevnosti v tahu ve srovnání s neplněným polypropylenem o 20%.

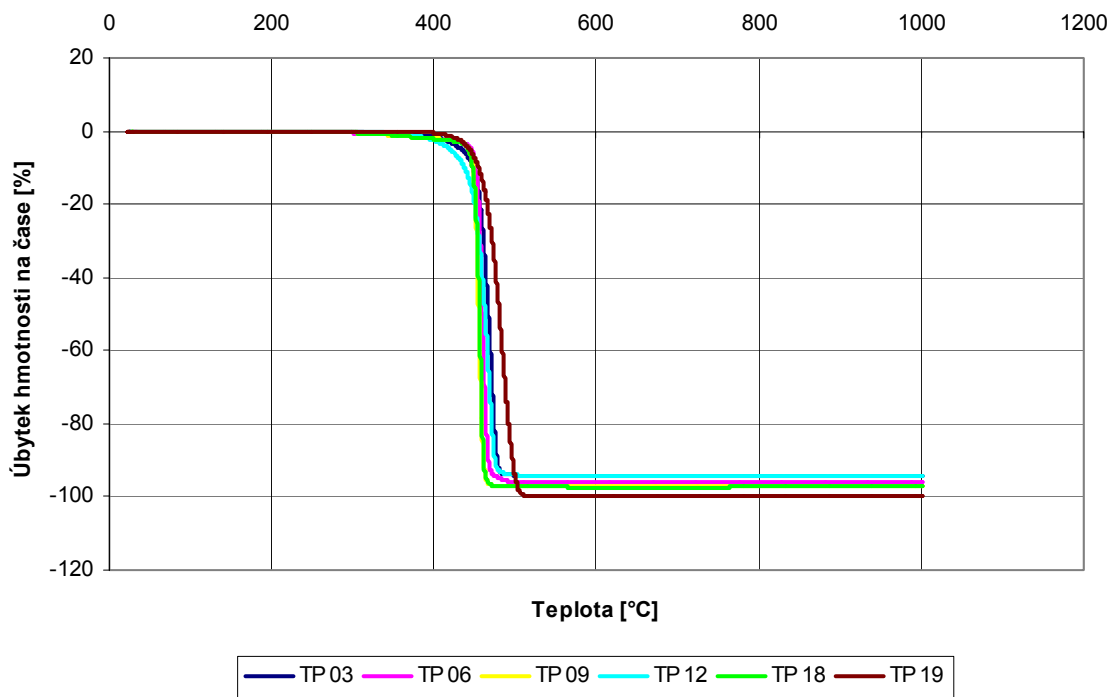
Tažnost připravených nanokompozitů byla u všech plniv výrazně snížena. K největšímu snížení došlo u plniva  $\text{Na}^+$  a to o 60%. Nejmenší snížení tažnosti bylo dosaženo u plniva SE3000 ve srovnání s neplněným polypropylenem a to o 10%. Vlivem plniv došlo ke snížení rozptylu hodnot tažnosti, jak vyplývá z odhadu chyb provedených měření.

### 5.3 Tepelná stabilita

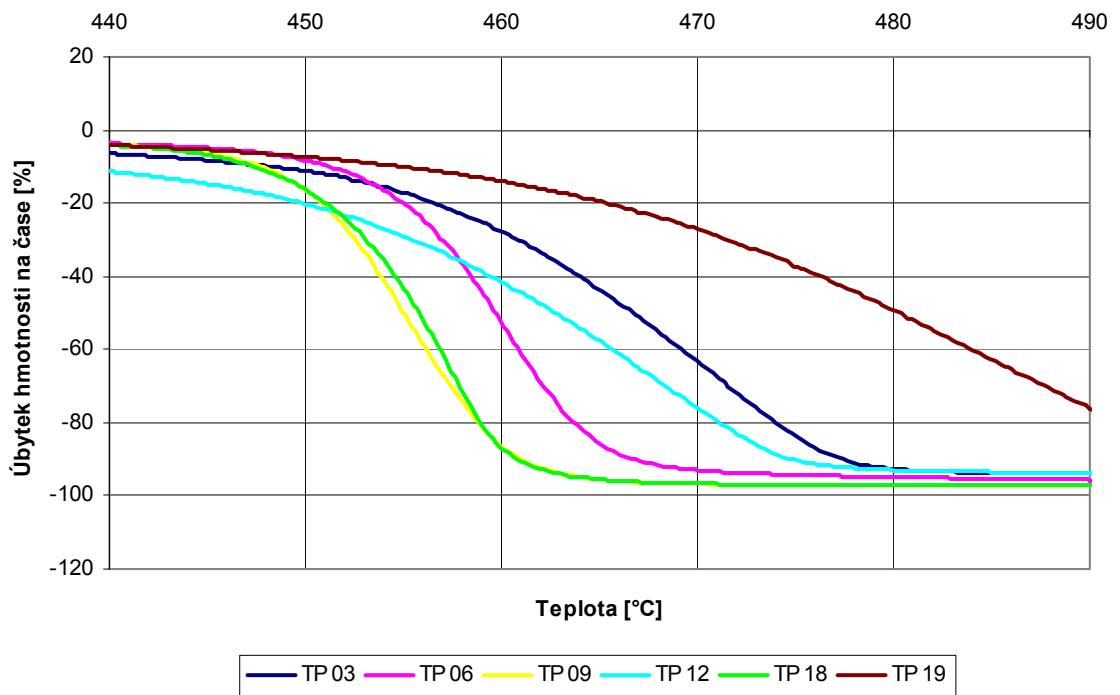
Z výsledků termogravimetrické analýzy neizotermní a izotermní byly sestrojeny termogravimetrické křivky, které udávají úbytek hmotnosti a rychlost hmotnostního úbytku v závislosti působící teplotě a době teplotního působení.

#### 5.3.1 Termogravimetrická analýza neizotermická

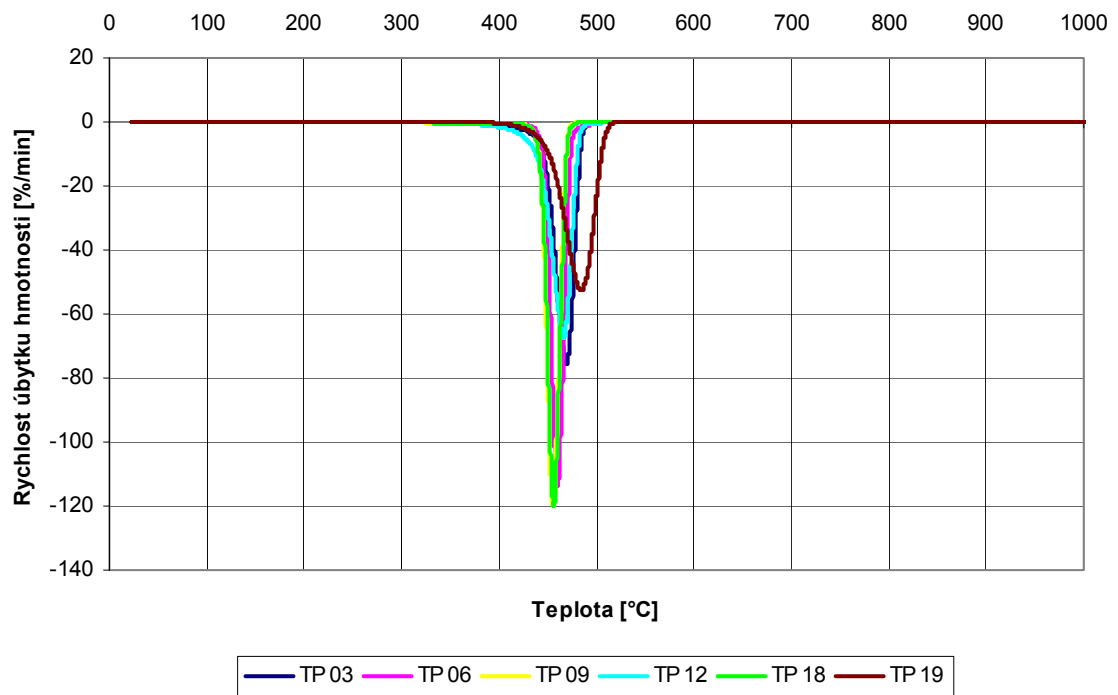
Připravené vzorky nanokompozitů a neplněného polypropylenu byly termogravimetricky analyzovány při rostoucí teplotě a byl hodnocen jejich hmotnostní úbytek a rychlost hmotnostního úbytku v závislosti na působící teplotě. Naměřené hodnoty vybraných vzorků byly sestaveny do grafické závislosti a porovnány.



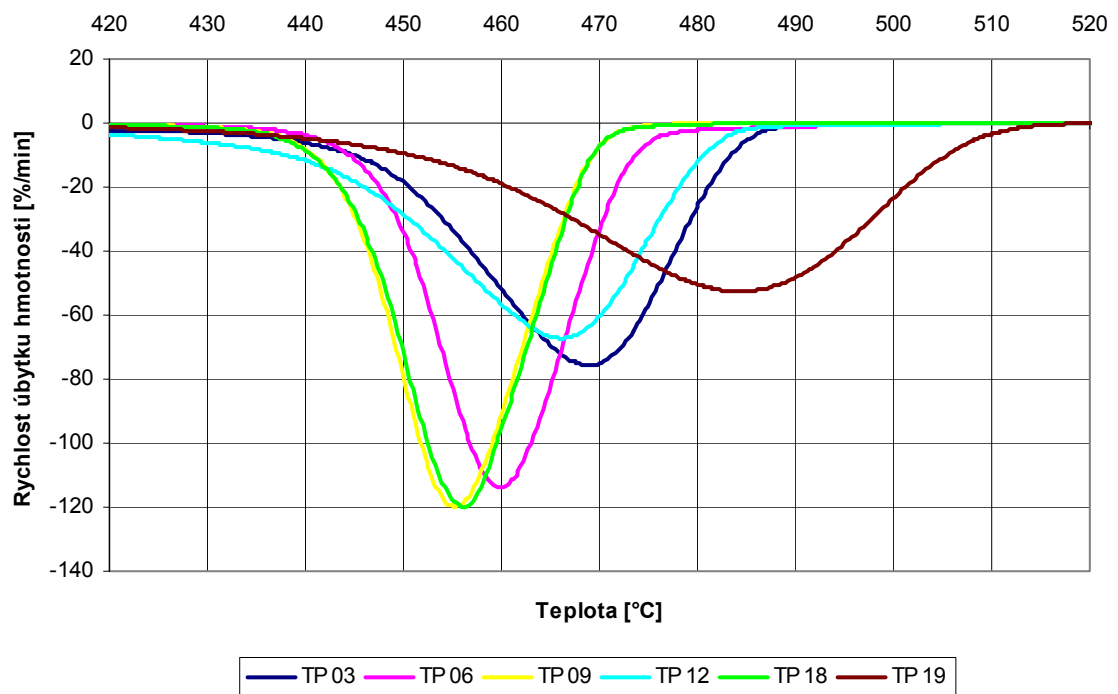
Obr. 16 Závislost úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na teplotním průběhu měření.



Obr. 17 Detail závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na teplotním průběhu měření.



Obr. 18 Závislost rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na průběhu teploty při měření .



Obr. 19 Detail závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na průběhu teploty při měření .

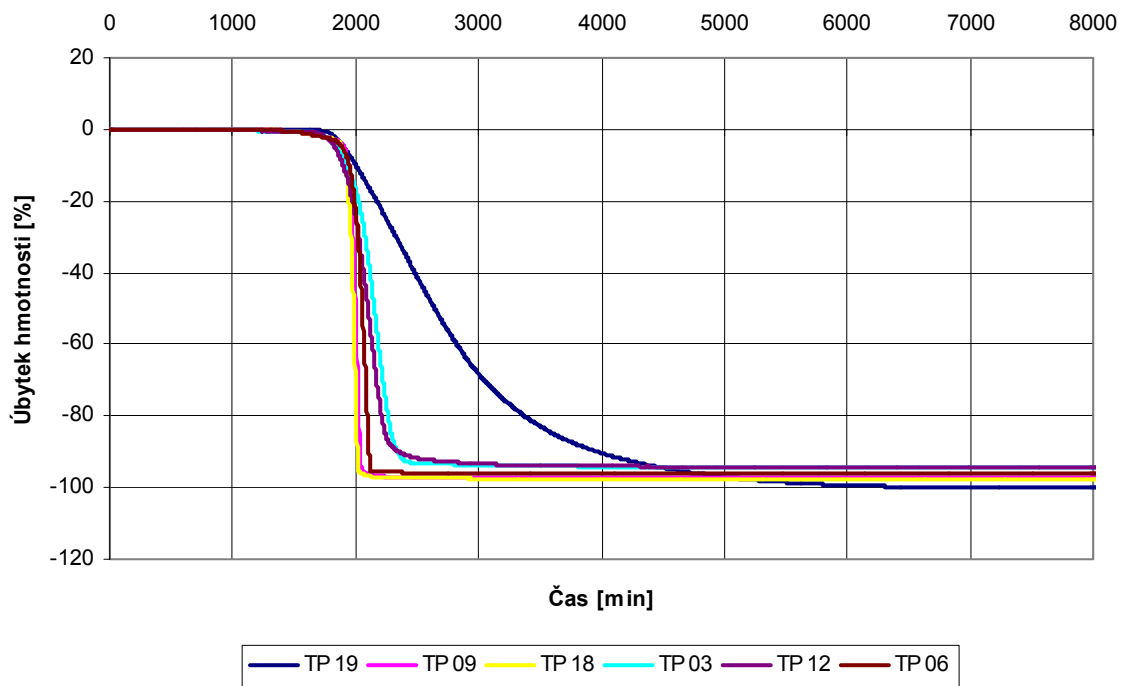
Z výsledků termogravimetrické neisoternní analýzy v inertní atmosféře vyplývá, že všechny připravené nanokompozity mají horší teplotní odolnost ve srovnání s neplněným polypropylenem, jestliže degradace dostoupila do fáze, kdy je rychlost úbytku hmotnosti vzorku největší (viz. Obr. 18 a 19) Také velikost maximální rychlosti degradace je větší pro nanokompozity ve srovnání s neplněným polypropylenem. Naproti tomu přítomnost všech použitých nanoplňiv v polypropylenové matici snižuje teplotu začátku termodegradace materiálu. Polypropylen neplněný má výrazně nižší teplotu nástupu degradace než ostatní materiály (nanokompozity).

Ve srovnání mezi technologiemi přípravy se jednošnekový vytlačovací stroj jeví jako výrazně horší, než dvoušnekový vytlačovací stroj. Na Obr. 17 je křivka vzorků zpracovaných na jednošnekovém vytlačovacím stroji posunuta směrem k nižším teplotám a maximální rychlost degradace je také větší. Lze to vidět na srovnání vzorků TP 03 a TP 12 na Obr. 17 a 19.

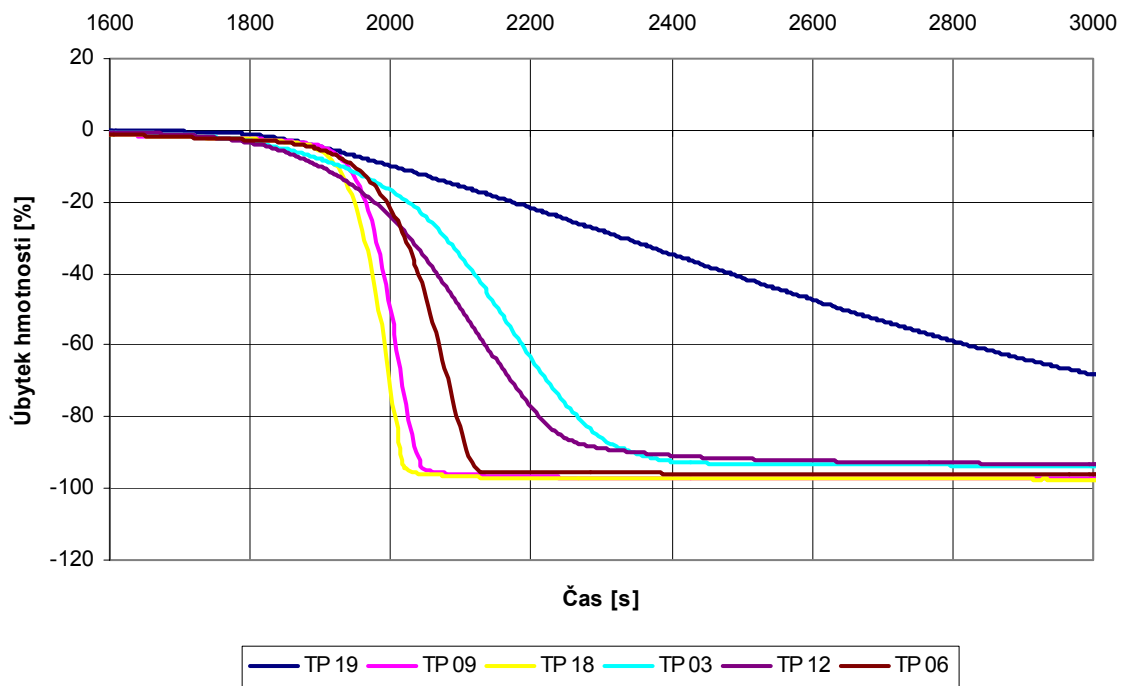
### 5.3.2 Termogravimetrická analýza izotermická

Pouze na základě neizotermické analýzy nelze termickou stabilitu zcela posoudit, jak vyplývá z předchozí kapitoly. Připravené vzorky nanokompozitů a neplněného polypropylenu byly termogravimetricky analyzovány v závislosti na době působení při stanovené teplotě 426°C, při které je rychlost termodegradace neplněného PP 2 %min<sup>-1</sup> a rychlosti degradace ostatních materiálů jsou menší (asi 1 % min<sup>-1</sup>). Teplotní režim je znázorněn na Obr. 24.

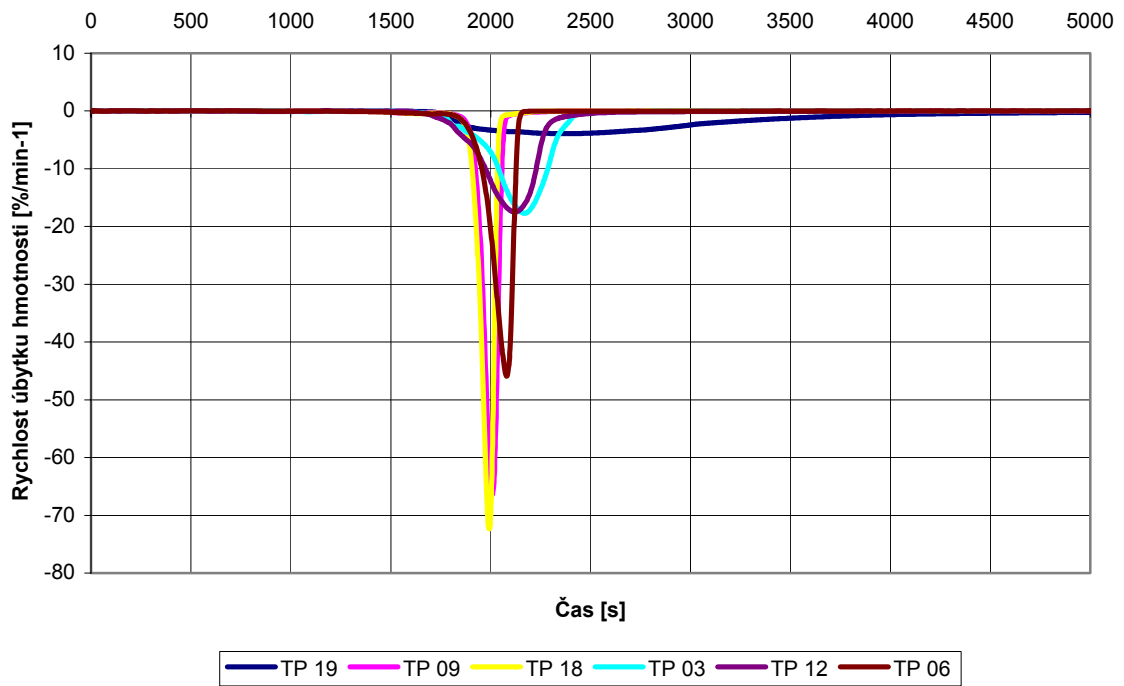
Byl hodnocen jejich hmotnostní úbytek a rychlost hmotnostního úbytku v závislosti na době působení stanovené teploty. Naměřené hodnoty vybraných vzorků byly sestaveny do grafické závislosti a porovnány.



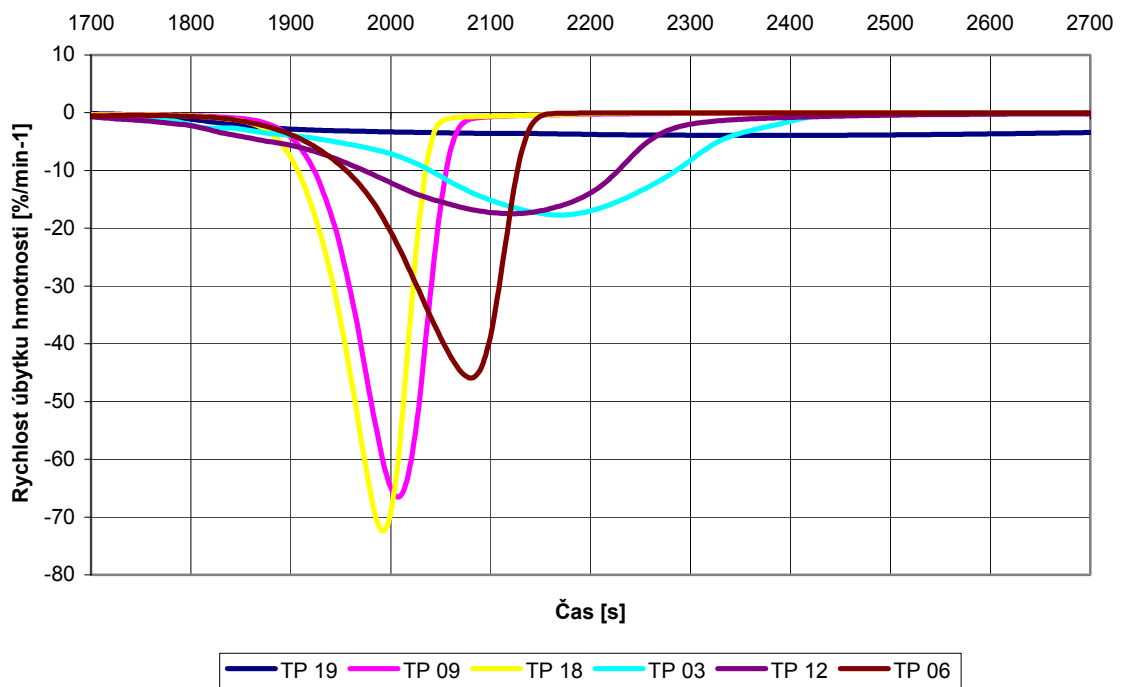
Obr. 20 Průběh závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na čase.



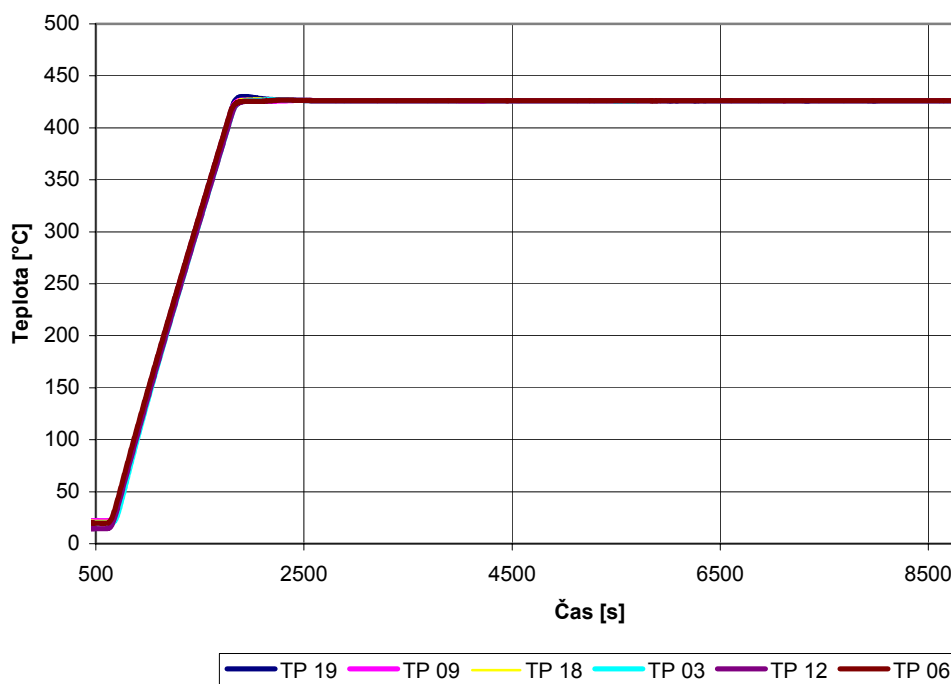
Obr. 21 Detail závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na čase.



Obr. 22 Průběh závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na čase.



Obr. 23 Detail průběhu závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na čase.



Obr. 24 Průběh teploty při měření vzorků vybraných materiálů v závislosti na čase.

Z výsledků termogravimetrické isothermní analýzy a z uvedených grafických závislostí vyplývá, že všechny připravené nanokompozity mají výrazně horší teplotní odolnost ve srovnání s neplněným polypropylenem. Překvapivě se nejstabilnějším materiálem jeví neplněný polypropylen, který vykazuje úplnou degradaci až po 2000 s izotermického testu. Kompozit Na<sup>+</sup> zcela degraduje v rozmezí přibližně 300 s a oba nanokompozity vykazují nejhorší izotermální stabilitu – jejich termodegradace probíhá v rozmezí 150 ~ 200 s. SE3000 se jeví jako nejhorší vzorek s degradačním časem více než o řád kratším než u neplněného polypropylenu.

Vzorky připravené na jednošnekovém vytlačovacím stroji se i v izotermickém testu ukázaly také jako výrazně horší oproti dvoušnekovému vytlačovacímu stroji, jak lze vidět na Obr. 21 a 23 a srovnáním vzorků TP 09 a TP 18.

Přítomnost všech použitých nanoplňiv v polypropylenové matici výrazně zkracuje dobu teplotní odolnosti při působení konstantní teploty a průběh termodegradace připravených materiálu se výrazně zrychluje i při působení konstantní teploty. Připravené nanokompozity se tedy z hlediska tepelné stálosti jeví jako horší materiály ve srovnání s neplněným polypropylenem.



## ZÁVĚR

Diplomová práce hodnotila vliv přídatku přírodního a modifikovaného jílového nanoplňiva do polypropylenové matrice ve srovnání s neplněným polypropylenem. Byly připraveny a zhodnoceny nanokompozity s polypropylenovou matricí a s modifikovaným i nemodifikovaným jílovým plnivem s cílem dosáhnout vylepšení vlastností výchozího polypropyleny. Z výsledků provedených měření bylo zjištěno, že přídatkem těchto nanoplňiv došlo k mírném zlepšení mechanických vlastností připravených nanokompozitů oproti čistému polypropyleny. Přídatkem plniv ovšem zároveň došlo k výrazném zhoršení tepelné odolnosti za působící konstantní teploty, k výraznému zrychlení průběhu termodegradace a k výraznému snížení teploty, kdy tyto materiály podléhají termodegradaci.

Dostupná literatura se často zmiňuje o pozitivních dopadech tvorby kompozitů a nanokompozitů a čtenáři se nabízejí pouze ideální pozitiva těchto materiálů. Hodnotí a poukazuje se na zlepšování vlastností kompozitů a nanokompozitů připravených na bázi polypropylenové matrice s jílovým plnivem. Ovšem stránka negativních dopadů na termické vlastnosti bývá poněkud opomíjena a zůstává v ústraní výčtu pozitivních vlastností kompozitů. Většinou je uváděna snížená zápalnost v kombinaci s teplotním kritériem stability voleným tak, aby indikovalo zdánlivě co nejlepší vlastnosti. Výsledky této diplomové práce ukazují a dokládají, že ne vždy přídatkem jílového nanoplňiva do polypropylenové matrice dojde ke zlepšení vlastností. Tato diplomová práce uvádí příklady výrazného zhoršení vlastností tepelné odolnosti a rychlosti průběhu degradace takto připravených materiálů. Není možné prohlásit nanokompozit PP s vrstevnatými jílovými plnivy za tepelně stabilnější díky druhotným makroskopickým bariérovým účinkům plniv, např. při termooxidaci. Bude-li nanokompozit degradovat v prostředí, kdy se ochranná bariéra nebude moci vyvinout (nevhodná atmosféra, působení mechanických vlivů, spolupůsobení UV, ...), bude degradovat rychleji, než neplněný PP. Samotná polymerní matrice totiž degraduje v přítomnosti plniva rychleji, než v čistém stavu, jak bylo ověřeno experimentem v inertní atmosféře helia.

Důležitým závěrem v oblasti metodologické je zjištění, že neizotermická analýza teplotní odolnosti nedává jednoznačnou odpověď na otázku, který materiál je teplotně stálejší, neboť degradující kompozit se chová jako příliš složitý dynamický systém. Posuvy TG křivek mohou být způsobeny různě dlouhými indukčními periodami, často dochází

k překřížení TG křivek, když nový materiál začíná degradovat později, avšak s postupující degradací degraduje rychleji, než výchozí materiál. Teprve použitím izotermického testování lze kriticky posoudit tepelnou odolnost zkoumaných materiálů. Každý materiál by měl být izotermicky testován a jeho tepelná odolnost by měla být hodnocena na základě obou termických metod.

Ve zkoumání systémů PP jílové nanoplňivo je možné a pro jejich žádoucí užité vlastnosti i nutné dále pokračovat. Je třeba odhalit příčiny slabé tepelné odolnosti těchto materiálů a posléze i tento problém vyřešit. Je nadále nutné hledat a poctivě vyhodnocovat nové způsoby kombinací těchto materiálů a možnosti jejich úprav, aby se dosahovalo co nejlepších výsledných vlastností vzniklých nanokompozitů a kompozitů pro jejich průmyslové využití.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerů*. Brno 2003, ISBN 80-214-2443-5.
- [2] PTÁČEK, Luděk a kolektiv. *Nauka o materiálu II*. Brno 1999. ISBN 80-7204-248-3
- [3] MIRACLE, Daniel B. and DONALDSON, Steven L. *ASM Handbook. Volume 21 Composites*. Ohio May 2002. ISBN 0-87170-703-9.
- [4] RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk*. Praha 1999. ISBN 80-86044-13-0.
- [5] ELIAS, Hans-Georg. *An Introduction to Plastics*, Mörlenbach 2003. ISBN 3-527-29602-6.
- [6] BAREŠ, Richard A. *Kompozitní materiály*. Praha 1988. ISBN 04-734-88.
- [7] ČAUČÍK, Pavol a kolektiv. *Prísady do plastov*. Bratislava. Alfa 1985. ISBN 63-040-85.
- [8] LAPČÍK, Lubomír, RAAB, Miroslav. *Nauka o materiálech II*. UTB Zlín 2000. ISBN 80-238-6527-7.
- [9] MLEZIVA, Josef. *Polymery-výroba, struktura,vlastnosti a použití*. Brno 1993. L16-B2-IV-41/62 219.
- [2] WEISS, Zdeněk. *Jílové minerály. Jejich struktura a využití*. Praha 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [11] DECHEM, Gero and SCHLENOFF, Joseph B. *Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Weinheim 2003. ISBN 3-527-30440-1.
- [12] NALWA, Hari Singh. *Nanostructured Materilas and Nanotechnology*. 2000by Academic press. ISBN 0-12-513920-9.
- [13] POOLE, Charles P. Jr. *Introduction to nanotechnology*. 2003 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. ISBN 0-471-07935-9.
- [14] *Communny clay* [online]. [Cit.2006-02-10]. Dostupný z WWW: <http://www.nanoclay.com/>

- [15] *Bigpond*. [online]. [Cit.2006-02-10]. Dostupný z WWW: <http://my.bigpond.com/jim.chambers/cloisite.html> .
- [16] RAY, S.S., OKAMOTO, M. *Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science*. 2003. 28(11) p. 1539-1641.
- [17] VESELÝ, Karel. *Polymery. Struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno 1992. ISBN 80-02-00951-7.
- [18] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí materiálu*. Brno 1977. ISBN 55-570-77
- [19] BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. Praha 1972. ISBN 04-626-72.
- [20] POSPÍŠIL, Jan a kol. *Stabilizace polyolefinů*. Academia Praha 1985. ISBN 21-004-85.
- [21] BERTINI, F., CANETTI, M., AUDISIO, G., COSTA, G., FALQUI, L.: *Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. Polymer Degradation and Stability Special Issue on Degradation and Stabilisation of Polymers*. 2006. 91(3) p. 600-605.
- [22] WANG, Zhong Lin. *Charakterization of Nanophase Materiále*. Weinheim 2000. ISBN 3-527-29837-1.
- [23] BORISENKO, Victor E. and OSSICINI, Stefano. *What is What in the Nanoworld. A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*. Weinheim 2004. ISBN 3-527-40493-7.
- [24] *Úvod do mineralogie 2002*. [online]. [Cit.2006-03-25]. Dostupný z WWW: [http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/o-becna\\_min/o\\_35.php](http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/o-becna_min/o_35.php)
- [25] ULLMANN, Vojtěch. *Fyzika-fundamentální přírodní věda*. [online]. [Cit.2006-03-15]. Dostupný z WWW: <http://www.astronukl-fyzika.cz/JadRadFyzika.htm>.
- [26] RYBNÍKÁŘ F., DITRYCH Z. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha 1965. ISBN 04-628-65.

- [27] XRD-CENTER. *Laboratory for Crystallography*. Amsterdam. [online]. [Cit.2006-05-03]. Dostupný z WWW: <http://www.science.uva.nl/research/crystallography/service/xrdE.htm>.
- [28] NOBELPRIZE. *The Transmission Electron Microscope*. Last modified 2006. [online]. [Cit.2006-05-05]. Dostupný z WWW: <http://nobelprize.org/physics/educational/microscopes/tem/>
- [29] SCHÄTZ, Miroslav, VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. Praha 1988. ISBN 17/61 017/88.
- [30] IVANOV, Yatchko, CHESHKOV, Valeri, NATOVA, Margarita. *Polymer Composite Materials – Interface Phenomena & Processes*. Netherlands 2001. ISBN 0-7923-7008-2.
- [31] Moxtek, 2003. [online]. [Cit.2006-03-25]. Dostupný z WWW: <http://www.profluxpolarizer.com>
- [32] KRATOCHVÍL, Bohumil a spol. *Základy fyziky a chemie pevných látek I*. Praha 1988. ISBN 17/33 09/88.
- [33] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha 1987. ISBN 04-634-87.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TEM	Transmisní elektronový mikroskop / mikroskopie
XRD	Rentgenová difraktometrie X-Ray Diffraction
PP	Polypropylen
Na <sup>+</sup>	Upravený typ jílu bez organických modifikátorů.
Nano5	Modifikovaný jíl. Nano5
SE3000	Modifikovaný jíl. SE3000
$\vartheta$	Úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu
d	Vzdálenost mezi dvěma sousedními rovinami krystalu (mřížková konstanta)
$\lambda$	Vlnová délka rentgenového záření [nm]
n	Číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád difrakce)
$\sigma$	Tahové napětí [MPa]
F	Působící síla [N]
A <sub>0</sub>	Plocha [mm <sup>2</sup> ]
$\varepsilon_1$	Protažení [%]
$\varepsilon_t$	Tažnost [%]
l	Délka zkušebního tělesa při protažení [mm]
l <sub>0</sub>	Původní délka zkušebního tělesa [mm]
$\Delta l$	Změna délky zkušebního tělesa [mm]
l <sub>t</sub>	Délka zkušebního tělesa při přetržení [mm]
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Uložení monomerních jednotek dle [9]:</i> .....	15
<i>Obr. 2 Struktura smektitu <math>Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2</math> dle [13]</i> .....	17
<i>Obr. 3 Schéma interkalace – vpravení dodatečných molekul mezi vrstvy krystalické struktury dle [8].</i> .....	19
<i>Obr. 4 Schéma možností rozptýlení částic montmorillonitu v polymerní matrici dle [8].</i> .....	20
<i>Obr. 5 Nákres odvození Braggovy rovnice dle [26]</i> .....	32
<i>Obr. 6 Schéma roentgenové difraktometrie dle [27]:</i> .....	33
<i>Obr. 7 Schéma transmisního elektronového mikroskopu dle [22]</i> .....	34
<i>Obr. 8 Znázornění jednoosé deformace zkušebního tělesa tahem dle [29].</i> .....	35
<i>Obr. 9 Obecný průběh tahové křivka [26]</i> .....	36
<i>Obr. 10 Průběhy tahových křivek polymerních materiálů dle [26]:</i> .....	37
<i>Obr. 11 Experimentální uspořádání termogravimetrického přístroje Setaram SetSys 1200 Evolution</i> .....	43
<i>Obr. 12 Fotografie TEM nanokompozitu Polypropylen a montmorilonit <math>Na^+</math>, vzorek TP 03.</i> .....	46
<i>Obr. 13 Fotografie TEM nanokompozitu Polypropylen a montmorilonit Nano5, vzorek TP 06.</i> .....	46
<i>Obr. 14 Fotografie TEM nanokompozitu polypropylen a montmorilonit SE3000 , vzorek TP 09.</i> .....	47
<i>Obr. 15 Rentgenová difrakční spektra pro vzorky - graf dole kompozitů s plnivou Cloisite® <math>Na^+</math> (TP 03), Nano5 (TP 06) a SE3000 (TP 09), graf nahoře pro výchozí plniva.</i> .....	48
<i>Obr. 16 Závislost úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na teplotním průběhu měření.</i> .....	51
<i>Obr. 17 Detail závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na teplotním průběhu měření.</i> .....	51
<i>Obr. 18 Závislost rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na průběhu teploty při měření</i> .....	52
<i>Obr. 19 Detail závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na průběhu teploty při měření</i> .....	52

---

<i>Obr. 20 Průběh závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na čase. ....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 21 Detail závislosti úbytku hmotnosti vybraných vzorků nanokompozitu na čase. ....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 22 Průběh závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na čase. ....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 23 Detail průběhu závislosti rychlosti úbytku hmotnosti vzorků vybraných nanokompozitu na čase. ....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 24 Průběh teploty při měření vzorků vybraných materiálů v závislosti .....</i>	<i>56</i>



**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Použité vzorky .....	41
Tab. 2 Naměřené hodnoty tahové zkoušky.....	49