

Vlastnosti kompozitů s plnivem Vermikulit

Bc. Eva Tripská

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva TRIPSKÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Vlastnosti polymerních kompozitů s plnivem vermikulit**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii na jílová plniva, zvláště vermikulit. Popište jeho schopnost k interkalaci.
2. Pomocí interkalace modifikujte vermikulit.
3. Připravte polymerní kompozit s modifikovaným plnivem.
4. Diskutujte a zpracujte výsledky.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Wypych, G. Handbook of Fillers – A Definitive User's Guide and Databook (2nd Edition) ChemTec Publishing, 2000 ISBN: 978-1-59124-706-7
2. Ciullo, P.A. Industrial Minerals and Their Uses – A Handbook and Formulary William Andrew Publishing/Noyes 1996, ISBN: 978-0-8155-1808-2
3. Elektronické databáze UK
4. Internet

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Zádrapa

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

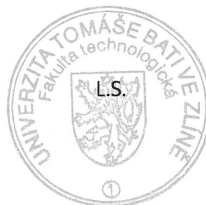
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

Příjmení a jméno: Bc. Tripská Eva

Obor: Chemie a technologie materiálu

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 dne 15. 8. 2010


.....

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 nevdělečně 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 nahlázení 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a vlastnostmi nanokompozitů na bázi polyolefinu a modifikovaného plniva. Jako plnivo byly použity vermikulit a montmorillonit. Plniva byla modifikována pomocí malein anhydridu a hexadecyltrimetylamonium bromidu. Vermikulit byl ještě nejdříve upravován pomocí roztoků NaCl a HCl.

Připravené plniva byla smíchána s polymerní matricí Surlyn 8920. Byla sledována exfoliace plniva v matici pomocí rentgenové difrakční analýzy a vliv připravených plniv na mechanické vlastnosti nanokompozitu.

Klíčová slova: kompozit, plnivo, jílové minerály, vermikulit, modifikace, exfoliace

ABSTRACT

This master thesis is focused on the preparation and properties of nanocomposite based on polyolefin matrix and modified filler. As fillers were used vermiculite and montmorillonite. These fillers were modified using maleic anhydride and hexadecyltrimethylammonium bromide.

Prepared fillers were consequently compounded with polymeric matrix Surlyn 8920. The exfoliation of filler in matrix was investigated using X-ray diffraction. Then mechanical properties of nanocomposite were studied.

Keywords: composite, filler, clay mineral, vermiculite, modification, exfoliation

Velmi ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu práce Ing. Petru Zádrapovi za odbornou pomoc, cenné rady a připomínky, které mi poskytoval v průběhu zpracovávání této diplomové práce. Dále všem co se podíleli na této práci, své rodině a blízkým za podporu.

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

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 KOMPOZITY	10
1.1 NANOKOMPOZITY	12
1.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU POLYMER/JÍL	15
2 MATRICE	17
3 PLNIVA	19
3.1 VLVY PLNIVA NA KOMPOZIT	19
3.2 ROZDĚLENÍ PLNIV	20
3.2.1 Křemičitany (jílové minerály)	21
3.2.1.1 Fylosilikáty.....	23
3.2.1.2 Skupina Montmorillonitu (smekty)	27
3.2.1.3 Skupina Vermikulitu.....	29
3.3 MODIFIKACE PLNIV.....	32
3.3.1 Modifikace vermikulitu.....	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	41
CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
4 POUŽITÉ MATERIÁLY	43
4.1 VERMIKULIT	43
4.2 MONTMORILLONIT	43
4.3 SURLYN.....	44
4.4 MODIFIKÁTORY	45
4.4.1 Hexadecyltrimetylamonium bromid.....	45
4.4.2 Malein anhydrid	45
5 MODIFIKACE PLNIVA	47
5.1 ÚPRAVA VERMIKULITU	47
5.2 MODIFIKACE PLNIVA POMOCÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN.	48
5.2.1 Rentgenografie (RTG).....	49
5.2.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)	54
6 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	56
6.1 ZKOUMÁNÍ DISPERGACE PLNIVA V MATRICI POMOCÍ RTG.....	57
6.2 STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	59
6.3 STANOVENÍ TVRDOSTI	65
ZÁVĚR	67
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72

SEZNAM OBRÁZKŮ	73
SEZNAM TABULEK.....	74
SEZNAM GRAFŮ	75

ÚVOD

Použití anorganických látek do organických polymerů slouží k zlepšování vlastností polymerních materiálů. Výchozí myšlenkou pro použití anorganických plniv je předpoklad, že kompozitní materiály vykazují lepší užitkové vlastnosti než čisté homogenní materiály. Mezi vlastnostmi, které jsou nejvíce změněny, patří modul pružnosti, pevnost v tahu, propustnost pro plyny, transparentnost, termická odolnost. Mezi anorganické látky používané pro výrobu kompozitu patří často jílové minerály smektity, které se vyznačují vrstevnatou strukturou. Právě jejich struktura umožňuje přípravu plniva v rozměrech nanometrů, které slouží k přípravě nanokompozitů.

Polymerní nanokompozity s jílovými minerály jsou aktuálním trendem v materiálovém výzkumu, jsou jednou z nejprogresivněji se rozvíjející oblastí tohoto výzkumu, což dokazuje i zvýšený počet prací základního a aplikovaného výzkumu a udělených patentů. Jílové materiály využívá člověk již velmi dlouho a rozsah jejich využití je velmi vysoký. Používají se ve stavebnictví, papírenství, zemědělství, výrobě léčiv, optoelektronice, v gumárenství, při výrobě plastů aj. Jednou z nejvýznamnějších vlastností jílových minerálů je schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. Polymerní nanokompozity s jílovými minerály obsahují jílové částice, které jsou interkalované polymerními řetězci a spojeny polymerní maticí.

Nevýhodnou vlastností jílových minerálů je hydrofilní charakter jejich povrchů, který je nevýhodný pro reakci s polárními polymery. Proto dochází k úpravě plniva, která tento nedostatek odstraňuje. Při úpravě hydrofobnosti zároveň dochází ke zvětšení separace základních vrstev jílového minerálu. Většinou se pro tyto účely využívají různé organické látky a pro úpravy se používají termíny iontová výměna, interkalace a exfoliace.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITY

V současné době se kompozitní materiály používají jako průmyslové materiály celosvětově. Koncem 40. a počátkem 50. let minulého století došlo v širokém měřítku ke komerčnímu využití kompozitních materiálů původně využívaných především ve vojenských aplikacích. Plasty vyztužené vlákny zcela ovládly průmysl letecký, automobilový, sportovní, elektronický i spotřební. Vyrůstá využití a použití méně náročných kompozitů plněných částicemi nebo minerály, které se původně začaly používat především pro snížení nákladů. Jejich rozšíření bude vzrůstat s rozšířením aplikací minerálních plniv a s jejich snadnější dostupností než surovin pro syntézu polymerů.

V konstrukčním použití kompozitů se využívá hlavně jejich velké pevnosti a tuhosti. Musí být ale správně porozuměno jejich chování za různých provozních podmínek, jinak by v praktickém použití mohlo docházet k porušení bezpečnosti, která je v praxi nezbytná [1].

Kompozitní materiály jsou charakteristické tím, že jsou složeny ze dvou a více složek (fází), které se liší svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Matrice, která zastává funkci pojiva je spojitá a obvykle poddanější, nese v sobě tvrdší, tužší a pevnější nespojitou složku, která se nazývá výztuž (plnivo). Aby mohl být zařazen vícesložkový materiál mezi kompozitní musí být podle současného chápání pojmu kompozit splněny uvedené podmínky:

- podíl výztuže musí být větší než 5%
- výztuž a matrice se liší ve svých (mechanických, fyzikálních a chemických) vlastnostech, výztuž je podstatně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice
- kompozit musí být připraven smícháním jednotlivých složek

Proto nelze za kompozit považovat plast, který obsahuje jen malé množství tuhých barviv (např. částice sazí nebo oxidu titaničitého) nebo částice elastomeru, které se přidávají pro zlepšení houževnatosti ale snižují modul pružnosti materiálu. Kompozitem nemůže nazvat ani slitinu kovů, v které během ochlazování nebo při tepelném zpracování došlo k vyloučení tuhé fáze, ani eutektické slitiny, u kterých došlo během tuhnutí taveniny k usměrněnému vyloučení tvrdších a tužších fází v podobě tyčinek nebo lamel, protože není splněná třetí podmínka. Naopak kov, který je disperzně zpevněný částicemi oxidů je kompozitní materiál, protože se připravuje mechanickým míšením složek [2].

Kompozit je heterogenní materiál, jež má vlastnosti, kterých nedosahuje nejen žádná složka kompozitu samostatně, a které by se daly předpokládat prostým součtem vlastností těchto složek. Takovému účinku se říká synergický a je rozhodující pro určení, co kompozit je a co není. Pro kompozity by tak bylo vystižnější označení synergické materiály, což by nejlépe vystihovalo jejich podstatu. Synergický výsledek působení pevných a tuhých vláken s poddajnou nebo křehkou kovovou, polymerní nebo keramickou maticí tak umožňuje konstruovat kompozity s vlastnostmi jako je vysoká pevnost, tuhost a houževnatost, kterých by se nedalo dosáhnout u tradičních monolitních materiálů. Bez existence a rozvoje kompozitů by byl další technický pokrok ve všech oborech (především v leteckém, kosmickém a automobilovém průmyslu) těžko představitelný [3].

Hlavním kritériem pro spojení povrchů jsou energetické stavy jednotlivých spojovaných složek, které podmiňují vzájemnou přilnavost (adhezi). Pro pevnost spojení je důležitá celá řada fyzikálních a chemických faktorů. Pro vytvoření stabilního spojení je nejdůležitějším předpokladem smáčení výztuže maticí, ke kterému může dojít fyzikální nebo chemickou sorpcí. Nežádoucí je vznik chemické reakce mezi maticí a povrchem výztuže, protože vede k narušení výztuže a ke vzniku křehkých fází, které oslabují pevnost adhezních vazeb. S maticí v kapalném stavu se kompozity připravují nejsnáze.

Smáčecí vlastnosti dále závisí na vzájemné afinitě složek, která je funkcí poměru hodnot jejich povrchových energií. Pokud má být kompozit dokonalé kompaktní, musí matrice danou výztuž dobře smáčet, čehož se dosáhne, bude-li energie volného povrchu výztuže vysoká a povrchová energie matrice co nejmenší. V praxi je smáčivost definována tzv. *kontaktním úhlem* α (úhel smáčení), který zaujme styk mezi kapkou kapaliny a plynu (vzduchu) s povrchem tuhé fáze. Je popsán vztahem (1):

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{tp} - \sigma_{tk}}{\sigma_{kp}} \quad (1)$$

Kde:

σ_{tp} - povrchová energie na rozhraní tuhé a plynné fáze

σ_{tk} - povrchová energie na rozhraní tuhé a kapalně fáze

σ_{kp} - povrchová energie na rozhraní kapaliny a plynu

Pokud je úhel smáčení menší než 90° jedná se o dobrou smáčivost povrchu tuhé fáze kapalinou, pokud je větší hovoříme o špatné smáčivosti. Co největší adheze se vyžaduje při požadavku na vysokou pevnost kompozitu, naopak při rázové odolnosti je třeba zajistit absorbování energie porušováním soudržnosti mezi maticí a výztuží rozvojem trhlin podél povrchu výztuže. Výsledné vlastnosti kompozitu závisí především na vlastnostech jeho jednotlivých složek. Ty by se měly vzájemně doplňovat, aby byly kompatibilní a vytvářely dokonalé kontinuum tzn. stabilní koherentní mezifázové rozhraní. Tato kompatibilita je dána fyzikálně chemickými vlastnostmi matrice a výztuže a stabilita rozhraní jejich vzájemnou reaktivitou. Stabilita rozhraní se požaduje pro zatěžování po celou dobu použitelnosti materiálu [3,4].

1.1 Nanokompozity

Kompozity je možné členit podle několika různých hledisek. Jedním z klasifikačních kritérií mohou být rozměry vyztužující fáze, podle kterých se dělí kompozity na makro-, mikro- a nanokompozity.

Makrokompozity jsou soustavy, které obsahují výztuž o velikosti příčného rozměru 10^0 až 10^2 mm a jsou používány především ve stavebnictví (železobeton, polymerbeton aj.)

Mikrokompozity mají výztuž, jejichž největší příčný rozměr je v rozmezí 10^0 až 10^2 μm . Na rozdíl od kovů a jejich slitin mají menší hustotu a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tzn. že dosahují velké měrné pevnosti (σ_{pt}/ρ) a měrného modulu (E/ρ).

Nanokompozity jsou soustavy, kde u výztuže aspoň jeden rozměr spadá do oblasti nanometrů (10^{-9} m), do této skupiny patří především speciálně organicky upravené jíly (hlinitokřemičitanové nanodestičky deskovitého tvaru). Dva rozměry v nanometrech mají zejména uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná, všechny tři rozměry silika nebo siloxany (izodimenzi onální částice kulovitého tvaru). Nanoplňiva se vyznačují mimořádně vysokým zpevňujícím efektem při minimálním obsahu výztuže. Účinného zlepšení vlastnosti se dosahuje zvláště u plastů a to především zvýšení tepelné odolnosti, pevnosti, tuhosti a odolnosti proti hoření. Již obsah 3 % částicové výztuže v rozměrech 10^{-9} m zvyšuje odolnost proti tepelné deformaci na úroveň srovnatelnou s polymerem, který obsahuje 20 až 30 % standardních minerálních plniv, pevnost v tahu je u takového kompozitu až o 50 % vyšší [2,3].

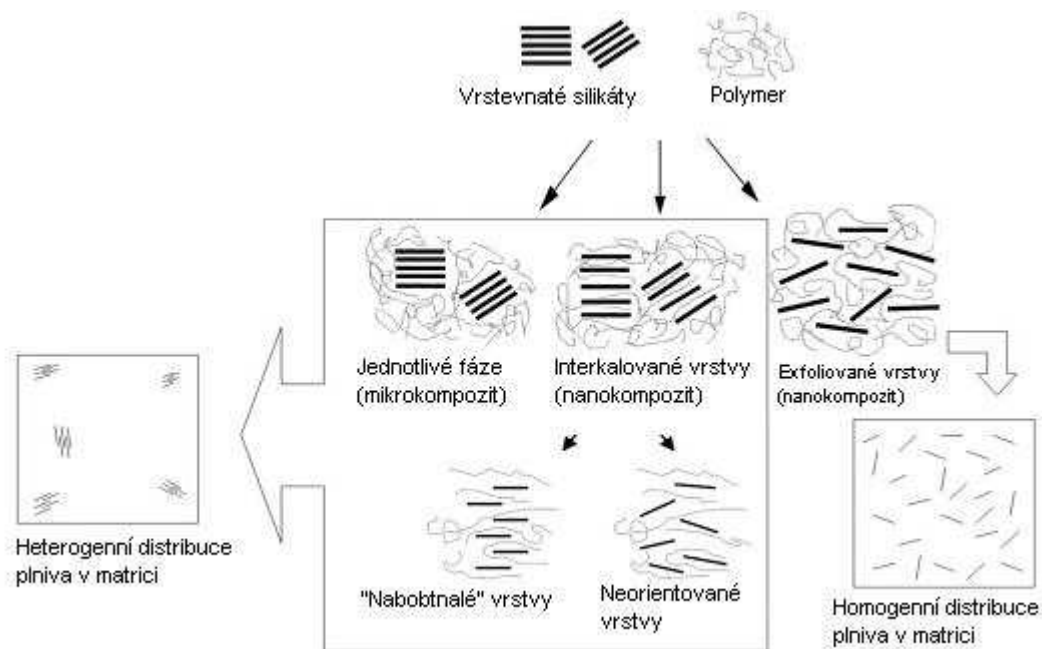
Syntézy nových polymerních materiálů vyžaduje vysoké náklady, a proto se výzkum zaměřuje směrem modifikovat stávající polymery tak, aby se dosáhlo levných materiálů s přizpůsobením struktury, které jsou vhodné pro cílové aplikace. Používání aditiv v polymezech je běžný postup, který je především zaměřený na posílení pevnosti materiálů, zvýšení krystalizační rychlosti a plastifikace pro snadnější zpracovatelnost. Výzkum se zaměřuje na vývoj organických a anorganických hybridních kompozitů přidáním nanočástic do polymerní matrice. Tyto materiály (kompozity) mají výrazně lepší mechanické a reologické vlastnosti. Jednou z nejrychleji rozvíjející se třídou mezi termoplasty jsou polyolefiny. Mají dobrou rovnováhu chemických a fyzikálních vlastností, jsou levné, lehké a mají příznivé zpracovatelské i recyklační vlastnosti.

V současné době automobilový průmysl a přístrojové aplikace využívají skleněné a minerální výztuže v rozmezí 15-50 hmotnostních procent. Tento postup zlepšuje většinu mechanických vlastností (tj. rozměrová a tepelná stabilita), ale má i nevýhody. Za prvé zvýšení objemu výztuže vede k obtížnějšímu zpracování, a za druhé vede nevyhnutelně k zvětšení hmotnosti výrobku. Proto jsou žádoucí kompozity o nízké koncentraci částic plniva se současným zlepšením vlastností. V tomto ohledu jsou nově vyvinuté nanokompozitní materiály velkým příslibem. Polyolefinové nanokompozity přilákaly značný výzkumný zájem. Oblast výzkumu je zaměřena především na použití chemicky modifikovaného montmorillonitu. Přidání anorganických vrstevnatých jílu je často používáno při přípravě nanokompozitů. Jednou z nejzajímavějších vlastností je jejich extrémně velká plocha, protože usnadňuje vytvoření vhodného rozhraní v kompozitních materiálech. Zavedením nanočástic do polymeru dochází ke změně mezimolekulární interakce matrice. Jádro věci spočívá v efektivnosti (účinnosti) distribuce nanočástic v polymerní matrici a kvalitě interakce nanočástice-matrice [4].

Polymerní částicový nanokompozit s plnivem minerálního charakteru obsahuje jílové částice interkalované polymerními řetězci obalené a spojené polymerní matricí. V těchto případech dosahuje interkalace vysokého stupně, čímž natolik vzdaluje od sebe vrstvy silikátu hostitelské struktury, že už nemůžeme hovořit o pravidelné vrstevnaté struktuře, v níž se střídají organické vrstvy interkalantu se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je složen z úplně exfoliovaných (delaminovaných) silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici, ve kterém už nedochází k pravidelnému střídání organických vrstev interkalantu s vrstvami jílu. Cílem bývá dosažení co nejlepších mechanických vlastností

(pevnosti, tvrdosti, pružnosti a tepelné stability). Největší perspektivu mají konstrukční materiály s vyšší pevností, tvrdostí, tvarovou stálostí, větší tepelnou stabilitou a menší hořlavostí [5].

Na obrázku 1 můžeme vidět rozdíl mezi mikrokompozitem a nanokompozitem. V levé části obrázku je znázorněn mikrokompozit, v kterém je vrstevnaté plnivo v neporušené struktuře a polymerní matrice obaluje jednotlivé mikročástice. V prostřední části obrázku je znázornění rozrušení vrstevnaté struktury a možnost vniknutí polymerního řetězce matrice mezi jednotlivé vrstvy, které jsou nadále spojené. Pravá část obrázku vykresluje úplné rozrušení vrstevnaté struktury plniva (exfoliace, delaminace) a jeho následné homogenní rozložení v polymerní matrici.



Obr. 1: Schématické zobrazení vzniku jednotlivých typů nanokompozitu

Při použití upraveného plniva mohou vnikat polymerní řetězce mezi jednotlivé vrstvy plniva, které jsou od sebe vzdáleny 2-3 nm tzv. interkalace. Buď může dojít k „nabobtnání“ struktury, která si ale nadále zachovává vrstevnatý charakter anebo může docházet k otáčení jednotlivých destiček a dojde k úplnému rozvrstvení struktury plniva na jednotlivé destičky - exfoliace, pak jsou jednotlivé destičky homogenně rozptýleny v polymerní matrici. Při použití takto upraveného plniva vznikají nanokompozity [6].

1.2 Příprava nanokompozitu polymer/jíl

Metody přípravy nanokompozitu s plnivem vrstevnatého charakteru (přírodní a upravené jíly) můžeme rozčlenit na 4 hlavní metody:

1. metoda in-situ
2. metoda míchání z roztoku
3. metoda sol-gel
4. metoda míchání v tavenině

Při přípravě nanokompozitu metodou in-situ se plnivo smíchá s roztokem monomeru, který způsobí nabobtnání plniva a po zahájení polymerace (iniciace teplem, zářením, iniciátory) dochází ke vzniku polymerních řetězců mezi vrstvami plniva. Tato metoda není vhodná pro všechny typy polymerů a nedá se aplikovat pro všechny účely. Používá se např. při přípravě PA nanokompozitů.

Při přípravě z roztoku se použije rozpouštědlo, ve kterém je polymer rozpustný a jednotlivé vrstvy jílu jsou v něm dispergované. Následně dochází k absorpci polymeru na povrch jednotlivých vrstev jílu. Rozpouštědlo se odstraní (odpařením, srážením) a kompozit se vysuší. Jestli bude konečná struktura interkalovaná nebo exfoliovaná závisí na použitých látkách, na způsobu a odstraňování rozpouštědla a na rychlosti sušení. Pomalé sušení vytvoří exfoliovanou (delaminovanou) strukturu a rychlé intenzivní sušení ve vakuu ponechá kompozitu uspořádanou interkalovanou strukturu.

Mícháním v tavenině dochází k promíchávání plniva v roztavené polymerní matici. Pokud je povrch vrstev plniva dostatečně kompatibilní s polymerem, dochází k jeho pronikání mezi jednotlivé vrstvy a vytvoření buď interkalované nebo exfoliované struktury. Výslednou strukturu ovlivňují parametry míchání a molární hmotnost polymeru. Používá se pro PS, EVA, PA aj. [7,8].

Příprava kompozitních materiálů smícháním matrice a výplně v tavenině je přímočarý postup ale je méně efektivní při použití vrstevnatých nano plniv. Je to způsobeno aglomerací nanočástic a vysokou viskozitou taveniny matrice. Překonávání těchto problémů je založeno na strategii zapouzdření výplně do polymerní vrstvy nebo úpravy povrchu plniva pomocí modifikačních činidel, čímž se zvýší kompatibilita mezi plnivem a polymerem, jedná se tedy o chemické modifikace plniva [4].

Výhody rozvojových nanokompozitních technologií využívající jílové materiály zahrnují nízkou úroveň zatížení silikátů, flexibilní začlenění do vznikajícího nanokompozitu, synergií s jinými aditivami a nízkou cenou [9].

2 MATRICE

Nejdůležitější funkcí matrice v kompozitu je přenos vnějšího zatížení na vyztužující fázi. Požaduje se dobrá soudržnost matrice s materiálem vyztužující fáze (dokonalá smáčivost bez chemické reakce na mezifázovém rozhraní matrice a výztuže) a často také její nízká hmotnost. Ve většině případech má zpravidla nižší pevnostní vlastnosti a větší plasticitu než výztuž. Chrání a spojuje jednotlivé částice výztuže před vnějšími vlivy a brání rozvoji křehkého porušení. K přípravě kompozitů lze použít materiály ze všech materiálových skupin - kovů, polymerů, keramiky, eventuálně jiných anorganických materiálů. Nejčastějším materiálem pro matrice jsou polymerní materiály, které mají ve srovnání s kovy nízkou měrnou hmotnost, vysokou měrnou pevnost, jsou korozně odolné, nevyžadují povrchové úpravy, tlumí kmity, mají nízkou tepelnou a elektrickou vodivost. Pro výrobu kompozitů se používají termoplasty, reaktoplasty i elastomery. Chemická odolnost a houževnatost je vyšší u termoplastů, zatímco pro elastomery je nejdůležitější vlastností tažnost. Modul pružnosti v tahu u termoplastu se pohybuje v rozmezí 1,5 až 3 GPa, u reaktoplastů 2,5 až 4,5 GPa a u elastomerů je velmi nízký 0,002 až 0,2 GPa. Pro výběr nejvhodnější polymerní matrice jsou určujícími faktory především jakému účelu bude kompozit sloužit, dále pak její tepelná a chemická odolnost, dostupná zpracovatelská technologie a v neposlední řadě také cena [3].

Rozdělení polymerních materiálů na tvrdé a pevné plasty, na měkké a elastické kaučuky je podle názvosloví české normy je spojeno s pokojovou teplotou. Podle této normy lze rozčlenit skupinu plastů na dvě: termoplasty a reaktoplasty. Ve skupině termoplastů jsou molekuly mezi sebou poutány jen fyzikálními vazbami, které jim umožňují při zvýšení teploty přechod do tekutého stavu taveniny. Přechod není náhlý ale pozvolný, což vyplývá z amorfní fáze, která je rozhodujícím podílem ve struktuře všech termoplastů. Právě tato skutečnost odlišuje termoplasty od krystalických kovů a existence viskózní taveniny umožňuje použití běžných zpracovatelských technologií jako je vstřikování, vytlačování a vyfukování. Makromolekuly reaktoplastů jsou propojeny do husté souvislé sítě, která jim zneumožňuje při zahřívání roztavení ale naopak dojde většinou ke zvýšení tuhosti. Rozdělení plastů je možné také podle toho, zda jsou zcela amorfní nebo jestli obsahují část krystalické struktury (semikrystalické), a také podle polymerační reakce jejich přípravy [10].

Velkou výhodou termoplastů je, že v průběhu jejich zpracování probíhá pouze roztavení a ztuhnutí matrice a nedochází k chemické reakci, která by ovlivnila jakost výrobku nebo

narušovala životní prostředí. Sortiment termoplastů je velice široký ale v technické praxi má výrazné uplatnění jen několik desítek druhů. Polyolefiny, styrenové hmoty a polyvinylchlorid tvoří 70 % z celkového objemu světové produkce plastů. Sortiment termoplastů se neustále rozšiřuje, a to výrobou nových polymerů, ale hlavně modifikací současných polymerů. Polyolefiny mají výborné zpracovatelské vlastnosti a příznivou výrobní cenu, které především stojí za jejím širokým použitím v praxi. Jejich nedostatky jako jsou nízké mechanické a časově závislé vlastnosti, křep apod. se odstraňují modifikacemi a použitím plniv. Základními představiteli polyolefinů jsou polyethylen (PE) a polypropylen (PP) [11].

3 PLNIVA

Plniva (vyztužující fáze) jsou přísady, které výrazným způsobem mohou ovlivnit výsledné vlastnosti směsi i výrobku. Přidáním plniv můžeme zlepšit mechanické vlastnosti výrobku (např. pevnost, houževnatost, odolnost proti oděru), jeho odolnost vůči teple, ohni, korozi, stárnutí, ovlivnit jeho vzhled a snížit cenu. Ve většině případů se jedná o tuhé látky používané ve formě prášku, tuhých vláken nebo granulí a můžeme jimi plnit kaučuky, termoplasty i reaktoplasty [12].

Základním požadavkem vyztužující fáze je její vysoká pevnost a modul pružnosti (řádově vyšší než modul matrice) a malá deformace v lomu (1-2 %) při vysokém podílu pružné deformace. Výztuž přenáší převážnou část vnějšího zatížení. Celkový mechanismus pevnostního chování kompozitu je závislý na tvaru, koncentraci a orientaci výztuže. Základním tvarem částic je buď koule (práškové formy) nebo válec (vlákna). Velikost a distribuce částic se řídí texturou kompozitu a společně s objemovým podílem určují také mezifázový povrch, který má důležitou roli při určování rozsahu vzájemného působení mezi vyztužením a matricí na zpevnění. Koncentrace se udává se v objemovém nebo hmotnostním podílu a popisuje objem výztuže. Patří mezi nejvýznamnější parametry, které ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu. Izotropii systému ovlivňuje orientace plniva. Jsou-li vyztužující částice tvarově a rozměrově přibližně ve všech směrech stejné (prášky), chová se kompozit v podstatě jako izotropní materiál a jeho vlastnosti jsou nezávislé na směru. Naopak kompozity s vláknovou výztuží vykazují anizotropii vlastností [3].

3.1 Vlivy plniva na kompozit

Nejdříve se plniva začala přidávat do kompozitu z důvodu snížení ceny. Plniva byla levná, proto i výsledný materiál mohl být výrazně levnější. Posléze snížení nákladu nebylo jediným důvodem pro použití plniv ale skutečnost, že plnivy lze výrazně ovlivnit vlastnosti kompozitu. Přidáním plniv do kompozitu lze snížit jejich hustotu, ovlivnit mechanické, optické, povrchové, teplotní a elektrické vlastnosti. Je možno s nimi snížit smršťitelnost tvaru a regulovat permeabilitu výrobků (folií). Mnohá plniva se používají k ovlivnění chemické reaktivity, materiálové životnosti nebo ke zvýšení účinnosti aditiv.

Stručně řečeno plnivo již neslouží jen ke snížení nákladů ale lze jimi měnit prakticky všechny vlastnosti materiálu se současným vlivem na výrobu, design a použití výrobků. Použitím plniv se značně rozšířila základna aplikací plastů.

Plniva používáme především v pevném stavu. Mohou být anorganické nebo organické povahy, může to být jeden prvek, přírodní materiál, směs různých materiálů (odpad a recykáty) nebo materiál specifického složení. Forma částic může být nepravidelného tvaru, kulovitá, prostorová, deskovitá, vločková, vláknová nebo směsí různých tvarů. Velikost částic od několika nanometrů po desítky milimetrů. Štíhlostní poměr je u kulovitých a prostorových částic 1, u vláken až 1600. Distribuce velikosti částic může být monodisperzní nebo nepravidelná podle Gaussova rozdělení. Povrchová plocha částic se pohybuje od 10 až do 400 m².g⁻¹. V závislosti na specifickém povrchu částic mají různě stupně pórovitosti od nepórezních, hladkých až po velmi porézní s různou velikostí pórů. Částice mohou vystupovat singularně, mohou tvořit aglomeráty, agregáty nebo flokulanty. Hustota se pohybuje od 0,03 g.cm⁻³ (expandované polymerní kuličky) až po 18,88 g.cm⁻³ (Au). Rozmezí indexu lomu se pohybuje od 1 (vzduch) do 3,2 (Fe₂O₃). Barva plniva se objevuje ve všech odstínech a transparentnost se zvyšující se opacitou přes bílou k černé. pH plniv se také pohybuje v širokém rozmezí od 2 (saze) po 12 (hydroxid vápenatý). Absorpce oleje může být od několika gramů až po hodnoty 1000g/100g. Součinitel tepelné roztažnosti a tepelné vodivosti jsou značně variabilní. Podobně velké rozdíly mohou být v elektrické a magnetické vodivosti. Tyto a další vlastnosti plniv se používají k popisu jednotlivých druhů plniva, podle kterých se posuzuje jeho vhodnost pro uvažovanou aplikaci [13].

3.2 Rozdělení plniv

Plniva můžeme rozdělit podle několika kritérií.

Podle geometrického tvaru rozdělujeme vyztužující fáze na:

- částicové
- vláknové

Částicové (partikulární) vyztuže jsou prášky s částicemi různých tvarů (kulovité, jehlanovitě, destičkovité apod.) a velikosti. Většinou se jako částicová vyztuž používají prášky anorganických sloučenin typu oxidů, nitridů, boridů a křemičitanů (kaolín, slída aj.).

Vláknové výztuže bývají vlákna kovová, polymerní, keramická, skleněná nebo vláknové monokrystaly (whiskery). Vlákna jsou podstatně pevnější než stejné kompaktní materiály a závisí především na jeho průřezu. Čím menší průřez, tím větší pevnost vlákna. Ve většině případů mají kruhový průřez o průměru od 10 μm do 1 mm [3].

V následujících částech práce se budu věnovat částicovým plnivům na bázi křemičitanů. Ty se ještě podle velikosti částic lze plniva můžou rozdělit na:

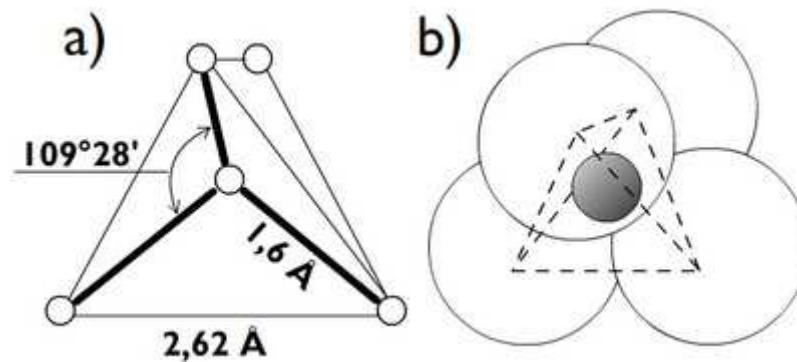
- velké – až 100 μm (CaCO_3);
- střední – okolo 10 μm (jíl);
- malá velikost - 1 μm (TiO_2)
- velmi malé velikosti částic – pod 1 μm (silika, pyrogenní SiO_2).

3.2.1 Křemičitany (jílové minerály)

Nejvýznamnější třídou minerálů, jak do počtu minerálních druhů, tak do jejich celkového rozšíření v zemské kůře tvoří křemičitany (silikáty). V jejich složení hraje podstatnou úlohu křemík a kyslík, které představují dva nejrozšířenější prvky v zemské kůře. Pokud budeme ke křemičitanům počítat i křemen, který s nimi strukturně těsně souvisí, tvoří silikáty asi 95 % objemu zemské kůry [14]. Silikáty mají podstatné zastoupení téměř ve všech ložiskách užitkových minerálů, a to nejen jako doprovodné minerály rudních ložisek (hlušina), ale často jako nositelé cenných kovů (Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, vzácných zemin ap.).

Některé silikáty jsou rovněž cennými užitkovými nekovovými minerály (azbest, kaolín, hlínky a živce), surovinou pro ohnivzdorné výrobky a keramiku a jako různé stavební hmoty ap. Hlavní prvky, které se především účastní stavby silikátů jsou atomy a ionty: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Be, Al, B, Si, Zr, Ti, O, F, H (jako H^+ , $[\text{OH}]^-$ a H_2O).

Krystalografické výzkumy struktury silikátů prokázaly, že jejich základní stavební jednotkou je křemíko-kyslíkový tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$, tvořený malým centrálním atomem křemíku, který je obklopen čtyřmi velkými atomy kyslíku, nacházejícími se ve vrcholech tetraedru. Na obrázku 2 a) schematické znázornění tetraedru s uvedenými hodnotami vzdálenosti mezi vnějšími atomy kyslíku (2,62 nm) a vzdálenosti mezi vnějším kyslíkem a vnitřním křemíkem (1,6 nm). Obrázek 2 b) znázorňuje tetraedr s reálným poměrem ve velikosti atomů, kde atom křemíku je „skryt v dutině“ mezi relativně velkými atomy kyslíku.



Obr. 2: Schématické znázornění tetraedru

Tetraedry se mohou ve struktuře silikátů vyskytovat jako samostatné strukturní jednotky nebo se vzájemně spojují do složitějších útvarů, potom ke spojení tetraedrů dochází sdílením jednoho kyslíkového atomu dvěma sousedními tetraedry (dva sousední tetraedry jsou spojeny rohem, nikdy ne hranou nebo plochou). Někdy může být určitá část centrálních atomů Si ve struktuře nahrazena atomy Al. Jedná se v podstatě o nahrazení části tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (tzv. alumosilikáty). K uvedenému zastoupení křemíku hliníkem dochází jen u určitých strukturních typů silikátů.

Podle vzájemného uspořádání tetraedrů v krystalové struktuře se silikáty dělí do šesti tříd:

- nesilikáty (samostatné tetraedry) - olivíny, granáty, zirkony, topazy aj.
- sorosilikáty (samostatné skupiny tetraedrů) - thortveitit, hemimorfit, vesuvian aj.
- cyklosilikáty (samostatné prstence tetraedrů) - turmalín, beryl-cordierit aj.
- inosilikáty (řetězová vazba tetraedrů) - pyroxeny, jadeit, amfiboly aj.
- fylosilikáty (plošná vazba tetraedrů) - serpentín, kaolinit, slídy, jíly, montmorillonit, vermikulit
- tektosilikáty (prostorová vazba tetraedrů) - živce, zeolity, nefeliny aj. [15]

Jílové minerály jsou jednou skupinou důležitých důležitých plniv v polymerním průmyslu. Proto následující část práce bude věnována právě těmto materiálům. Jílové minerály mají pozoruhodnou vlastnost, a to schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. Tím vznikají umělé struktury s velmi zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze navíc upravit podle potřeby finálního produktu. Rozsah jejich průmyslového využití je velmi široký. Využívají se v keramice, stavebnictví, papírenství, gumárenství, farmacii, kosmetice a při výrobě plastů.

Nejnovější trendy využití jílových materiálů rozdělilo jejich využití do čtyř hlavních proudů:

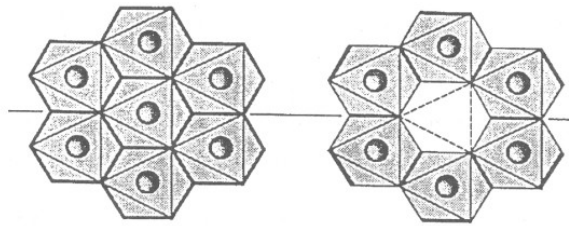
1. selektivní sorbety a katalyzátory
2. léčiva
3. nové prvky pro optoelektroniku
4. nové konstrukční materiály [5].

3.2.1.1 *Fylosilikáty*

Jsou to přírodní vrstevnaté křemičitany. Struktura fylosilikátů obsahuje křemíko-kyslíkové tetraedry uspořádané do vrstev (do nekonečných dvojrozměrných sítí) a v těchto vrstvách je každý tetraedr propojen třemi vrcholy se třemi sousedními tetraedry. Aniontová kostra fylosilikátů může mít různý charakter, podobně jako kostra inosilikátů.

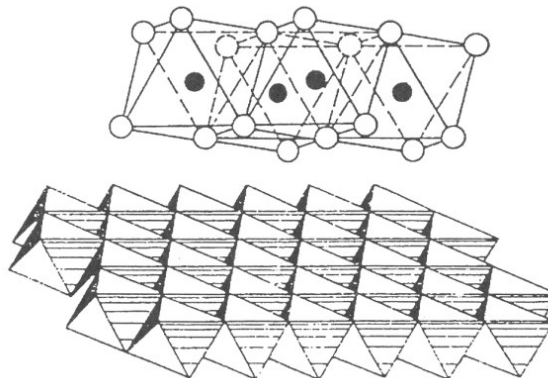
Nejčastěji tvoří základní strukturní periodu fylosilikátů čtyři tetraedry - v tomto případě má aniontová skupina vzorec $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, avšak velmi často je v této skupině 1/4 nebo 1/2 atomů křemíku nahrazena atomy hliníku a aniontová skupina má potom vzorec $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ nebo $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]^{6-}$ [15].

Součástí struktury fylosilikátů jsou oktaedrické sítě $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$, které sdílejí spolu nejen vrcholy ale i polovinu hran. Tři aniony kyslíku (nebo hydroxyly) tvoří spodní a horní vrstvu a mezi nimi jsou uloženy kationy, nejčastěji Al, Fe a Mg. Může dojít k obsazení trioktaedrické sítě dvojmocnými kationy (Mg a Fe) tak, že všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny, celkově je tato síť elektricky neutrální. Nebo dochází k obsazení dioktaedrické sítě trojmocnými kationy (Al, Fe) tak, že dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny a třetí je vakantní. I tato dioktaedrická síť je elektricky neutrální. Na obrázku 3 můžeme vidět znázornění těchto pozic. Vlevo je trioktaedrická síť, ve které jsou obsazeny všechny pozice dvojmocným kationem. Vpravo je síť dioktaedrická, kde jedna ze tří pozic zůstává vakantní. Podle Weiss, Kužvart (2005).



Obr. 3: Zobrazení trioktaedrické a dioktaedrické sítě silikátů

U skutečných minerálů existuje v jejich strukturách značné množství izomorfních záměn a poruch v periodicitě. V praxi se tedy za dioktaedrickou síť považuje taková, která má průměrný počet obsazených oktaedrických pozic větší než 2,5 a za trioktaedrickou, když je tento počet menší než 2,5 [16]. Na dalším obrázku 4 jsou dvě schémata, na kterých je znázorněno uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti.

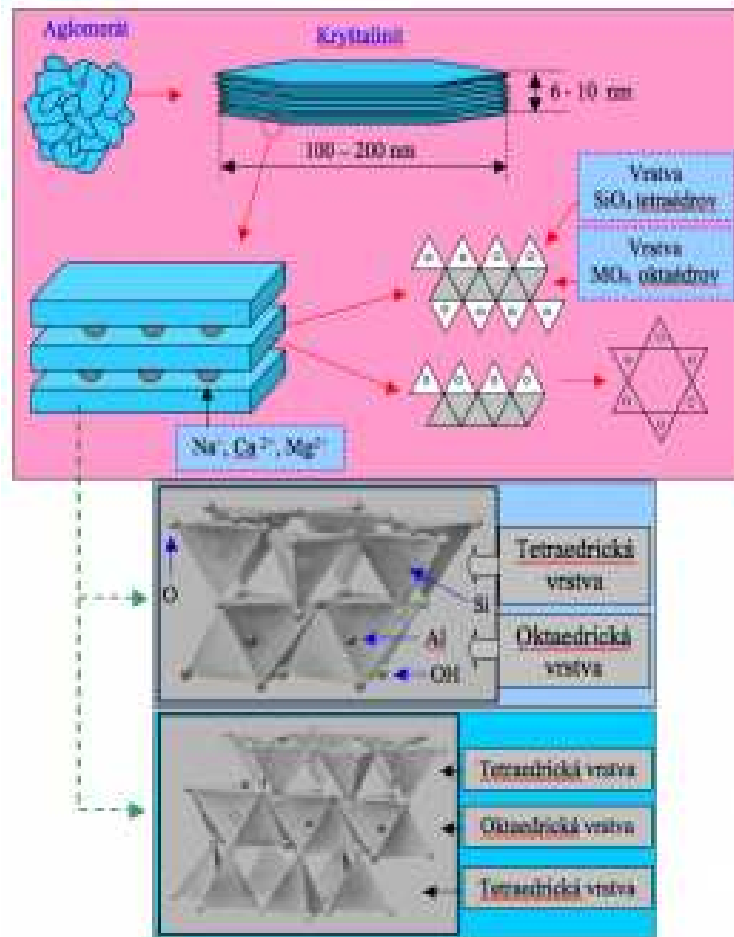


Obr. 4: Uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti

Do skupiny fylosilikátů patří především slídovité silikáty (mstek, slídy, chlority, serpentin) a jílové minerály (kaolinit, illit, montmorillonit a nontronit), které se vyznačují typickou vrstevnatou šesterečnou (hexagonální) nebo pseudohexagonální krystalovou mřížkou. Bývá pro ně charakteristické, že vždy obsahují hydroxyl OH^- , často spolu s F. Kationy a hydroxylové skupiny jsou bezprostředně spojené s vrstvami křemíko-kyslíkatých tetraedrů.

Jako kationy se ve fylosilikátech objevují Mg^{2+} a Al^{3+} a kromě toho prvky, které je mohou izomorfně zastupovat - Fe^{2+} , Ni^{2+} , (Mn^{2+}) , Li^+ a Fe^{3+} , zřídka Cr^{3+} a V^{3+} . Mnoho minerálů obsahujících ve svých mřížkách tetraedry SiO_4 částečně zaměněné za tetraedry AlO_4 mají kromě toho velké doplňkové kationy K^+ , Na^+ , Ca^{2+} a molekuly vody. Z krystalové struktury

minerálu vyplývají jeho fyzikální vlastnosti [16]. Na obrázku 5 jsou znázorněny a popsány jednotlivé struktury fylosilikátu od základního tetraedru až po konečný částicový aglomerát.



Obr. 5: Schématické zobrazení struktury fylosilikátů

Stavba rovinných sítí se projeví především v hexagonálně souměrném habitu krystalů a v tzv. nárazových a tlakových trhlinkách na štěpných tabulkách. Vrstevnatá stavba krystalové mřížky je odpovědná za výbornou štěpnost těchto minerálů až na jemné lupínky. Obecný vzorec slídovitých silikátů je $(K,Na)(Al,Fe,Mg)^{2-3}(OH,F)_2(Si,Al)_4O_{10}$ [15].

Dvojvrstva, tvořená jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sítí je označována jako vrstva 1:1 nebo také jako dvojvrstva kaolinitového typu. V této dvojvrstvě jsou v rovině, tvořené nesdílenými vrcholy oktaedrů, uloženy pouze hydroxylové skupiny zastupující kyslík. V mnoha dalších strukturách se k oktaedrické síti této dvojvrstvy přikládá z druhé strany další tetraedrická síť, která obsahuje aktivní kyslíky obrácené na opačnou stranu, potom vzniká třívrstvá struktura typu 2:1, označována jako trojvrstevná struktura typu slíd.

V těchto strukturách jsou obě krajní roviny oktaedrické sítě, které jsou sdílené s okolními tetraedrickými sítěmi, obsazeny jak kyslíky, tak i hydroxylovými skupinami. Pokud nejsou tyto vrstevní komplexy navenek elektricky neutrální a valenčně vyrovnané je jejich přebývající náboj vyrovnán kationy, které se ukládají v mezivrstevních prostorech mezi sousedními dvojvrstvami nebo trojvrstvami. Tato rozdílná stavba základních strukturních jednotek nám může dobře posloužit ke klasifikaci fylosilikátů; za základní klasifikační kritérium se přitom používá typ vrstev, doplněný kritériem přebytečného náboje dvojvrstvy nebo trojvrstvy, počítaném na jednu základní buňku struktury. Třetím kritériem potom bývá di-oktaedrická nebo trioktaedrická stavba oktaedrické sítě.

Klasifikace fylosilikátů:

tetragonální síť - skupina apofylitu

hexagonální síť - vrstva 1 : 1

- skupina serpentinu ($x = 0$)

- vrstva 2 : 1

- skupina pyrofilitu ($x = 0$)
- skupina montmorillonitu ($x = 0,2 - 0,6$)
- skupina vermikulitu ($x = 0,6 - 0,9$)
- skupina slíd ($x = 1,0$)
- skupina křehkých slíd ($x = 2,0$)
- skupina chloritů (x různé)
- skupina sepiolitu (x různé)

x - náboj základní buňky [14].

Mezi typické představitelé mikrokrystalických fylosilikátů patří minerály kaolinit, beidellit, saponit, nontronit, hektorit, montmorillonit a další. Získávají se relativně jednoduchým způsobem ze svých mateřských hornin. Metoda je založena na oddělování nejjemnějších frakcí z jejich zředěných vodních suspenzí a na předpokladu, že jílové částice jsou nejmenší ze všech přítomných částic. Obtížná situace nastává, pokud hornina obsahuje více různých jílových minerálů, které jsou od sebe těžko oddělitelné z důvodu téměř stejné hustoty a vlastností [17].

3.2.1.2 Skupina Montmorillonitu (smektity)

Minerály montmorillonitové skupiny mají velký technický význam především pro jejich velkou schopnost výměny iontů, bobtnavost, tvárnost a nepropustnost pro vodu. V dnešní době se k označování celé skupiny používá spíše výrazu **smektity** a název monmorillonit se používá jen pro název minerálu. Do této skupiny patří kromě monmorillonitu ještě hecitorit, stevensit, pimelit, bentonit, nontronit, beidellit a volchonskoit [14].

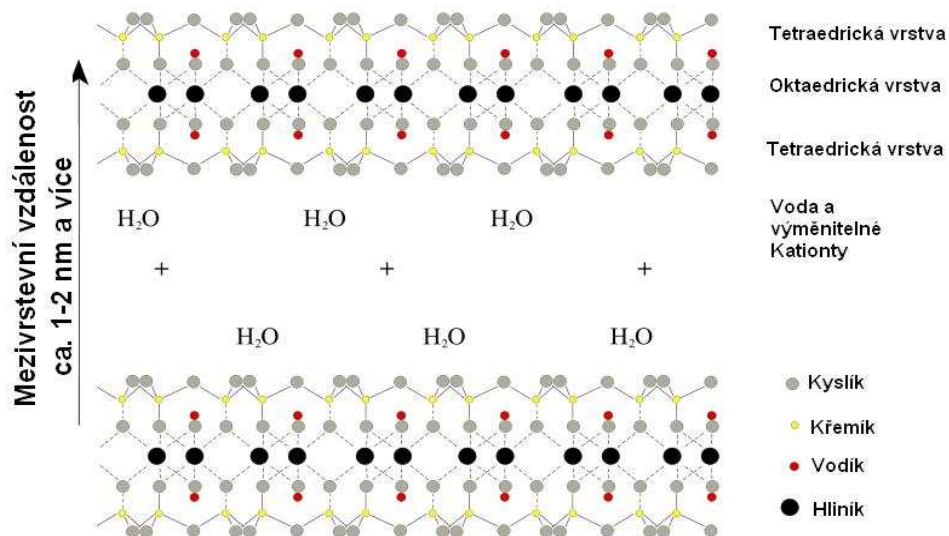
Jsou důležitou součástí půd a horninotvorných minerálů. Jejich struktura je složena ze dvou tetraedrických sítí, které mezi sebou uzavírají jednu dioktaedrickou nebo trioktaedrickou síť, podle čehož se rozdělují na dioktaedrické a trioktaedrické smektity. Důležitá je vysoká aktivita $\text{Si}(\text{OH})^4$, Mg^{2+} , Ca^{2+} a pH nad 6,5 a naopak minimální aktivita K^+ a Al^{3+} (při nižším pH než 6 vzniká vermikulit a následně kaolinit). Ve svojí struktuře jsou schopny provádět rozsáhlé substituce, které souvisí s existencí záporného náboje na plochách krystalitu. Tento záporný náboj je kompenzován přítomností kationů Na, Ca, Mg a K v mezivrstvích krystalitů, kde nejsou pevně vázány a při vysoké koncentraci jiných kationů může docházet k jejich výměně. Přednostně se do struktury dostávají kationy s malým poměrem a malou hydratační energií. Záporné náboje jsou mezi sebou drženy jen slabými Van der Waalsovy silami, které působí na vzdálenost $4 \cdot 10^{-10}$ až $5 \cdot 10^{-10}$ m. Proto se v praxi mohou využívat jako iontoměniče. Typická forma výskytu je v podobě jemně šupinkatých a celistvých agregátů ale může se vyskytovat i bezvrstevnaté formě tzv. turbostratické struktuře [14,16].

Montmorillonit - $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Montmorillonit (MMT) patří k nejrozšířenějším minerálům skupiny smektitu. Jeho chemické složení je velmi rozmanité a závisí především na obsahu vody. Obsahuje 46-56 % SiO_2 ; 11-22 % Al_2O_3 ; 5 a více % Fe_2O_3 ; 4-9 % MgO ; 0,8-3,3 % CaO a 12-24 % H_2O a je jednoklonný. Mezi jeho trojvrstevnými strukturními komplexy působí jen slabé síly a proto může do svých mezivrstevných ploch přijímat značné množství vody a snadno vyměnitelných iontů. Při jeho zahřívání uniká z mezivrstev voda již při relativně nízkých teplotách mezi asi 100 a 200 °C, voda obsažená v hydroxylových skupinách začíná tékat teprve při teplotách kolem 450–500 °C; při 600–700 °C bývá už montmorillonit zcela bezvodý. Pokud zahřívání pokračuje začíná se rozrušovat struktura a asi při 800–900 °C se rozpadá za vzniku nových fází. Voda ve struktuře může být nahrazena jinými polárními kapalinami, hlavně organickými.

MMT má poměrně vysokou výměnnou kapacitu, která je podmíněna především substitucemi ve struktuře (asi z 80 %); zbývajících 20 % je podmíněno přerušenými vazbami na okraji šupin a povrchovou absorpcí. Nejsou známy krystaly, tvoří výhradně celistvé až zemité agregáty, převážně je součástí jílových hornin a půd (bentonity). Jeho barva bývá šedavě bílá, nažloutlá, růžová i šedá. Na obsahu vody a chemickém složení jsou silně závislé jeho fyzikální vlastnosti. Jeho vzhled je zemitý, s vodou silně bobtná, ale nestává se plastickým. Vzniká především z vulkanických tufů a magmatických hornin za přítomnosti dostatečného množství alkalických iontů a hořčíku v podmínkách s omezenou pohyblivostí spodních vod. Jeho tepelná stabilita se pohybuje ve velkém rozsahu. MMT je důležitou součástí půd, mnoha jílových hornin, břidlic mořského původu a produktů přeměny jiných minerálů.

MMT má široké využití: v geologii se montmorillonitové horniny používají jako zatěžkávalo do výplachů ve vrtech, v hutnictví jako přísada do formovacích směsí, při peletizaci Fe-rud, v zemědělství při zúrodnování a rekultivaci půdy, v potravinářství a chemickém průmyslu k odbarvování a odstraňování zákalů, jako katalyzátor při krakování uhlovodíků, při úpravě vody, v textilním průmyslu k odtučňování vlny, v kosmetice aj.. Pro jeho schopnost pohlcovat radioaktivitu se používá při skladování radioaktivního odpadu [18]. Na obrázku 6 je znázornění prostorové struktury montmorillonitu s označením jednotlivých atomů a vrstev.



Obr. 6: Prostorová struktura montmorillonitu

3.2.1.3 Skupina Vermikulitu

Je to skupina nerostů, pro které je charakteristická mřížková struktura ve vrstvách, ve které jsou vrstvy silikátu silné asi 1 nm, čímž se může zařadit mezi nanočástice. Hlavní prvky, které jsou obsaženy ve vrstvách, jsou hořčík, hliník, křemík a kyslík. Jednotlivé vrstvy jsou od sebe odděleny jednou nebo dvěma vrstvami molekul vody, které jsou propojené s kationy jako například s hořčíkem, vápníkem, sodíkem a vodíkem. Vrstvy jsou laterálně rozlehlé vůči tloušťce základní vrstvy 1 nm. Termín „vermikulit“ je často používán pro nerosty, které se skládají zcela nebo z velké části z vermikulitu nebo z nerostů ze smíšených vrstev, které mohou obsahovat vrstvy vermikulitu a různých fází hydro-slídy jako například hydrobiotitu a hydroflogopitu a některých chloritan-vermikulitů. Vermikulit se často nachází společně s jinými minerály, kde se identifikuje pomocí techniky X.R.D. - difrakce pomocí rentgenu, ale ty nejsou komerčně využitelné. Makroskopický vermikulit je stále trioktaedrický, kdežto v jílových nerostech může být trioktaedrický nebo dioktaedrický [19].

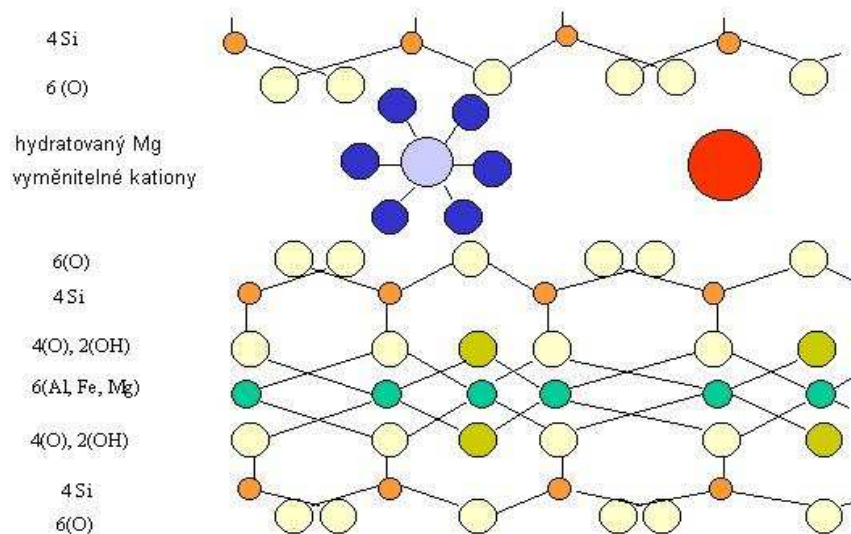
Vermikulit (VMT)

Chemický vzorec vermikulitu vypočtený na základě 65 analýz je $(Na_{0,21}K_{0,39}Mg_{0,19}Ca_{0,13}6H_2O)(Mg_5 Fe_{0,2}^{2+} Fe_{0,8}^{3+})[Si_{5,5}Al_{2,5}O_{20}](OH)_4$, kde prvky v první kulaté závorce představují ionto-výměnnou vrstvu, prvky ve druhé kulaté závorce představují kationy oktaedrické vrstvy a prvky uvnitř hranaté závorky obsahuje tetraedrická vrstva [20]. Jeho chemické složení je dosti proměnlivé: 37–42 % SiO_2 , 10–13 % Al_2O_3 , 5–17 % Fe_2O_3 , 14–23 % MgO , 1–3 % FeO a 8–18 % H_2O . Tvrdost 1–1,5; hustota 2,3–2,7 $g \cdot cm^{-3}$ a dokonalá štěpnost s nepravidelným lomem. Maximální teplota použití 1100 °C, je nerozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech a absorpce vody je vysoká až 240 %. Na obrázku 7 jsou dva různé minerály vermikulitu.



Obr. 7: Minerály vermikulitu

Strukturu má založenou na trojvrstevných komplexech, jejichž oktaedrická síť může být dioktaedrická nebo trioktaedrická, jednotlivé vrstevní komplexy jsou mezi sebou odděleny vrstvou vyměnitelných kationů, většinou hořčíku, která bývá uložena mezi dvěma vrstvami vody. Oproti MMT má ve struktuře větší zastoupení hliníku na úkor atomů křemíku, takže náboj vrstevního komplexu v základní buňce dosahuje hodnot větších než 0,6, a tím se dosahuje větší soudržnosti vrstev. To ale současně snižuje schopnost struktury vermikulitu přijímat do mezivrstevních prostor kapaliny. Je jednoklonný a krystaly nejsou známy. Vyskytuje se buď v hrubě nebo jemně šupinatých, někdy i celistvých agregátech. Vzniká hydrotermální a hypergenní přeměnou biotitu nebo Fe-flogopitu často i muskovitu a hydromuskovitu [18]. Na obrázku 8 je schématické znázornění vrstevnaté struktury vermikulitu.



Obr. 8: Prostorová struktura vermikulitu

Barva může být hnědá, žlutohnědá, zlatožlutá až bronzová, bývá matného lesku. Zvláštní je jeho chování při zahřívání, pro které byl pojmenován: již při mírném zahřívání ztrácí vodu a jeho objem se zvětšuje až na 18-50násobek původní hodnoty. Z jednotlivých zrněk přitom vznikají červovité, zprohýbané útvary (vermicularis- lat. červovitý). Tento expandovaný vermikulit má hustotu v rozmezí $600-900 \text{ kg.m}^{-3}$ a vynikající zvukově tepelně izolační vlastnosti [18]. Na obrázku 9 je vidět změna struktury vermikulitu po zahřátí, kdy dochází k částečnému odpaření hydratační vody a zvětšení objemu 15-20krát v důsledku tlaku vytvořené vodní páry.



Obr. 9: Exfoliovaný (expandovaný) vermikulit

Při průmyslových procesech se vločky vermikulitu rychle zahřívají na teplotu kolem 1000°C . Tento proces exfoliace musí být přesně kontrolován, aby se dosáhlo požadované exfoliace a zachovala se vlastnost absorpce vody. Pokud je doba ohřevu dlouhá vermikulit nebude přijímat vodu. Proto podle doby ohřevu může být vyráběn vermikulit různé jakosti [21].

Vermikulit se po vyžhání používá jako izolační materiál v hutnictví a stavebnictví, protože v tomto stavu spojuje vynikající izolační vlastnosti proti zvuku, teple i elektrickému proudu se značnou tepelnou odolností. V keramice se používá jako přísada k odlehčování střepe. Našel uplatnění v zahradnictví, zemědělství, obalové technice a dalších oborech. Světová produkce vermikulitu v roce 2000 přesáhla 500 000 tun. Mezi jeho hlavní výrobce se řadí Čína, Jižní Afrika, Austrálie, Zimbabwe a Spojené státy americké [18,22,23].

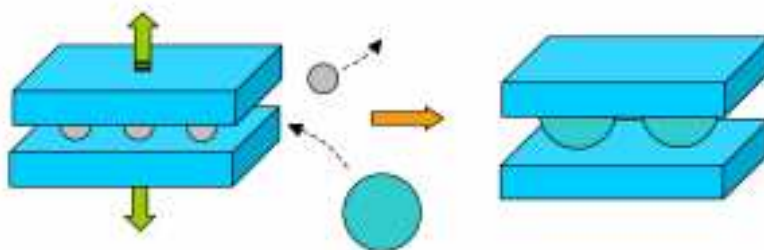
3.3 Modifikace plniv

Polymerní kompozity jsou plněny anorganickými syntetickými nebo přírodními materiály, pro zvýšení jejich vlastností jako je tepelná vodivost, mechanická pevnost, odolnost proti nárazu, nebo naopak pro snížení jiných vlastností jako je elektrická vodivost, propustnost pro plyny (O_2 , vodní pára). Pokud částice anorganických plniv nejsou upraveny (modifikovány) vystupují v kompozitu jako makro- nebo mikroplniva a jejich vlastnosti závisí na slabé interakci rozhraní obou fází, objemovém podílu plniva, homogenitě rozložení částic, jejich velikosti, vzdálenosti mezi částicemi, tvaru a druhu částicového plniva [3,24].

Anorganická plniva byla známá pro malou interakci s organickými polymery, což vede ke špatné soudržnosti matrice s plnivem. Pro dosažení optimálního posílení termoplastů muselo být přidáno až 30 % plniva, což vedlo k nárůstu viskozity a tím i horší zpracovatelnosti. Proto možnosti úprav anorganických vrstevnatých plniv na organickou formu v nano rozměrech částic přilákalo značný vědecký zájem [9].

Modifikace plniv slouží k lepšímu začlenění plniva do polymeru, zvýšení adheze k matrici a tím k celkovému zlepšení vlastností kompozitu. Většina vrstevnatých křemičitanů má hydrofilní charakter na rozdíl od hydrofobních polymerů, proto modifikace povrchu jílu na organofilní (tzn. hydrofobní) je žádoucí pro zlepšení adheze polymer-jíl. Takto upraveným jíům se říká organojíly [25].

U vrstevnatých plniv se objevila možnost rozšíření (interkalace) nebo rozrušení (exfoliace) vrstev struktury, a tím možnost začlenit polymerní matrici mezi tyto vrstvy. Již v r. 1961 byla popsána metoda interkalace (zasunutí) vinylových monomerů mezi vrstvy MMT (Blumstein). Na obrázku 10 je zobrazeno rozšíření mezivrstevní struktury vrstevnatých jíů v důsledku iontové výměny. Kuličky představují hydratované kationty sodíku, vápníku, hořčíku, železa a jiných prvků.



Obr. 10: Rozšíření mezivrstevní struktury vrstevnatých jíů

Pojmem interkalace se označuje proces, při kterém se molekula nebo iont (host) umístí do hostitelské mřížky. Struktura vzniklé interkalační sloučeniny (interkalátu) zůstává stejná nebo pouze mírně odlišná od původního hostitelské struktury. Probíhající proces interkalace bývá chemicky nebo termálně reverzibilní. Pro interkalační reakce se dají použít i jiné pojmy jako inserce, inkluze, nebo topotaktická reakce, ale všechny znamenají výše popsaný děj. Interkalační reakce nabízejí cestu k syntéze nových pevných látek, kompozitů a dovolují provést řízené systematické změny jejich fyzikálních vlastností [26].

Zatímco přírodní jíly obsahují ve svých mezivrstevních prostorech kationy kovů s proměnlivým obsahem vody, v interkalovaných jílech je mezivrstevní prostor vyplněn molekulami, resp. komplexními ionty hosta (interkalantu). Interkalační reakce mohou probíhat podle druhu výplně při pokojových nebo vyšších teplotách a při normálních či vyšších tlacích, popřípadě v mikrovlnném poli. Molekuly hosta difundují do hostitelské struktury, která je v pevné fázi, z roztoku nebo z plynné fáze. Fyzikální a chemické vlastnosti výsledného produktu (interkalátu) jsou ovlivněny koncentrací a druhem hosta, a zejména jejich vhodnou kombinací. Proto interkalace může přispět ke vzniku nových materiálů s požadovanými mimořádnými vlastnostmi [5].

Pokud při interkalaci dojde jen k oddálení jednotlivých destiček jílu a zůstane zachován její vrstevnatý charakter, hovoříme o interkalovaném materiálu, zatímco když je vrstevnatá struktura úplně rozrušena hovoříme o exfoliovaném (delaminovaném) jílu. Pokud jsou řádně exfoliovány, dosahují destičky tloušťky 1 nm a jejich příčný rozměr je 30 až 50 nm. Tyto destičky vykazují velmi vysokou tuhost a pevnost při jejich rovnoměrném rozptýlení v matici [9,27].

Interkalace (změna struktury) může být buď ion-výměnná, nebo ion-dipólová.

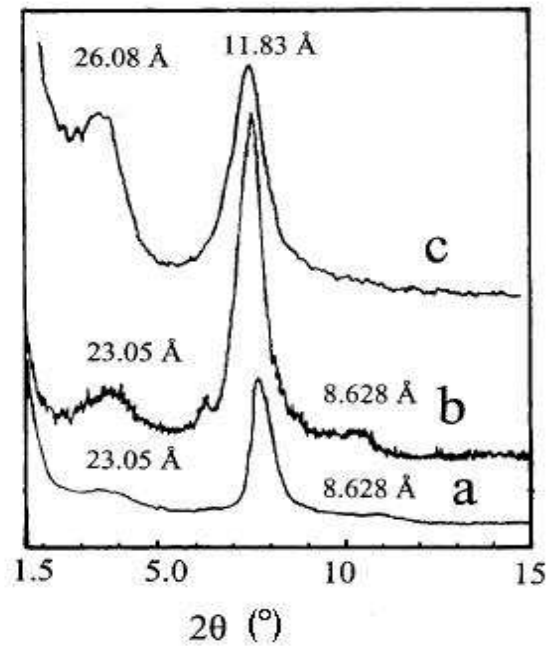
- ion-výměnná reakce v roztoku. Tato technika je založená na sorpci určitého kationtu a schopnosti udržet si ho ve vyměněném postavení. Celý proces probíhá ve vodném prostředí. Nejběžnějšími vyměnitelnými kladnými ionty jsou Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ [28].
- ion-dipólová interakce. Tato metoda spočívá na vsunutí malých molekul mezi vrstvy plniva. Je založen na interakci mezi nabitým iontem a molekulou, která obsahuje dipólový moment a parciální lokalizovaný negativní náboj. Provádí se za sucha a v mezivrstevním prostoru jílu zůstávají i původní kationy [42].

K dosažení nanorozměrů u silikátů v kompozitu jsou plniva modifikována alkyamonnými ionty nebo reaktivními organickými sloučeninami. Tato úprava zlepšuje afinitu mezi hydrofilní silikátovou složkou a hydrofobním polymerem. Takto upravené organojíly mohou být snadněji rozptýlené v polymerní matici a tvořit nanokompozit s interkalovanou nebo exfoliovanou strukturou. Obecně lze říct, že mícháním v tavenině polymerní matrice s organojíly lze připravit nanokompozity s exfoliovanou strukturou, např. exfoliovaný poly(dimethylsiloxan), epoxid, nylon-6, polykaprolakton a polyacrylonitril nanokompozity. Avšak interkalované struktury mohou být připraveny i z nepolárních polymerů, jako jsou polyolefiny, polystyren a poly(ethylenoxid).

3.3.1 Modifikace vermikulitu

Jedním z plniv, které se vědci pokoušejí modifikovat je i vermikulit. Pro delaminaci vermikulitu byly navrženy různé metody, např. použití povrchově aktivních látek, iontová výměna nebo přímým ohřevem v reaktivních parách. Vermikulit bývá nejprve upraven výměnou kationu v mezivrstvi za Na^+ , většinou mícháním v roztocích NaCl, HCl apod., které se posléze lépe mění za organomodifikátory. Jako následná exfoliační činidla bývají použity různé chemikálie, které reagují s povrchem minerálu. Mohou to být různé amidy, aminokyseliny, barviva, merkaptany, heteroaromatické aminy a mnoho dalších [29].

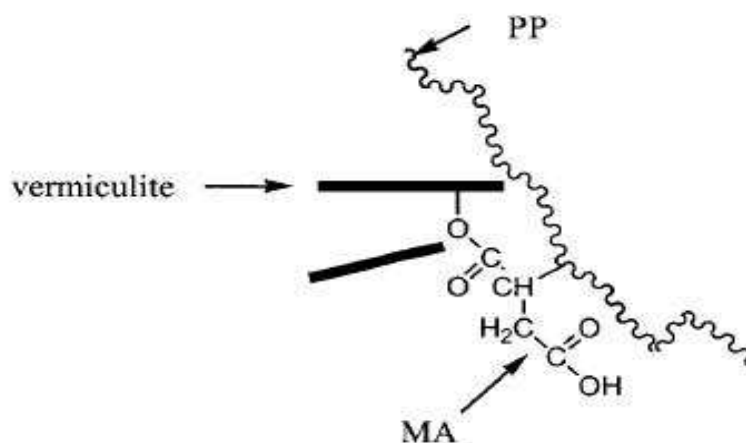
Neupravený vermikulit má vzdálenost mezivrstev (d_{001}) okolo 1,183 nm. Interkalací dochází k rozšiřování vrstev a její účinnost se často potvrzuje pomocí rentgenové práškové difrakce (RTG), z jejichž výsledků se pomocí Braggovy rovnice vypočítá zvětšení mezivrstevní vzdálenosti. Na obrázku 11 jsou výsledky RTG difrakce a) vermikulitu neupraveného, b) vermikulitu expandovaného zahříváním při 160 °C po dobu 24 hod. a c) vermikulitu interkalovaného mícháním v 2 M roztoku HCl. Z výsledku vyplývá, že neupravený vermikulit obsahuje z 92 % částice s mezivrstevní vzdáleností 1,183 nm, u vermikulitu upraveného zahříváním se objevuje 9,6 % částic s d_{001} 2,35 nm a 89,6 % s d_{001} 1,183 nm. Vermikulit upravený HCl už obsahuje jen 58,2 % částic s d_{001} 1,183 nm a 41,8 % s d_{001} 2,68 nm. Je zřejmé, že použitím roztoku HCl bylo dosaženo největšího procenta zastoupení částic s rozšířenou mezivrstvou. Takto upravený vermikulit je vhodnější pro další modifikaci [9].



Obr. 11: Graf RTG vermikulitu

Bylo vypracováno několik studií, které se zabývaly použitím různých úprav vermikulitu a jeho následného použití při přípravě nanokompozitu.

V jedné studii byl vermikulit upraven na organojíl mícháním v roztoku HCl a následně v roztoku kys. octové a anhydridu kyseliny maleinové. Kys. octová fungovala jako přenašeč maleinanhydridu (MA) do hydrofilního vermikulitu a začleněním MA dochází k dalšímu zvětšení mezivrstevního prostoru. Takto upravený vermikulit (dále označován jako MAV) byl mícháním v tavenině vpraven do polypropylenové matrice v komůrce míchacího stroje. Tím došlo k interkalaci až exfoliaci modifikovaného vermikulitu v matrici a vzniku nanokompozitu. Na obrázku 12 je znázorněná struktura vzniklého nanokompozitu. Naroubovaný MA zde působí jako spojovací most mezi vermikulitem a polypropylenem. Vzniklá struktura je označována jako ternární struktura V-MA-PP [9].



Obr. 12: Ternární struktura V-MA-PP

V tabulce 1 jsou porovnány mechanické vlastnosti kompozitu PP/MAV. Došlo ke zvýšení mechanických vlastností výsledného kompozitu i ke zlepšení tepelné stability takto plněného PP. Mechanické vlastnosti se zvýšily i s malým množstvím přidaného upraveného vermikulitu. S obsahem 2 % MAV došlo ke zvýšení pevnosti v tahu o 18,3 % a s 5 % obsahem MAV o 29,5 %. Tento příznivý vliv vzniká v důsledku zlepšení slučitelnosti modifikovaného vermikulitu s polymerní matricí PP. Lze konstatovat, že roubovací reakce mezi maleinanhydridem, vermikulitem a polypropylenem jsou zodpovědné za kompaktibilizující vliv MA na nanokompozit PP/MAV. V důsledku toho může v těchto nanokompozitech vzniknout ternární molekulární struktura s MA jako centrem. Kromě toho ternární struktura podporuje rozptýlení vermikulitu v PP matrici. Moduly nanokompozitu se přibližují maximu teoretických hodnot předpokládaných z teorie elasticity, protože jsou bez vnitřních vad. Zavedení upraveného vermikulitu do PP matrice zvyšuje tuhost matrice na úkor tuhosti kompozitu. Tažnost a energie při přetržení prudce poklesne s přídatkem MAV. Toto chování je typické pro diskontinuální vláknité kompozity a podobné jako u konvenčních kompozitů vyztuženými krátkými vlákny nebo whiskery. Je pozoruhodné, že zvýšení rychlosti otáček při míchání nanokompozitu má za následek další zlepšení v oblasti mechanické tuhosti a pevnosti, protože na vrstvy vermikulitu působí větší smykové síly. V důsledku toho zvýšená rychlost zlepšuje rozptýlení vermikulitu v tavenině PP a posílení účinnosti vermikulitu [9].

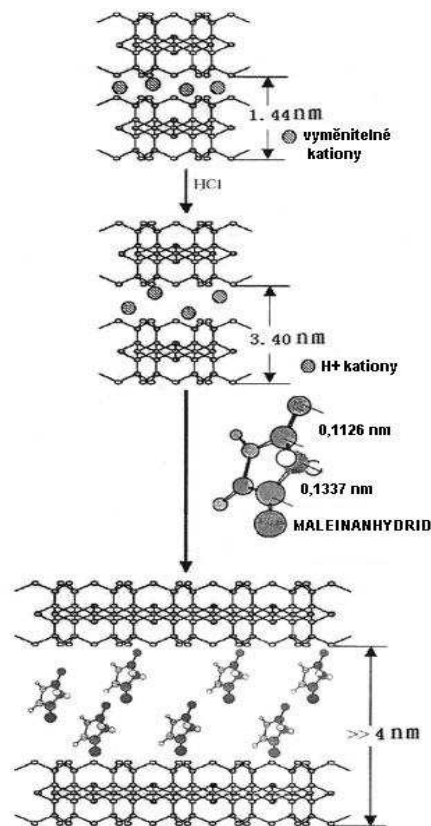
Tab. 1: Mechanické vlastnosti nanokompozitů PP/MAV [9]

	obsah plniva %	pevnost v tahu [MPa]	Modul v tahu [MPa]	prodloužení při přetržení [%]	energie při přetržení [J]
PP	0	28	843	670	229
PP(MAV)-2/15	2	34	1010	18	13
PP(MAV)-5/15	5	35	1197	10	13
PP(MAV)-5/35	5	37	1297	10	13

PP - polypropylen

PP(MAV)-x/y - nanokompozit polypropylen s modifikovaným vermikulitem; x - hmotnostní procenta plniva, y - počet otáček při míchání nanokompozitu

Předupravený vermikulit (pomocí MA) byl také smíchán s etylenpropylen-butadienovým kaučukem (EPDM). MA tady působil jako interkalační i jako vulkanizační činidlo. Z analýzy rentgeové difrakce (RTG), skenovací a transmisní elektronové mikroskopie (SEM, TEM) bylo potvrzeno rovnoměrné rozptýlení exfoliovaných vrstev vermikulitu v matici EPDM. Na obr. 13 jsou znázorněny jednotlivé interkalační kroky pomocí HCl a MA. Je vidět postupné rozšiřování mezivrstevních vzdáleností od 1,44 nm až na 4 nm [30].



Obr. 13: Rozšiřování mezivrstevních vzdáleností vermikulitu

Exfoliace vermikulitu v EPDM matrici za vzniku nanokompozitu vede ke zvýšení mechanických vlastností, jak je uvedeno v tabulce .. Je pozorováno zlepšení tahových vlastností. Ve srovnání se samostatnou EPDM matricí, nanokompozit EPDM/MAV s obsahem 7,5 hm. % vykazuje nejvyšší pevnost v tahu, vyšší přibližně o 107 %. Toho je docíleno disperzí částic v kompozitu. Při dalším zvýšení obsahu MAV se pevnost v tahu a prodloužení při přetržení snížilo. Youngův modul vzrůstá od nejmenšího přídatku plniva [30].

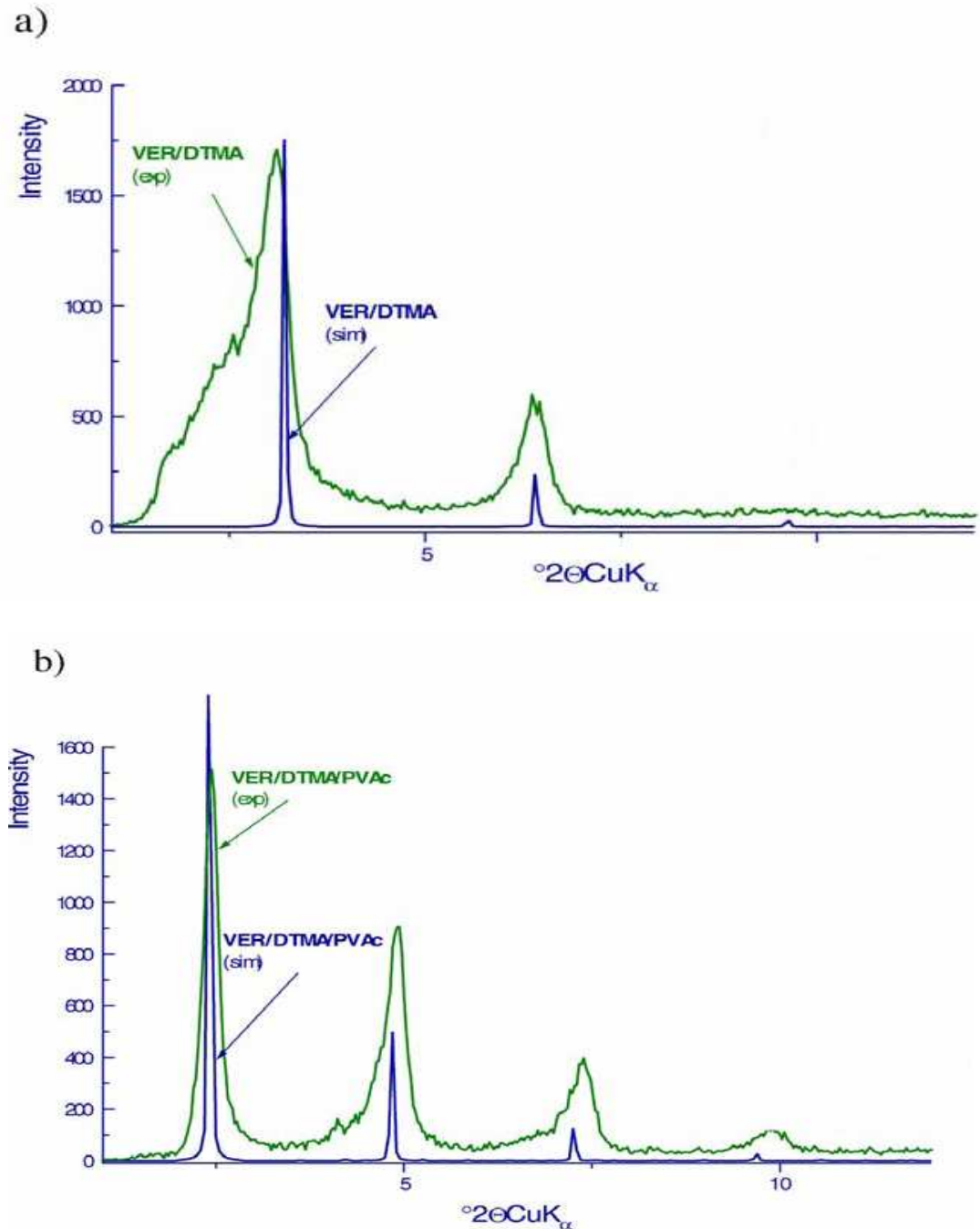
Tab. 2: Mechanické vlastnosti nanokompozitů EPDM/MAV[30]

	obsah plniva (%)	Pevnost v tahu (MPa)	prodloužení při přetržení (%)	Youngův modul pružnosti [MPa]
EPDM	0	2,9	2165	1,8
EPDM/MAV-5	5	4,3	2494	1,9
EPDM/MAV-7,5	7,5	5,9	2225	2,1
EPDM/MAV-10	10	3,7	1978	2,5

Je zřejmé, že mechanické vlastnosti nanokompozitů se zvýšily přidáním vermikulitu interkalovaného pomocí maleinanhydridu. MA slouží ke zlepšení mezifázového spojení mezi matricí a plnivem a rovněž plní funkci rozrušení vrstev jílu na jeho jednotlivé vrstvy o rozměrech nanometrů. Dokonalé rozptýlení výztuže v matrici tak vede ke zvýšení houževnatosti, pevnosti a tuhosti [30].

Cílem jiné studie bylo sledovat změny ve struktuře vermikulitu po interkalaci s kvartérní amonnou solí a po zavedení monomeru a jeho polymeraci typu in-situ. Strukturální změny byly sledovány pomocí RTG difrakční analýzy. Experimentální práce byly doplněny simulačními metodami ke zpřesnění skutečné struktury nanokompozitu. Při této metodě byl vermikulit nejprve upraven na svou sodnou formu použitím roztoku NaCl a následně interkalován pomocí kvartérní amonné soli dodecyltrimethylamonium bromid (DTMA). Do takto upraveného vermikulitu byl zaveden monomer vinylacetátu (VAc). V uzavřené nádobě absorboval vzorek páry VAc při pokojové teplotě. Polymerace byla zahájena přidáním malého množství benzoylperoxidu. Bylo ověřeno uspořádání struktury vermikulitu po interkalaci kvartérní amonnou solí a jeho následné in-situ polymeraci polyvinylacetátem (PVAc). Proces výměny kationů je založen na výměně původních anorganických kationů za velké organické kationy udržující iontovou interakci mezi vrstvami silikátu a kationy mezivrstvy. Molekuly polymeru PVAc ve struktuře organo-vermikulitu jsou zakotveny slabými vodíkovými vazbami mezi uhlíkem z alkylových řetězců DTMA a kyslíkem molekuly PVAc [27].

Na obr. 14 jsou grafy RTG analýzy. V grafu a) jsou zdokumentovány difrakční křivky interkalovaného vermikulitu VER/DTMA a v grafu b) difrakční křivky nanokompozitu VER/DTMA/PVAc. Modrá barva křivek znázorňuje experimentální hodnotu a zelená barva simulované hodnoty [27].



Obr. 14: Graf RTG nanokompozitů VER/DTMA/PVAc

Tab. 3: Hodnoty mezivrstevních vzdálenosti [27].

vzorek	mezivrstevní vzdálenost experimentální d_{exp} [nm]	mezivrstevní vzdálenost simulovaná d_{sim} [nm]	průměrná velikost krystalitů L_c [nm]
Na-Vermikulit	1,198	1,200	14,3
VER/DTMA	2,807	2,754	9,1
VER/DTMA/PVAc	3,589	3,689	22,7

V tabulce 3 jsou uvedeny mezivrstevní vzdálenosti a průměrná velikost krystalitů vermikulitů a jeho interkalátů. Vyšší hodnoty průměrné střední velikosti krystalitů a jejich téměř rovnoměrná distribuce ve srovnání s interkalovaným organo-vermikulitem dokumentuje strukturální uspořádání po polymeraci. Střední velikost krystalitů v nanokompozitů se zvýšila přibližně o 10 nm ve srovnání s organo-vermikulitem, zatímco distribuce krystalitů odhalila nehomogenitu materiálu prezentovanou širokou distribuční křivkou. Molekulární modelování poskytlo pohled na idealizovanou strukturu nanokompozitu, která se přibližuje reálné struktuře s nejlepšími výsledky. Simulované a experimentální difrakční vzory odpovídají (korespondují) v obou úhlových polohách a pravidelných sadách (uspořádání) bazální (základní) difrakce. Rozšíření experimentálních profilů difrakce je způsobeno podílem malých krystalitů. Model VER/DTMA vykazuje symetrické uspořádání hosta (DTMA) v hostitelské mezivrstvě (Vermikulit), zatímco vzorek VER/DTMA/PVAc přijímá molekuly hosta ve vrstvách bez zvláštního uspořádání [27].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo:

1. Vypracovat literární studii zaměřenou na:
 - a. kompozity a plniva typu fylosilikátů
 - b. modifikace vermikulitu
2. Modifikovat plnivo vermikulit pomocí různých metod a charakterizovat jej. Pro srovnání připravit obdobným způsobem modifikovaný montmorillonit.
3. Neupravené a interkalované plniva smíchat s polymerní matricí a připravit polymerní kompozit.
4. Změřit, porovnat a vyhodnotit vlastnosti připravených kompozitů.

4 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro přípravu nanokompozitů byly použity následující materiály

- plniva: Vermikulit, Montmorillonit
- polymer: Surlyn 8920

Jako modifikátory plniv byly použity:

- hexacecyltrimetylamonium bromid (HDTMABr)
- maleinanhydrid (MA)

Ostatní látky použité při modifikaci plniv: chlorid sodný, kyselina chlorovodíková, kyselina octová.

4.1 Vermikulit

Charakteristika tohoto plniva je uvedena v literární části viz kapitola 3.2.1.3. Pro přípravu nanoplniva byl použit expandovaný vermikulit typ K-0 od firmy MINKO-Václav Zedník, výrobce Dämmstoff-fabrik Klein (DE).

4.2 Montmorillonit

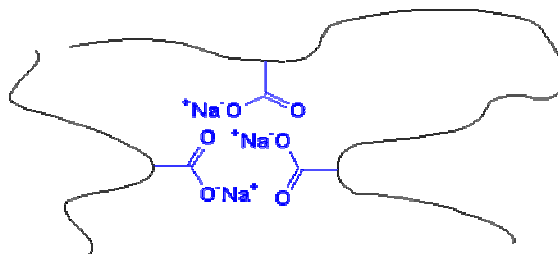
Charakteristika tohoto plniva je uvedena v literární části viz. kapitola 3.2.1.2. V práci byl použit MMT Cloisite Na⁺ (výrobce Southern Clay Products).

Tab. 4: Vlastnosti Cloisitu Na⁺

fyzikální vlastnosti			tepelné vlastnosti	zpracovatelské vlastnosti	další vlastnosti
specifická hustota	ztráty žíháním	velikost částic	teplota deformace při 0,45 Mpa	obsah vlhkosti	RTG difrakce rozteč d ₀₀₁
2,86 g/cm ³	7%	10 % < 2,0μm	96,0 °C	< 2,00%	1,17 nm
		50 % < 6,0μm			
		90 % < 13,0μm			

4.3 Surlyn

Surlyn patří do skupiny ionomerů, které mají karboxylové skupiny částečně neutralizovány soli kovů I. a II. skupiny (MgO, ZnO). Tím, že se do struktury krystalického PE zavedou kovové ionty, které vytvoří mezimolekulární vazby, lze získat transparentní, houževnatý, elastický a málo rozpustný materiál, který si na rozdíl od chemicky zesíťovaných polymerů zachovává termoplasticitu. Na obrázku 15 jsou znázorněny domény iontových skupin, které plní funkci propojení polymerních řetězců, protože jsou velmi polární. Tyto domény jsou velmi pevné a mají za následek, že výsledný polymer má elastický charakter jako zesíťovaný ale zároveň si zachovává opakovanou tepelnou zpracovatelnost.



Obr. 15: Domény iontových skupin v monomeru

Zpracovávají se tedy jako běžné termoplasty vytlačováním, lisováním, vstřikováním a vakuovým tvarováním. Používá se k výrobě lahví (i transparentních), fólií, trubek, vrstvení papíru; lépe se také potiskuje vzhledem ke zvětšené adhezi k jiným materiálům a lze jej i pokovovat.

Surlyn je kopolymer polyetylenu a kyseliny metakrylové. Na světový trh ho přivedla firma Du Pont. Surlyn se vyrábí kopolymerací etylénu a kys. metakrylové za vysokého tlaku podobně jako nízkohustotní PE. Obsah kys. metakrylové je obvykle nízký (pod 15 %). Zavedením několika málo ionizovaných skupin do struktury podél páteře polymeru má obrovský vliv na morfologii a vlastnosti [36,37,38].

Při přípravě nanokompozitu byl použit Surlyn[®] 8920.

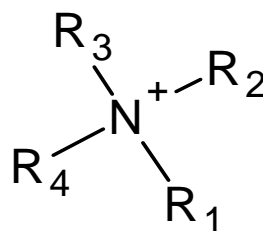
Hustota $0,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, bod tání $88 \text{ }^\circ\text{C}$, bod tuhnutí (freezing) $48 \text{ }^\circ\text{C}$.

Maximální teplota zpracování $285 \text{ }^\circ\text{C}$, obvyklá teplota zpracování od $185 \text{ }^\circ\text{C}$ do $285 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Modifikátory

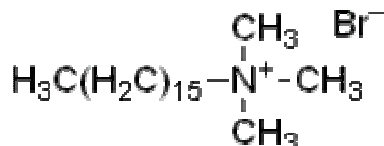
4.4.1 Hexadecyltrimetylamonium bromid

Patří do skupiny kvartérních amoniových solí, které se řadí mezi dusíkaté deriváty uhlovodíku (aminy). Jsou slabě bazické. Vznikají většinou alkylací primárních aminů. Na obrázku 16 je znázornění vazby dalšího uhlovodíkového zbytku na volný el.pár atomu dusíku u kvartérních amoniových solí [32,33].



Obr. 16: Struktura kvartérních amoniových solí

Hexadecyltrimetylamonium bromid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ byl získán od firmy Sigma Aldrich Logistik GmbH, Schnelldorf, Germany.



Obr. 17: Strukturní vzorec HDTMABr

Některé technické údaje o Hexadecyltrimetylamonium bromid od firmy Sigma Aldrich:

Sumární vzorec - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$

$M_r = 364,46 \text{ g.mol}^{-1}$

Bod tání $230 \text{ }^\circ\text{C}$

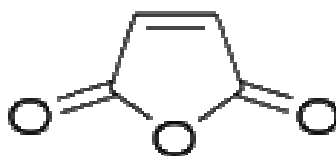
Bod vzplanutí $244 \text{ }^\circ\text{C}$

Vzhled: pevný, bílý prášek plně rozpustný ve vodě

4.4.2 Malein anhydrid

Je organická sloučenina sumárního vzorce $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$. Je anhydridem kyseliny maleinové (cisbutendiové). Jeho molární hmotnost je $98,059 \text{ g.mol}^{-1}$. Tvoří bílé krystalky ostrého zá-

pachu. Teplota tání je 54-55 °C, teplota varu 202 °C, hustota 1,31 g.cm⁻³. Na obrázku 18 je jeho strukturní vzorec [34].



Obr. 18: Strukturní vzorec malein anhydridu

5 MODIFIKACE PLNIVA

5.1 Úprava vermikulitu

Expandovaný vermikulit o velikosti částic až několik mm byl nejdříve rozemlet na částice o velikosti do 40 μm na laboratorním mlýnku typu IKA A-11 (proveden síťový test). Vermikulit obsahuje v mezivrstevnatých prostorech Mg kationty. Aby bylo možno plnivo interkalovat organickými kationty, je třeba tyto Mg kationty vyměnit za kationty Na^+ anebo delaminovat jej kyselinou. Pro tuto úpravu byly použity následující postupy. Úprava plniva mletím byla provedena pro zvýšení rychlosti výměny iontů.

Výměna iontů pomocí NaCl.

První použitá metoda pro modifikaci vermikulitu byla zveřejněna Osmanem [31]. Postup výměny iontů byl následující: 5 g mletého vermikulitu bylo mícháno v 50 ml 4 M roztoku NaCl po dobu 48 hodin při pokojové teplotě. Po uplynutí času byl roztok filtrován destilovanou vodou tak dlouho, až filtrát neobsahoval chloridové ionty. Jejich přítomnost byla zjišťována pomocí AgNO_3 . Celý postup byl opakován ještě jednou pro dosažení vyššího stupně výměny iontů. Výsledný produkt byl sušen při 80 °C ve vakuové sušárně po dobu 12 hodin. Získaný vermikulit byl opět pomlet na velikost částic do 40 μm .

Druhá metoda byla velmi podobná předešlé, ale lišila se koncentrací roztoku NaCl [43]. Tentokrát bylo 5 g mletého vermikulitu mícháno v 50 ml 1 M roztoku NaCl. Následující postup se shodoval s předešlou metodou.

Výměna iontů pomocí HCl.

Tato metoda použitá pro modifikaci vermikulitu pomocí HCl byla zveřejněna Baoleiem a kolektivem [30]. Postup byl následující: 5 g mletého vermikulitu bylo mícháno v 200 ml 1 M roztoku HCl při pokojové teplotě po dobu 6 hodin. Po této době byl roztok filtrován destilovanou vodou do neutrální reakce (pH 7). Výsledný produkt byl sušen 12 hodin při 80 °C. Opět proběhla úprava velikosti částic výsledného produktu pomletím na velikost 40 μm .

Všechny tři vzorky a neupravený vermikulit byly kontrolovány RTG difrakcí, aby se zjistilo, kde došlo k větší výměně Mg iontů za Na ionty viz. kapitola 5.2.1.

Jelikož montmorillonit použitý v práci už v mezivrství obsahoval Na iont, nebyla pro něj použita modifikace roztokem NaCl. Avšak byl stejně upraven pomocí kyseliny chlorovodíkové. Z výsledků rentgenové difrakce (kap.5.2.1) bylo stanoveno, že pro modifikaci vermikulitu pomocí organického iontu budou vybrány následující postupy:

1. 60 g vermikulitu bylo rozmícháno v 4 M roztoku NaCl po dobu 48 hodin, následovala filtrace a důkladné propláchnutí destilovanou vodou. Následovalo opět míchání v 1 M roztoku NaCl, po dobu dalších 48 hodin, z důvodu odstranění co největšího množství Mg iontů. Následovala konečná filtrace a promytí pevného podílu do nepřítomnosti chloridových iontů (důkaz pomocí AgNO_3). Produkt byl vysušen ve vakuové sušárně při 70 °C po dobu 24 hodin. Následovalo pomletí a prosetí na velikost částic pod 40 μm . Pro takto upravený vermikulit bylo následně použito jako modifikační činidlo HDTMA Br.
2. další postup byl následující: 25 g vermikulitu bylo mícháno v 300 ml 1 M HCl po dobu 6 hodin. Následovala filtrace a proplachování do $\text{pH} = 7$. Pevný produkt byl vysušen při 80 °C po dobu 12 hodin. Takto upravený vermikulit byl následně modifikován anhydridem kyseliny maleinové.

5.2 Modifikace plniva pomocí organických sloučenin.

Modifikace vermikulitu a montmorillonitu pomocí amoniové soli (HDTMABr).

Pro přípravu organické formy plniva pomocí amoniové soli jako modifikátoru byly opět nejprve testovány dvě metody. Při obou metodách bylo použito stejné množství modifikátoru. Metody se lišily pouze v době míchání při interkalaci [27,31].

Předem upravený vermikulit a montmorillonit výměnou iontů v přítomnosti NaCl v množství 5 g byly míchány v roztoku amoniové soli hexadecyltrimetylamonium bromidu o koncentraci 0,25 mol/dm³. Roztok byl míchán ve vodní lázni temperované na 70 °C. Doba míchání byla u jednoho vzorku 2 hodiny a u druhého 6 hodin. Po ukončení míchání a zahřívání byly vzorky odstředěny po dobu 5 min při 3000 ot/min. Následně byly pevné podíly vzorků filtrovány a promývány destilovanou vodou pro odstranění bromidových iontů (důkaz AgNO_3). Následovalo sušení vzorků ve vakuové sušárně při 65 °C po dobu 24 hodin.

Takto byly připraveny 4 vzorky plniva označené jako:

OVMT-2, což je vermikulit modifikovaný HDTMA po dobu 2 hodin,

OVMT-6, což je vermikulit modifikovaný HDTMA po dobu 6 hodin,

OMMT-2, což je montmorillonit modifikovaný HDTMA po dobu 2 hodin

OMMT-6, což je montmorillonit modifikovaný HDTMA po dobu 6 hodin

Modifikace vermikulitu a montmorillonitu pomocí malein anhydridu [30].

Předem upravený vermikulit a montmorillonit pomocí HCl byl v množství 18 g smíchán s 18 g malein anhydridu a 36 ml kyseliny octové. Vzniklá suspenze byla míchána 12 hodin při pokojové teplotě. Následně byl roztok odstředěn, zfiltrován a promýván. Výsledný pevný podíl modifikovaného vermikulitu a montmorillonitu byl sušen při teplotě 70 °C ve vakuové sušárně po dobu 24 hodin a označen jako MaVMT pro vermikulit a MaMMT pro montmorillonit.

Všechny získané vzorky byly upraveny mletím na velikost částic 40 µm. Vzorky byly podrobeny rentgenografii a infračervené spektroskopii viz. kapitola 5.2.1 a 5.2.2.

5.2.1 Rentgenografie (RTG)

Nejdůležitějšími aplikacemi práškové difrakční metody je kvalitativní a kvantitativní analýza. Veličinami využívanými pro analýzu jsou polohy difrakčních linií, které jsou charakterizované mezivrstevními vzdálenostmi a intenzity těchto linií. Principy analytického využití:

- a) každá krystalická látka (fáze) má svůj charakteristický práškový rentgenogram
- b) ve směsi difraktuje každá fáze samostatně, takže výsledný rentgenogram je superpozicí rentgenogramů jednotlivých fází
- c) intenzita difrakčních linií každé z fází je úměrná množství fáze ve směsi.

Rentgenová prášková difrakce je nejrozšířenější metodou, která slouží k identifikaci a charakterizaci jílových minerálů. Pomocí této metody lze posoudit stupeň interkalace a exfoliace pomocí změření mezivrstevní vzdálenosti d_{001} [41].

K výpočtu se používá Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2)$$

λ – vlnová délka použitého záření

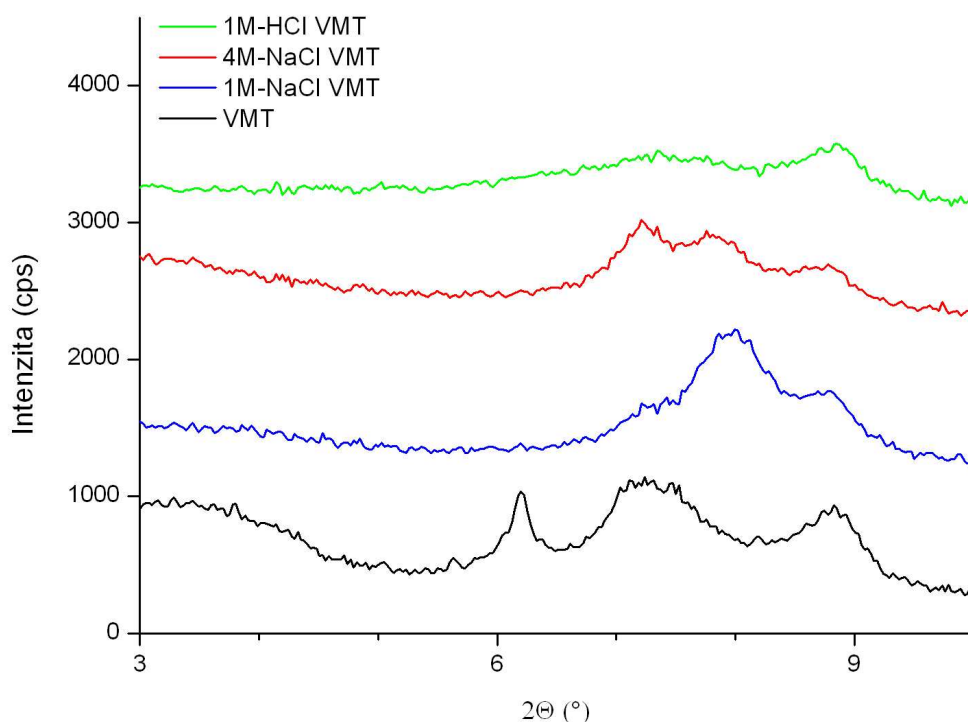
θ – úhel dopadu

d – vzdálenost krystalových rovin

n – celé číslo (1, 2, 3, 4...)

Měření proběhlo na přístroji PANalytical X'Pert PRO s polovodičovým detektorem. Podmínky měření: záření bylo Cu K (alfa) o průměrné vlnové délce 0,154 nm. Generátor měl napětí 40 kV a proud 30 mA. Rozlišení je 0,0263° a rozsah měření od 3 do 10 2 θ .

Výsledky a diskuze:

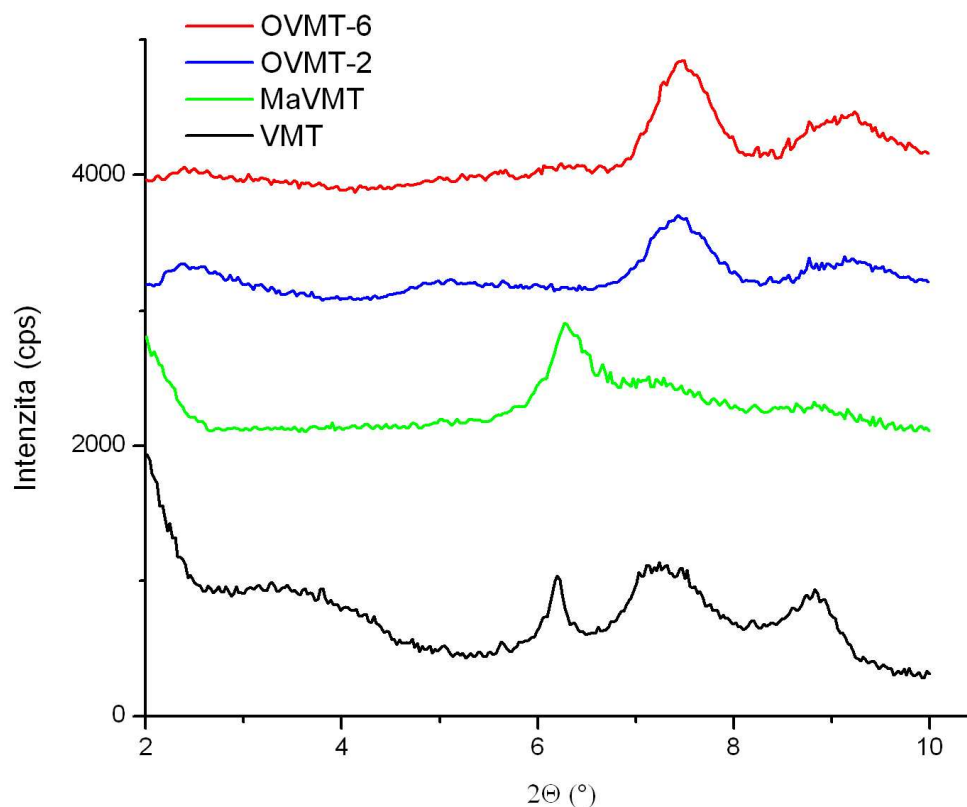


Graf 1: RTG upraveného a neupraveného vermikulitu

Tab. 5: Mezivrstevní vzdálenosti d_{001} vermikulitu

vzorek	VMT	1M-NaCl VMT	4M-NaCl VMT	1M-HCl VMT
d_1 [nm]	1,96	1,10	1,22	1,22
d_2 [nm]	1,41	0,98	1,14	1,01
d_3 [nm]	1,26		1,01	
d_4 [nm]	1,18			
d_5 [nm]	0,98			

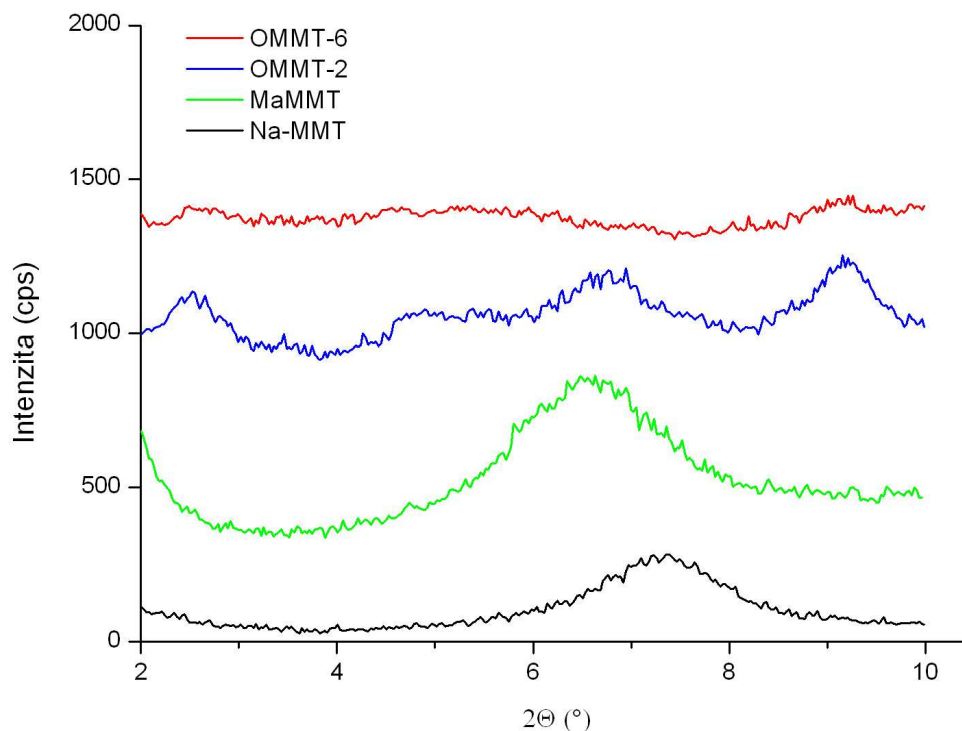
Na grafu 1 vidíme rentgenové spektra čistého vermikulitu, vermikulitu upraveného NaCl a upraveného HCl. Vidíme, že neupravený vermikulit má širokou distribuci mezivrstevné vzdálenosti. Vyskytují se zde částice se vzdáleností d_{001} do 1,00 nm (úhel $4,5^\circ$), a se vzdálenostmi pro tři výrazné píky v oblastech $6,25^\circ$, $7-7,5^\circ$ a 9° 2 theta. Plnivo, modifikované 1 M NaCl má částice o mezivrstevné vzdálenosti 1,22 nm, v oblasti kolem 8° 2theta, ale ještě je zde velký podíl se vzdáleností do 0,98 nm (9°). Při použití 4M roztoku NaCl vidíme, že došlo k poklesu intenzity, velikosti píku, ale jsou zde výrazné 3 píky, v oblasti $7,25^\circ$, $7,75^\circ$ a $8,75^\circ$. Dále zde můžeme vidět nárůst intenzity v oblasti malých úhlů. To by mohlo znamenat výskyt částic s mezivrstevnou vzdáleností v oblasti nízkých úhlů. Při použití kyseliny chlorovodíkové, jako delaminačního činidla, velikost píku v oblasti $7,25^\circ$ a $8,75^\circ$ poklesla nejvíce. Navíc, zde nejde vidět žádný výrazný pík, z čehož můžeme usoudit, že došlo k celkem významné delaminaci vermikulitu. Velikost mezivrstevné vzdálenosti vypočítaná pomocí Braggovy rovnice pro dané píky je uvedena v tabulce 5. Při srovnání výsledků s použitými články [9,31] vidíme, že nedošlo k úplné výměně Mg iontů za Na ionty. Důvodem může být jiný typ použitého vermikulitu, který může obsahovat více nečistot a různých iontů v mezivrstvích.



Graf 2: RTG vermikulitu a jeho organických modifikací

Tab. 6: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností modifikovaného VMT

vzorek	VMT	OVMT-2	OVMT-6	MaVMT
d_1 [nm]	1,96	1,60	1,19	1,42
d_2 [nm]	1,42	1,19	0,95	1,22
d_3 [nm]	1,26	0,95		0,99
d_4 [nm]	1,19			
d_5 [nm]	0,98			



Graf 3: RTG montmorillonitu a jeho organických modifikací

Tab. 7: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností modifikovaného MMT

vzorek	Na-MMT	OMMT-2	OMMT-6	MaMMT
d ₁ [nm]	1,21	1,80	1,77	1,38
d ₂ [nm]		1,28	0,95	
d ₃ [nm]		0,96		

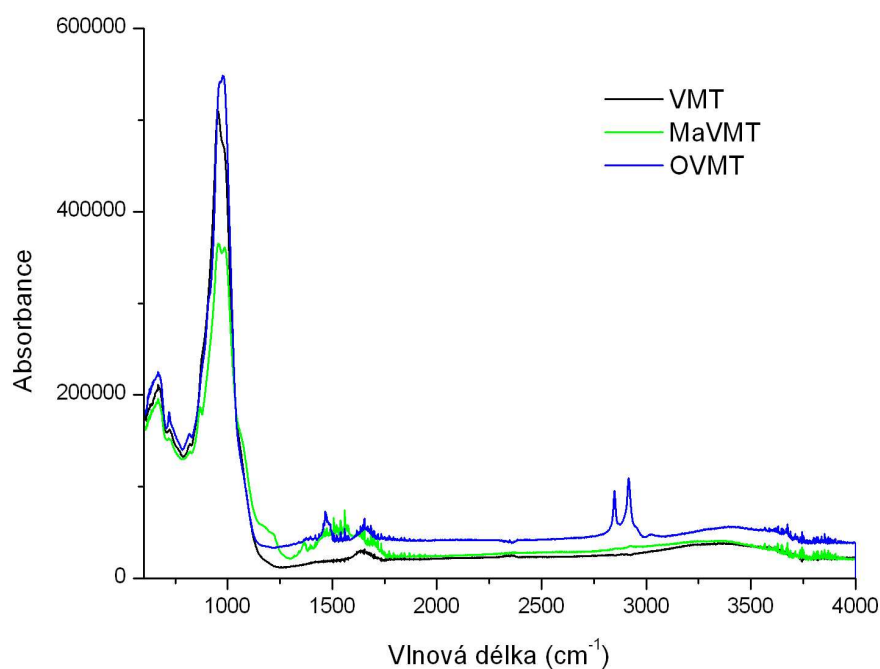
Na grafu 2 vidíme křivky modifikovaného vermikulitu porovnaného s nemodifikovaným. Vermikulit modifikovaný malein anhydridem má pík posunut k nižším úhlům, přibližně 6,25° což odpovídá vzdálenosti vrstev 1,42 nm. Můžeme zde vidět i náznak píků při vyšších úhlech. Modifikací pomocí HDTMA jsme pro oba typy plniva získali podobné křivky, lišící se pouze intenzitou. Nejvyšší pík je ve vzdálenosti 7,5°, což dopovídá vzdálenosti 1,19 nm. Více podrobností o mezivrstevné vzdálenosti je uvedeno v tabulce 6. Na grafu 3 jsou křivky modifikovaného montmorillonitu. Čistý typ MMT má mezivrstevnou vzdálenost 1,2 nm. Při použití malein anhydridu pro modifikaci se tato vzdálenost zvýší na 1,38 nm. Modifikací pomocí HDTMABr se mezivrstevná vzdálenost pro 6 hodin upravovaný vzorek zvýšila na 1,76 nm. Ale zároveň zde můžeme vidět i pík v oblasti 9,25°. Pro vzorek

upravovaný po 2 hodiny jsou zde 3 výrazné píky ve vzdálenosti 1,8 nm, 1,28 nm a 0,96 nm. Další informace jsou uvedeny v tabulce 7.

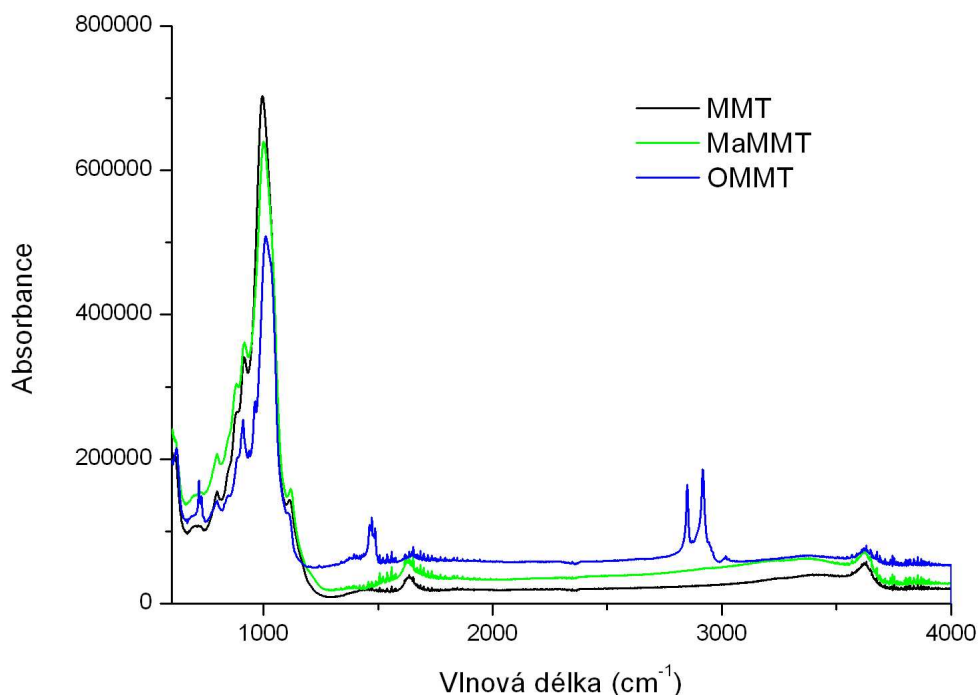
5.2.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie patří mezi analytické techniky, jejíž pomocí se identifikují a charakterizují organické sloučeniny. Využívá se i pro stanovení anorganických látek. Podstatou této techniky je měření absorpce infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Analytickým výstupem bývá infračervené spektrum, které graficky zobrazuje funkční závislost energie, vyjádřenou většinou v procentech transmise nebo jednotkách absorpance [39].

Pro měření infračervených spekter byl použit spektrometr firmy Nicolet - AVATAR 320, počet skenů 32.



Graf 4: Porovnání FTIR spekter neupraveného a modifikovaného VMT



Graf 5: Porovnání FTIR spekter neupraveného a modifikovaného MMT

V grafech 4 a 5 jsou na spektrech neupravených plniv vermikulitu a montmorillonitu zaznamenány výrazné píky, představující vazby Si-O a OH ve vzdálenosti 1000 cm⁻¹. Obě plniva, montmorillonit i vermikulit, mají obdobné chemické složení, proto i jejich spektra jsou velmi podobná. Vermikulit modifikovaný malein anhydridem má zřetelný rozdíl ve změně velikosti hlavního píku, což může značit rozrušení původní struktury pomocí modifikace. Pro MMT je změna píku u stejně upraveného plniva naopak nepatrná, což může značit horší začlenění modifikátoru do struktury. Naopak při použití modifikátoru HDTMA lze pozorovat větší zmenšení píku u montmorillonitu, což může značit výraznější rozrušení jeho struktury. U vermikulitu podobnou změnu struktury vidět nemůžeme. Výsledky korelují s výsledky rentgenové difrakce. U vzorků upravených HDTMA je zřetelný nárůst nového píku v oblasti vlnové délky 2 900 nm, který dokládá přítomnost modifikátoru.

Pro přípravu plniv pro následné zamíchání plniva do polymerní matrice byly pomocí těchto zkoušek vybrány plniva modifikovaná HDTMA s delší dobrou míchání (6 hod., označení OVMT a OMMT) a plniva modifikovaná MA.

6 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ

Plniva připravená pomocí postupu v kapitole 5.2 byla zamíchána do polymerní matrice Surlyn[®] 8920 na přístroji Brabender plasticorder v míchací komůrce o obsahu 50 cm³. Podmínky míchání byly následující: rychlost 30 ot/min, teplota 200 °C. Doba míchání plniva s polymerní matricí byla 10 min.

Plnivo bylo s polymerem smícháno ve dvou koncentracích 5 % a 7,5 % hm.. Pro srovnání vlastností modifikovaných plniv byly připraveny i vzorky s nemodifikovanými, přírodními plnivy vermikulitu a montmorillonitu.

Ze vzniklých kompozitů byly lisováním připraveny vzorky pro stanovení mechanických vlastností. Byly vylisovány desky o tloušťce 2 mm při teplotě 200 °C.

Složení a označení připravených vzorků je uvedeno v tabulce 8 a 9.

Tab. 8: Vzorky kompozitů s plnivem VMT

označení vzorku	složení vzorků
SVMT5	Surlyn + 5 % VMT
SVMT7,5	Surlyn + 7,5 % VMT
SMaVMT5	Surlyn + 5 % MaVMT
SMaVMT7,5	Surlyn + 7,5 % MaVMT
SOVMT5	Surlyn + 5 % OVMT
SOVMT7,5	Surlyn + 7,5 % OVMT

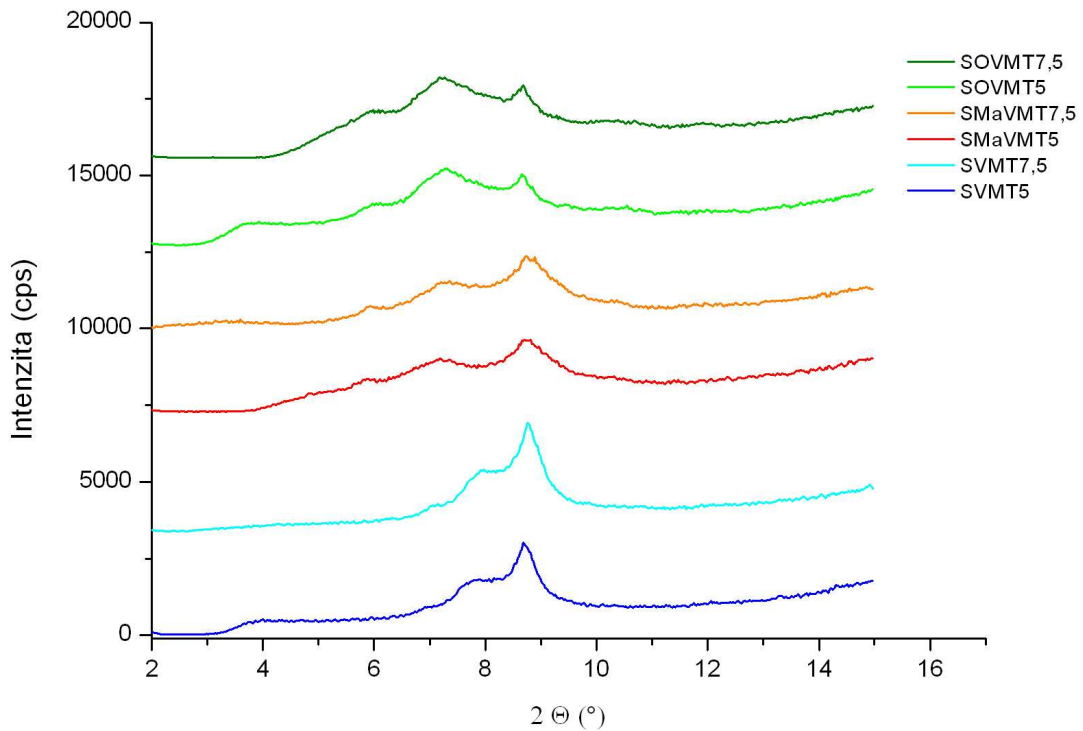
Tab. 9: Vzorky kompozitů s plnivem MMT

označení vzorku	složení vzorků
SMMT5	Surlyn + 5 % MMT
SMMT7,5	Surlyn + 7,5 % MMT
SMaMMT5	Surlyn + 5 % MaMMT
SMaMMT7,5	Surlyn + 7,5 % MaMMT
SOMMT5	Surlyn + 5 % OMMT
SOMMT7,5	Surlyn + 7,5 % OMMT

Vzorky kompozitů byly podrobeny RTG, tahovým zkouškám a měření tvrdosti.

6.1 Zkoumání dispergace plniva v matrici pomocí RTG

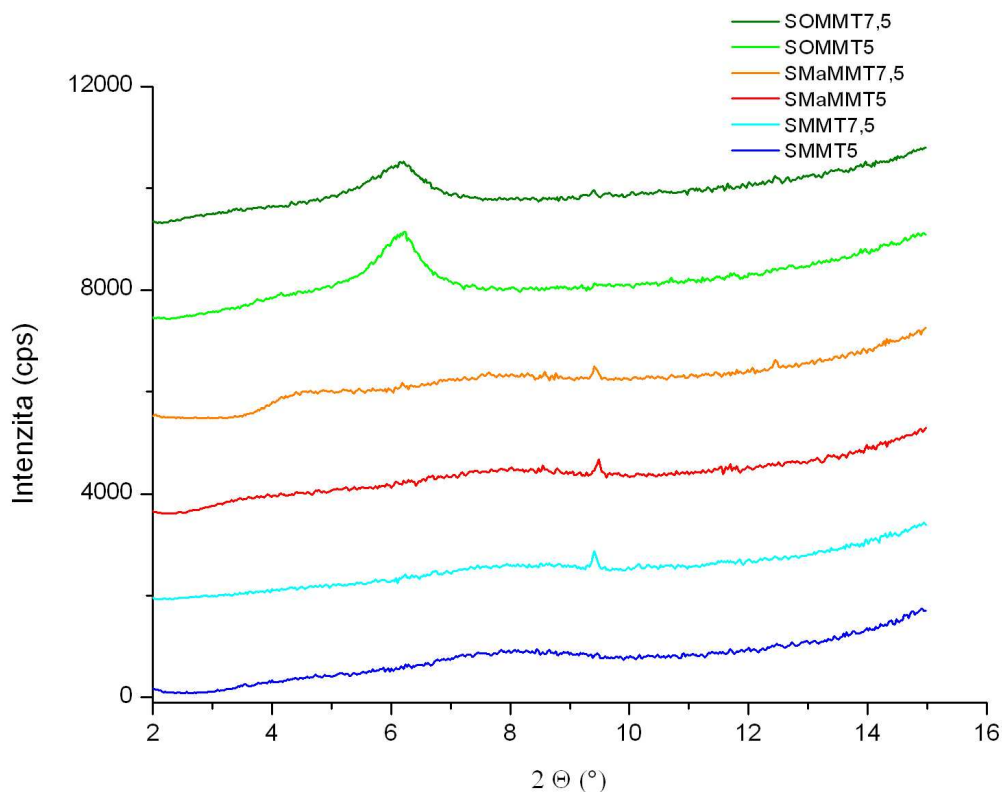
Měření proběhlo na přístroji PANalytical X'Pert PRO s polovodičovým detektorem. Podmínky měření: záření bylo Cu K (alfa) o průměrné vlnové délce 0,154 nm. Generátor měl napětí 40 kV a proud 30 mA. Rozlišení je 0,0263° a rozsah měření od 3 do 15 2 Θ .



Graf 6: RTG kompozitů s vermikulitem

Tab.10: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností kompozitů s VMT

vzorek	SVMT5	SVMT7,5	SMaVMT5	SMaVMT7,5	SOVMT5	SOVMT7,5
d1	2,21	1,10	1,52	1,47	2,39	1,47
d2	1,13	1,02	1,23	1,19	1,47	1,23
d3	1,03		1,03	1,03	1,21	1,03
d4					1,03	0,87
d5					0,84	



Graf 7: RTG kompozitů s montmorillonitem

Tab.11: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností kompozitů s MMT

vzorek	SMMT5	SMMT7,5	SMaMMT5	SMaMMT7,5	SOMMT5	SOMMT7,5
d1	1,10	1,04	1,10	1,10	1,42	1,42
d2	0,98	0,98	0,93	0,93		
d5						

Diskuze výsledků:

Na grafech 6, 7 vidíme křivky kompozitů s upravenými a neupravenými plnivými, vermikulitem a montmorillonitem. Kompozity s vermikulitem vykazují výraznější píky než kompozity s montmorillonitem. Při srovnávání křivek kompozitů se stejným typem plniva ale s jeho různým obsahem (5 %, 7,5 %) je vidět, že křivky jsou prakticky totožné, proto množství plniva nemá výraznější vliv na jeho dispergaci v matici kompozitu.

Nejvýraznější píky mají vzorky s neupraveným vermikulitem v oblasti kolem $8,7^\circ$ 2θ , což odpovídá mezivrstevní vzdálenosti 1 nm. U vzorků s vermikulitem upraveným malein anhydridem je vidět snížení intenzity píků a jejich posunutí k nižším úhlům. Vzorky s ver-

mikulitem modifikovaným HDTMA lze pozorovat největší posunutí píků k nižším úhlům (7°), které odpovídají mezivrstevné vzdálenosti kolem 1,5 nm. U těchto kompozitů bylo dosaženo nejlepší dispergace plniva v matrici Surlynu. Další výsledky mezivrstevních vzdáleností jsou uvedeny v tabulce 10.

Z grafu 7 a tabulky 11, kde jsou zaznamenány RTG křivky a mezivrstevní vzdálenosti vzorků s montmorillonitem je vidět, že píky nejsou tak výrazné a jsou v podobné vzdálenosti jako u vermikulitu. Výrazný pík ve vzdálenosti 9° u vzorků SMMT7, SMaMMT5 a SMaMMT7,5 je pravděpodobně chyba měření. Výraznější píky a jejich posunutí k nižším úhlům lze pozorovat u vzorků s montmorillonitem upraveným HDTMA, kde se mezivrstevná vzdálenost dostává na hodnotu 1,42 nm.

U obou druhů plniva (VMT, MMT) je dosaženo nejlepší dispergace plniva v kompozitu u plniva modifikovaného kvartérní amonnou solí (HDTMABr).

6.2 Stanovení tahových vlastností

Tahová zkouška je jedna z nejdůležitějších zkoušek mechanických vlastností, protože namáhání tahem se v praxi vyskytuje nejčastěji a protože se z tahové zkoušky získávají důležité fyzikální konstanty materiálů (pevnost v tahu, tažnost, modul pružnosti, prodloužení aj.). Při zkoušce tahem je materiál deformován jednosměrným tahem, až dojde k jeho porušení nebo až měřené parametry dosáhnou zvolených hodnot. Pevnost v tahu bývá vyjadřována silou, vztaženou na jednotkový (původní) průřez - tedy napětím potřebným k přetržení hmoty.

Bylo připraveno 8 zkušebních tělísek typu 5A pro každý vzorek kompozitu.

Měření proběhlo na přístroji Instron 8871 podle normy ČSN EN ISO 527-2. Rychlost posuvu čelistí byla 1 mm/min pro změření modulu, a následně se zvýšila na 50 mm/min. Softwarem zkušebního stroje byly vyhodnoceny modul v tahu a napětí při přetržení. Napětí při přetržení je hodnota braná při 400 % prodloužení, jelikož to je maximální pracovní rozsah stroje a prodloužení vzorků bylo větší.

Výsledky:

Tab.12: Naměřené hodnoty napětí v tahu kompozitů

obsah plniva 5 %	napětí [MPa]	ΔS	obsah plniva 7,5 %	napětí [MPa]	ΔS
surlyn	27,1	0,2	surlyn	27,1	0,3
SVMT5	26,9	0,4	SVMT7,5	26,6	0,0
SMMT5	26,5	0,5	SMMT7,5	24,9	0,8
SMaVMT5	23,8	0,3	SMaVMT7,5	22,8	0,5
SMaMMT5	25,0	0,6	SMaMMT7,5	26,0	0,4
SOVMT5	24,0	0,6	SOVMT7,5	22,5	0,8
SOMMT5	20,9	0,5	SOMMT7,5	18,7	0,3

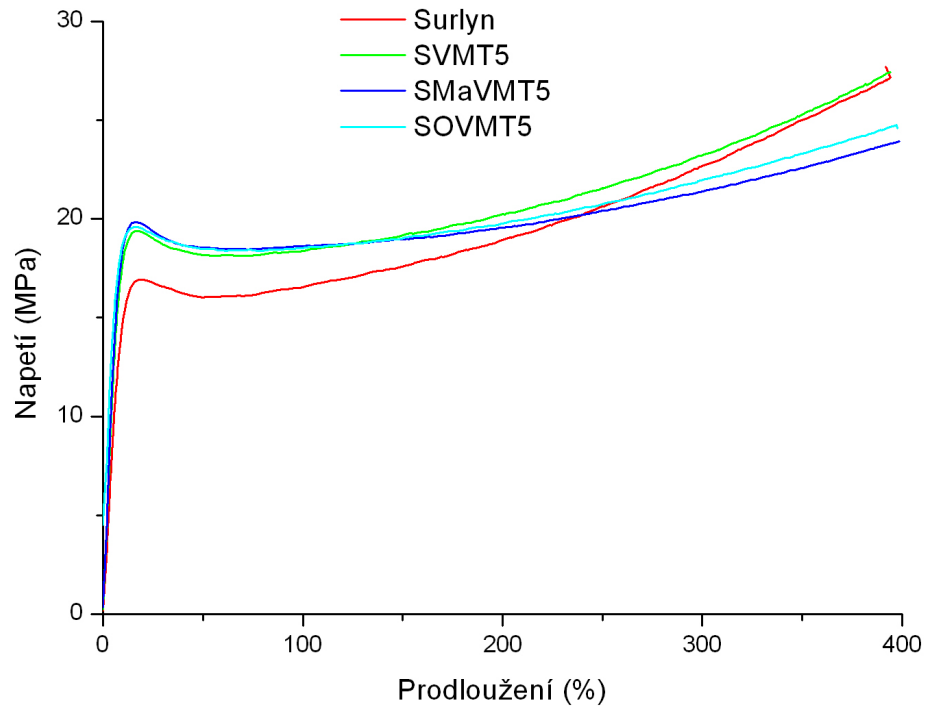
 ΔS - směrodatná odchylka

Tab.13: Naměřené hodnoty E-modulu kompozitů

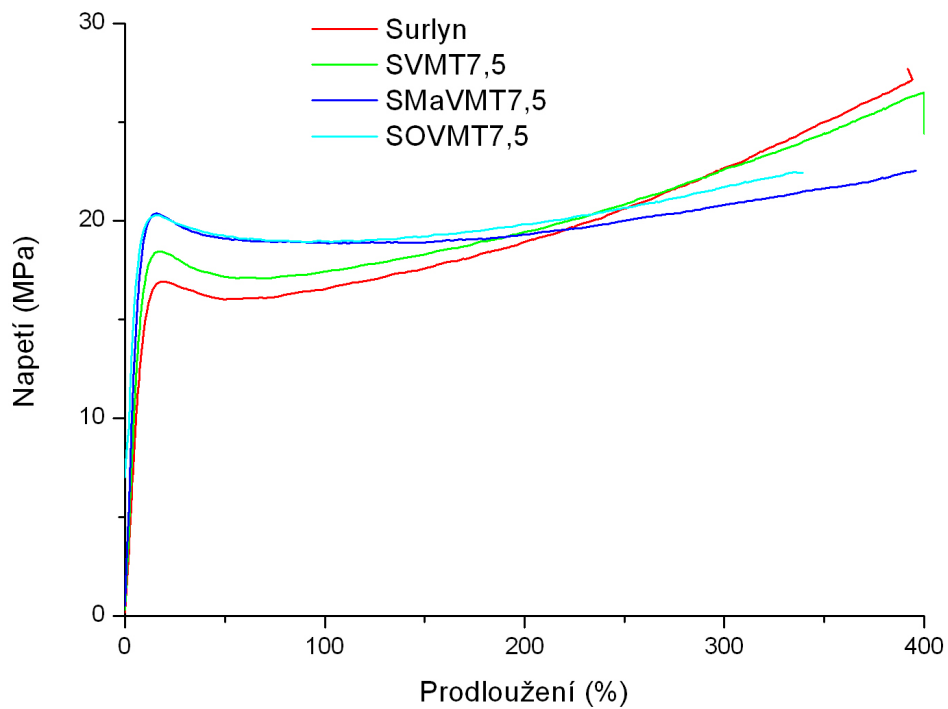
obsah plniva 5 %	E-modul [MPa]	ΔS	obsah plniva 7,5 %	E-modul [MPa]	ΔS
surlyn	144	4,2	surlyn	144,0	4,3
SVMT5	195	5,1	SVMT7,5	202,4	8,8
SMMT5	182	3,9	SMMT7,5	187,7	5,3
SMaVMT5	227	4,8	SMaVMT7,5	257,9	13,3
SMaMMT5	1667	2,1	SMaMMT7,5	158,6	3,7
SOVMT5	222	7,1	SOVMT7,5	268,6	10,5
SOMMT5	147	4,1	SOMMT7,5	147,6	6,6

 ΔS - směrodatná odchylka

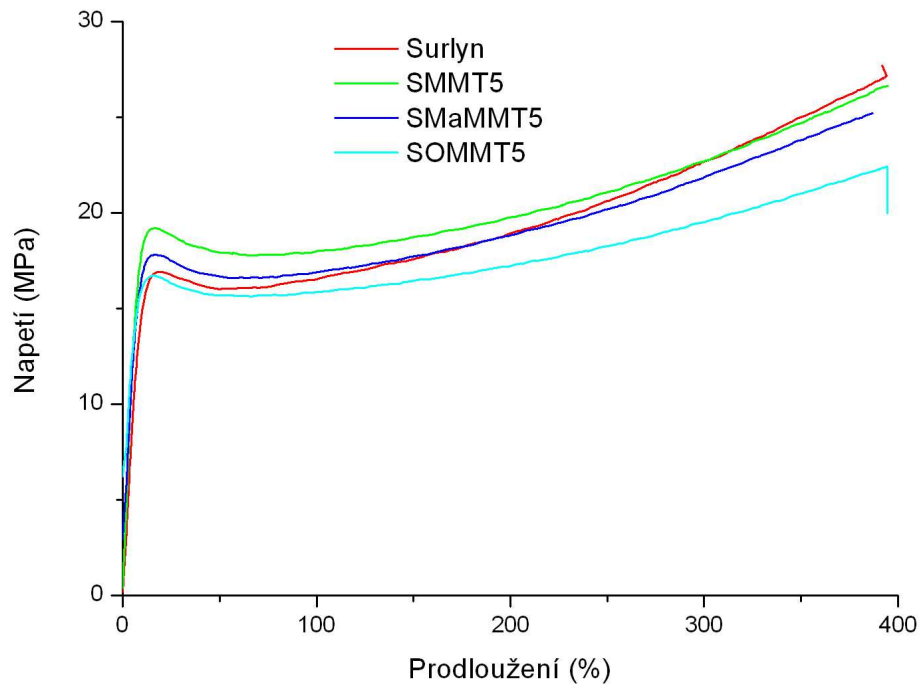
E-modul - modul pružnosti v tahu



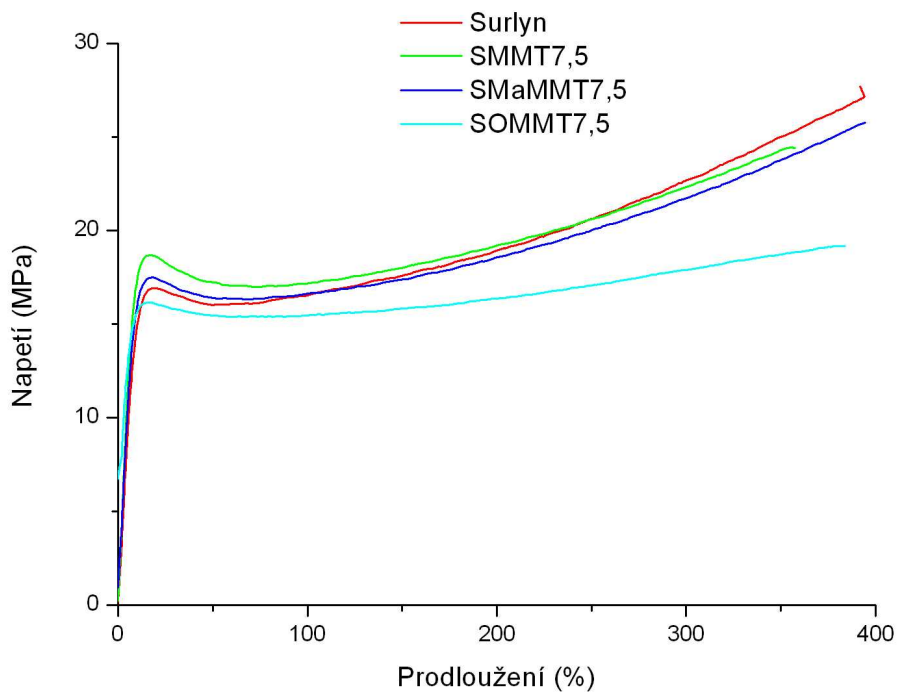
Graf 8: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 5 % obsahem neupraveného a modifikovaného VMT



Graf 9: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 7,5 % obsahem neupraveného a modifikovaného VMT



Graf 10: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 5 % obsahem neupraveného a modifikovaného MMT

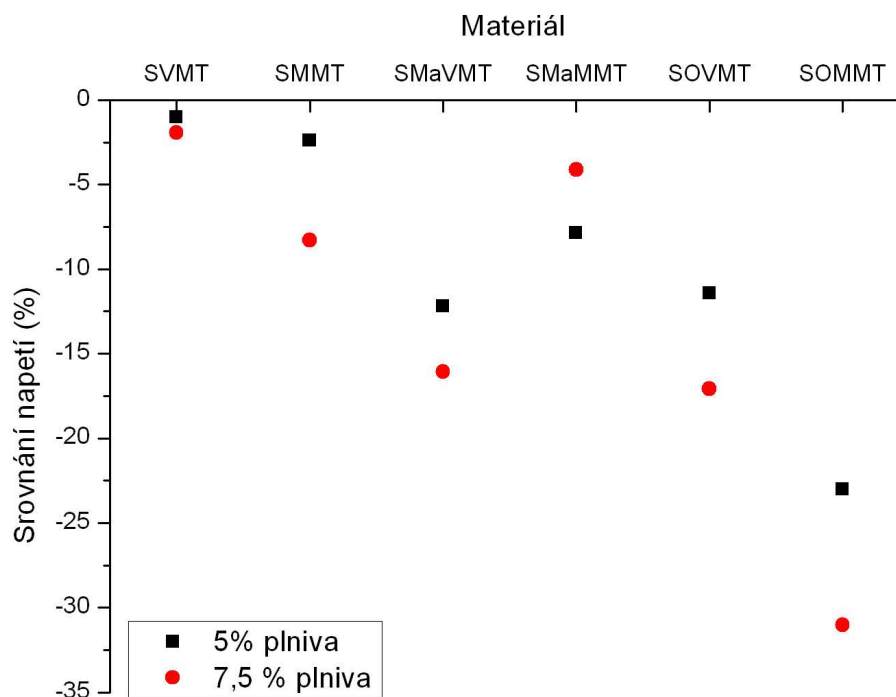


Graf 11: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 7,5 % obsahem neupraveného a modifikovaného MMT

Diskuze výsledků:

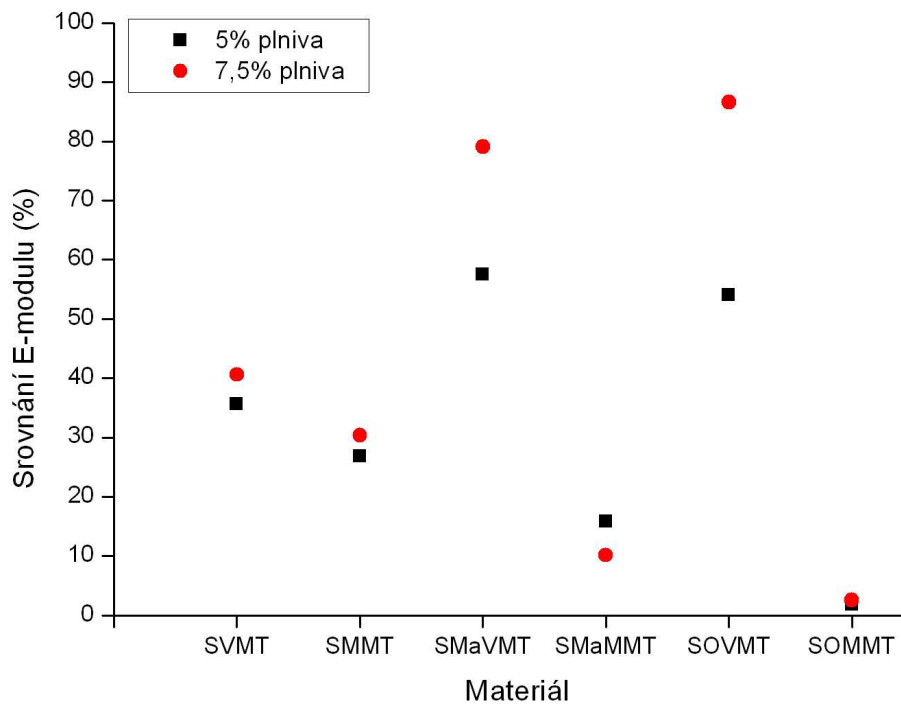
Tahovou zkouškou se zjišťoval modul v tahu a napětí působící na materiál při 400 % prodloužení. Průběh tahové zkoušky pro kompozity je znázorněn na grafech 8, 9, 10, 11. V tabulkách 12 a 13 jsou uvedeny hodnoty pro napětí (Tab. 12) a hodnoty modulu v tahu (Tab. 13) pro materiály plněny 5 a 7,5 hm.% plniva.

Pro čistou matici Surlyn 8920 je hodnota napětí v tahu 27,1 MPa. Po přidavku plniva se ve všech případech hodnota napětí sníží. Neupravovaný vermikulit i montmorillonit způsobí nepatrný pokles napětí při 5 % plnění do 3 %. Montmorillonit s vyšším obsahem sníží napětí o téměř 9 %. Směsi s plnivem modifikovanými malein anhydridem mají hodnotu napětí nižší až o 16 %. Výraznější pokles je pro takto upravený vermikulit, kde dochází k 16 % poklesu při vyšším plnění. MaMMT sníží napětí více při 5% plnění a to o 8 %. Nejvýraznější pokles napětí mají vzorky polymeru s plnivem modifikovanými pomocí HDTMA. Zde v porovnání s MA modifikovanými vzorky je výraznější pokles napětí pro montmorillonitem plněné kompozity. Zde dochází k poklesu napětí až o 30 % při 7,5 % plnění. U organicky modifikovaného vermikulitu je při vyšším plnění pokles 17 %. Srovnání napětí s neplněným polymerem je znázorněno na grafu 12.



Graf 12: Srovnání napětí v tahu pro Surlyn a kompozity

Tabulka 13 ukazuje naměřené hodnoty modulu pružnosti v tahu. Hodnota modulu pro neplněný materiál je 144 MPa. Vidíme, že u všech plněných materiálů došlo ke zvýšení modulu. Neupravené plniva zvýšily modul až o 40 % v případě vermikulitu v koncentraci 7,5 hm.%. V případě montmorillonitu to bylo o 30 %. Plniva modifikované MA výrazně zvýšily modul v případě upraveného vermikulitu. Zde je pro 7,5 hm.% plniva ve směsi vzrůst modulu o 80 %. V porovnání s podobně modifikovaným MMT, který hodnotu modulu zvýšil jen o 16, respektive 10 % pro vyšší plnění, je to výrazný nárůst. Podobný vývoj vidíme u plniv modifikovaných HDTMA. Zde opět pro plnivo vermikulit vzroste modul o 54, resp. až téměř 90 % a v případě montmorillonitu je hodnota modulu jen o několik procent vyšší než samotné matrice. Přesnější porovnání lze vidět v grafu 13.



Graf 13: Srovnání E-modulu pro Surlyn a kompozity

6.3 Stanovení tvrdosti

Podstatou zkoušek tvrdosti je vlačování tvrdých hrotů daných tvarů do povrchu zkušební-
ho vzorku za předem stanovených podmínek. Principem je určení vztahu mezi silou, která
vtačuje hrot a plochou otisku, která vznikne jeho vlačováním. Tvrdost je vyjádřením tu-
hosti plastů. Vzhledem k viskoelastickému chování polymerů se měří rovnovážná hloubka
vniknutí hrotu při určité síle vlačování.

Pro měření tvrdosti byl použit tvrdoměr Shore typu D. Hrot tvaru kužele. Norma ČSN EN
ISO 868. Hodnota tvrdosti se zaznamenává za 15 s po přiložení hrotu. Bylo provedeno 5
měření u každého vzorku připravených kompozitů.

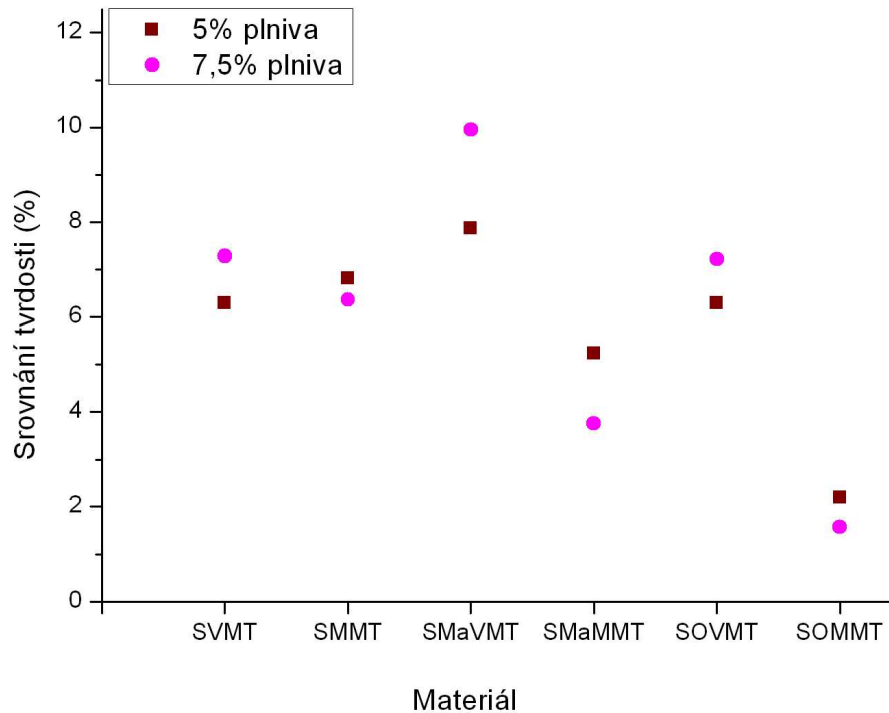
Výsledky:

Tab.14: Naměřené průměrné hodnoty tvrdosti kompozitů

obsah plniva 5 %	Ø	ΔS	obsah plniva 7,5 %	Ø	ΔS
surlyn	58,5	0,4	surlyn	58,5	0,4
SVMT5	62,2	0,1	SVMT7,5	62,7	0,7
SMMT5	62,5	0,2	SMMT7,5	62,2	0,2
SMaVMT5	63,1	0,2	SMaVMT7,5	64,3	0,1
SMaMMT5	61,5	0,2	SMaMMT7,5	60,7	0,3
SOVMT5	62,2	0,4	SOVMT7,5	62,7	0,2
SOMMT5	59,8	0,1	SOMMT7,5	59,4	0,1

Ø - průměrná tvrdost

ΔS - směrodatná odchylka



Graf 14: Srovnání tvrdosti Surlynu a kompozitů

Diskuze výsledků:

Pro čistý materiál Surlyn 8920 byla naměřena tvrdost 58,5 Shore D. Tvrdost se po přidavku plniva zvýšila pro všechny plněné vzorky. Pokud porovnáme výsledky tvrdosti s výsledky modulu v tahu, můžeme vidět korelaci u stejného typu plniva. U materiálu plněného neupravenými plnivem, vermikulit i montmorillonit, došlo k nárůstu tvrdosti o 6–7 %. Modifikací MA a smícháním plniva s polymerem, tvrdost pro vzorek s vermikulitem vzrostla až o 10 %, zatímco pro montmorillonit je zvýšení tvrdosti jenom do 5 %. Podobně je tomu i u organicky modifikovaných plniv. U vermikulitu můžeme vidět zvýšení tvrdosti až 7 %, zatímco při použití MMT je nárůst jenom o 2 %. Při porovnávání vlivu obsahu plniva na zvýšení tvrdosti bylo naměřeno největšího rozdílu u Surlynu s vermikulitem upraveným malein anhydridem a stejně modifikovaným montmorillonitem. U ostatních kompozitů nebyl rozdíl tvrdosti u 5 % a 7,5 % obsahu plniva tak výrazný.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit nanokompozity s plnivem vermikulit a vyhodnotit jejich vlastnosti. Jako matrice byl použit Surlyn 8920, který patří mezi ionomery. Vermikulit patří mezi anorganická plniva s vrstevnatou strukturou, u kterých je možno dosáhnout změny jejich struktury a tím k zlepšení mezifázového spojení s matricí. Jako první úprava plniva proběhla iontová výměna původních kationů v mezivrstvích za Na^+ ionty. Další modifikační úpravou bylo rozrušení vrstevnaté struktury pomocí organických látek malein anhydridu a hexadecyltrimetylamonium bromidem. Pro srovnávání všech výsledků byl stejným způsobem upraven i montmorillonit, který patří rovněž mezi jílové minerály.

Rentgenovou difrakční analýzou a infračervenou spektroskopií byly hodnoceny postupně jednotlivé postupy úprav plniva a dosažení stupně exfoliace. U vermikulitu bylo nejlepšího výsledku dosaženo při úpravě plniva pomocí malein anhydridu, kdy bylo dosaženo mezivrstevní vzdálenosti 1,42 nm. U montmorillonitu došlo k největšímu rozrušení struktury při použití HDTMA, kde byla zaznamenána mezivrstevná vzdálenost 1,8 nm. Nanokompozity byly připraveny mícháním v tavenině polymerů. Byly připraveny směsi o dvou koncentracích plniva (5 a 7,5 hm.%). Začlenění jednotlivých typů plniva bylo hodnoceno opět pomocí RTG. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorků připravených s plnivem, které bylo modifikováno HDTMA.

Dále byly provedeny tahové zkoušky u připravených kompozitů. Při porovnávání změny napětí v tahu byl u všech vzorků zaznamenán pokles napětí ve srovnání s čistou matricí Surlynu. Největšího poklesu (30 %) bylo dosaženo u vzorku s montmorillonitem upraveným HDTMA při koncentraci plniva 7,5 %. Při porovnávání změny modulu pružnosti vzorků došlo k největšímu nárůstu modulu u směsi s modifikovaným vermikulitem (80 až 90 %), u montmorillonitu nebyly změny tak výrazné. Další hodnocenou vlastností bylo měření tvrdosti Shore D. Největší nárůst tvrdosti byl zaznamenán u vzorků s plnivem vermikulit, a to především u plniva modifikovaného malein anhydritem. Při použití montmorillonitu nebyla změna tvrdosti výrazná.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MACHEK, V., SODOMKA, J.: *Polymery a kompozity polymerní matricí. Nauka o materiálu. 4. část. 1. vyd., ČVUT Praha, s.86, ISBN 978-80-01-03927-4*
- [2] *Definice, rozdělení, historie a použití kompozitních materiálů u lodí a letadel.* [online], [cit. 2010-2-19] Dostupný z: <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [3] MÍŠEK, B.: *Kompozity, 1. vyd., 2003, vydav.: TDS Brno - Sekce materiálů a svařování, Tisk: Přesely s.r.o. Brno, str. 81, ISBN 80-903386-0-7*
- [4] REDDY, C.,S., et al.: *Propylene-Ethylene Copolymer Nanocomposites: Epoxy Resin Grafted Nanosilica as a Reinforcing Filler. Polymer Composites. Vol. 26, Iss. 6*
- [5] ČAPKOVÁ, M.: *Jílové minerály ve vývoji nových materiálů.* [online], *Vesmír*, 79, 617, 2000/11, Obor: Chemie. [cit. 2010-2-19] Dostupný z: <http://www.vesmir.cz/clanek/jily-nejen-v-optoelektronice-a-farmacii>
- [6] GILMAN, J.,W. et al.: *Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. Chemistry of Materials. July 2000, 12 (7), p. 1866-1873*
- [7] FORTELNÝ I., SÝKORA M., HORÁK., E.: *Aplikovaná makromolekulární chemie (přednášky)*
- [8] DAVIDOVITS, J., J.: *Geopolymers Inorganic polymeric new materiále. Journal of Thermal Analysis and calorimetry. 1991, Vol. 37, Number 8, p. 1633-1656, 1991*
- [9] TJONG, S.,C. et al.: *Novel Preparation and Properties of Polypropylene Vermiculite Nanocomposites. Chemistry of Materials. 2002, 14, p. 44-51*
- [10] RAAB, M., *Polymery a lidé.* [online], [cit. 2010-3-15] Dostupný z: <http://archiv.otvorena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/Chemie/33raab.pdf>
- [11] *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti.* [online], [cit. 2010-3-15] Dostupný z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [12] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V.: *Úvod do studia materiálů. 1. vyd. 2005., s.191, Vydavatelství VŠCHT Praha , ISBN 80-7080-568-4*

- [13] CIULLO, P. A.: *Industrial Minerals and Their Uses - A handbook and Formulary*. William Andrew Publishing/notes, 1996, ISBN 978-0-8155-1808-2
- [14] KÜHN, P., ZAMARSKÝ, V.: *Mineralogie systematická. II.díl - silikáty*. 1. vyd., Vysoká škola báňská Ostrava, 1984, str. 328
- [15] MATYÁŠEK, J., SUK, M. : *Přehled minerálů a hornin*. [online], [cit. 2010-3-15] Dostupný z: <
<http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>>
- [16] *Fylosilikáty* [online], [cit. 2010-3-15] Dostupný z: <
http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.2>
- [17] JESENÁK, K.: *Ploché tvary v anorganické chemii I*. [online], [cit. 2010-3-28] Január 2010, *Prírodné vedy*, Ročník 3, číslo 1. Dostupný z: <
<http://www.posterus.sk/?p=5073>>
- [18] ZAMARSKÝ, V., KUDEĽÁSKOVÁ, M., SLIVKA, V.: *Mineralogie a petrografie*. 1998, 2.vyd., Ostrava, s.313, VŠB-Technická univerzita Ostrava, ISBN 80-7078-049-5
- [19] *Co je Vermikulit*. [online], [cit. 2010-3-28] Dostupný z: <
<http://www.grena.cz/c992-cz-co-je-vermikulit>>
- [20] *Vermikulit exfoliovaný*. [online], [cit. 2010-3-28] Dostupný z: <
<http://www.grena.cz/c1211-cz-vermikulit--katalog>>
- [21] WYPYCH, G., *Handbook of Fillers - A Definitive User's Guide and Databook (2nd Edition)* ChemTec Publishing, 2000, Toronto, p. 909, ISBN 978-1-59124-706-7
- [22] *Aplikace Vermikulitu*. [online], [cit. 2010-3-28] Dostupný z: <
<http://www.grena.cz/c997-cz-aplikace-vermikulitu>>
- [23] *Mineral of the day*. [online], [cit. 2010-4-12] Dostupný z: <
<http://rockhoundblog.com/category/rockhound-jewelry/>>

- [24] FISHER, H.R. et al.: Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*. 15.12.2003, Vol. 23, Iss. 6-8, p. 763-772
- [25] HAIYAN H., et al.: Preparation and characterization of poly(vinylchloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation. *Polymer International*. 2004, Vol. 53, p. 225-231
- [26] NÁVRATIL, J.: *Interkalační sloučeniny*. Publikováno 18. září 2008. [online], [cit. 2010-4-12] Dostupný z: www.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html
- [27] MARTYNKOVÁ G. S., et al.: Organo-vermiculite structure ordering after PVAc introduction, *Physica status solidi*. 2007, Vol. 204, Iss. 6, p. 1870-1875
- [28] LAGALY G., ZIESMER S.: Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. In Colloid and Interf. Sci.* 100-102, 2003, p. 105-128.
- [29] FONSECAA, M.G., et al.: Synthesis of modified vermiculite by interaction with aromatic heterocyclic amines. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006, 67, p. 1835-1840
- [30] BAOLEI L., et al.: Preparation and Properties of New EPDM/Vermiculite Nanocomposites, *Polymer Composites*. 2005, Vol. 26, Iss. 5, p. 706-712
- [31] OSMAN, M.A.: Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio. *Journal of Materials Chemistry*. 2006, Vol. 16, p. 3007-3013
- [32] *Organická chemie*. [online], [cit. 2010-4-25] Dostupný z: <http://hajda.nwf.cz/index.php?action=tpmod;dl=get58>
- [33] *Deriváty uhlovodíků*. [online], [cit. 2010-4-25] Dostupný z: http://haminger.wbs.cz/3.derivaty_uhlovodiku.ppt#256,1
- [34] *Maleinanhydrid*. [online], [cit. 2010-4-25] Dostupný z: <http://www.toxi.cz/index.php?MN=Datab%E1ze+TOXI&ProdID=000256069BEB27860002EE9F>
- [35] STOKLASA, K.: Makromolekulární chemie II. - Polymerní materiály. (přednášky)

- [36] DUCHÁČEK, V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, str. 068, ISBN 80-7080-617-6
- [37] *Thermoplastic Elastomers*. [online], [cit. 2010-5-2] Dostupný z: <<http://pslc.ws/macrog/exp/rubber/sepisode/tpe.htm>>
- [38] START, P.: *Surlyn®*. [online], [cit. 2010-5-13] Dostupný z: <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/surlyn.html>>
- [39] *Infračervená spektroskopie*. [online], [cit. 2010-5-13] Dostupný z: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>
- [40] KRATOCHVÍL, B.: Chemie a fyzika pevných látek I. Vyd. 2, VŠCHT Praha, 1994, s. 233, ISBN 80-7080-196-4
- [41] ŠTIFNER, T.: *Rentgenová prášková difrakční analýza*. [online], [cit. 2010-5-16] Dostupný z: <<http://www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/semestralka.doc>>
- [42] DUJKOVÁ, Z. *Chemicky modifikovaná vrstevnatá plniva: diplomová práce*. Zlín: UTB Zlín, Fakulta technologická, 2006. s.57. Vedoucí dipl.práce Kalendová A.
- [43] MARTYNKOVÁ, G., Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. Vol. 313, Iss. 1, p. 281-287

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MMT	montmorillonit
VMT	vermikulit
MA	malein anhydrid
PS	polystyren
PA	polyamid
EVA	etylenvinylacetát
GPa	jednotka gigapascal
PE	polyetylen
PP	polypropylen
RTG	rentgenová prášková difrakce
FTIR	infračervená spektroskopie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schématické zobrazení vzniku jednotlivých typů nanokompozitu

Obr. 2: Schématické znázornění tetraedru

Obr. 3: Zobrazení trioktaedrické a dioktaedrické sítě silikátů

Obr. 4: Uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti

Obr. 5: Schématické zobrazení struktury fylosilikátů

Obr. 6: Prostorová struktura montmorillonitu

Obr. 7: Minerály vermikulitu

Obr. 8: Prostorová struktura vermikulitu

Obr. 9: Exfoliovaný (expandovaný) vermikulit

Obr. 10: Rozšíření mezivrstevní struktury vrstevnatých jílu

Obr. 11: Graf RTG vermikulitu

Obr. 12: Ternární struktura V-MA-PP

Obr. 13: Rozšiřování mezivrstevních vzdáleností vermikulitu

Obr. 14: Graf RTG nanokompozitů VER/DTMA/PVAc

Obr. 15: Domény iontových skupin v monomeru

Obr. 16: Struktura kvartérních amonných solí

Obr. 17: Strukturní vzorec HDTMABr

Obr. 18: Strukturní vzorec malein anhydridu

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Mechanické vlastnosti nanokompozitů PP/MAV

Tab. 2: Mechanické vlastnosti nanokompozitů EPDM/MAV

Tab. 3: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností

Tab. 4: Vlastnosti Cloisitu Na⁺

Tab. 5: Mezivrstevní vzdálenosti d_{001} vermikulitu

Tab. 6: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností modifikovaného VMT

Tab. 7: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností modifikovaného MMT

Tab. 8: Vzorky kompozitů s plnivem VMT

Tab. 9: Vzorky kompozitů s plnivem MMT

Tab.10: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností kompozitů s VMT

Tab.11: Hodnoty mezivrstevních vzdáleností kompozitů s MMT

Tab.12: Naměřené hodnoty napětí v tahu kompozitů

Tab.13: Naměřené hodnoty E-modulu kompozitů

Tab.14: Naměřené průměrné hodnoty tvrdosti kompozitů

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: RTG upraveného a neupraveného vermikulitu

Graf 2: RTG vermikulitu a jeho organických modifikací

Graf 3: RTG montmorillonitu a jeho organických modifikací

Graf 4: Porovnání FTIR spekter neupraveného a modifikovaného VMT

Graf 5: Porovnání FTIR spekter neupraveného a modifikovaného MMT

Graf 6: RTG kompozitů s vermikulitem

Graf 7: RTG kompozitů s montmorillonitem

Graf 8: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 5 % obsahem neupraveného a modifikovaného VMT

Graf 9: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 7,5 % obsahem neupraveného a modifikovaného VMT

Graf 10: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 5 % obsahem neupraveného a modifikovaného MMT

Graf 11: Tahové křivky Surlynu a kompozitů s 7,5 % obsahem neupraveného a modifikovaného MMT

Graf 12: Srovnání napětí v tahu pro Surlyn a kompozity

Graf 13: Srovnání E-modulu pro Surlyn a kompozity

Graf 14: Srovnání tvrdosti Surlynu a kompozitů