

Tepelná stabilita upravených nanokompozitů polystyrenu

Bc. Tomáš Gargulák

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš GARGULÁK**
Osobní číslo: **T10345**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Tepelná stabilita upravených nanokompozitů polystyrenu**

Zásady pro vypracování:

Tato diplomová práce se bude zabývat studiem termické stability nanokompozitů polystyrenu metodami termické analýzy, zejména TG a DTA. Dále bude studovaný materiál charakterizován metodami FTIR a RTG a budou porovnány mechanické vlastnosti polystyrenu s různým typem plniv.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Antonín Blažek. Termická analýza, Praha : SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1974.
2. Sukumar Maiti. Analysis and Characterization of Polymers, Anusandhan Prakashan, Midnapore 2003.
3. Bernhard Wunderlich. Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer 2005, The Netherlands, ISBN 3-540-23629-5.
4. Wim Groenewoud. Characterisation of Polymers by Thermal Analysis, Elsevier 2001, The Netherlands, ISBN 0-444-50604-7.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

13. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

7. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Tomáš Gargulák

Obor: CHTA - MI

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové 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 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 jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou 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 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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 17. 5. 2012

Gargulák

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 nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

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

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

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z 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

Byly připraveny kompozitní materiály smísením na dvoušnekovém extruderu skládající se z polystyrenové matrice (KRASTEN 174) a šesti druhů nanoplniv (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺, Aerosil R 812, Mikromletý vápenec OMYA EXH 1, Halloysite). Charakterizace těchto materiálů byla provedena metodami termické analýzy TGA/DTA a DMA. Struktura byla charakterizována metodami FRIT, XRD a TEM. Bylo dokázáno, že nanokompozity mají lepší termické a mechanické vlastnosti než čistý polystyren.

Klíčová slova:

Termická analýza, nanokompozity PS/ jílu, RTG strukturní analýza, FTIR, TEM.

ABSTRACT

Composite materials composed of polystyrene matrix (KRASTEN 174) and six types of nanofiller (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺, Aerosil R 812, Calcium carbonate powder OMYA EXH 1, Halloysite) were prepared on twin screw extruder. Materials were characterized by thermal analysis methods TGA/DTA and DMA. Structure of materials was characterized by FTIR, XRD and TEM. It has been demonstrated that nanocomposites have better thermal and mechanical properties than pure polystyrene.

Keywords:

Thermal analysis, nanocomposites PS/clay, XRD structural analysis, FTIR, TEM.

Velmi bych chtěl poděkovat vedoucí své diplomové práce doc. Mgr. Barboře Lapčikové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné rady, připomínky a za trpělivost při konzultacích.

Dále chci poděkovat Ing. Zuzaně Dujkové, doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. a prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi, Ph.D. za poskytnutí vzorků a za pomoc při tvorbě této práce.

V neposlední řadě chci poděkovat rodině za podporu po celou dobu studia a spolužákům, díky kterým bylo obohaceno o nezapomenutelné zážitky.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY	12
1.1 STRUKTURA POLYMERŮ	12
1.1.1 Nadmolekulární struktura.....	13
1.2 DĚLENÍ PLASTŮ	14
1.2.1 Styrenové polymery	15
2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	18
2.1 DĚLENÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	18
2.1.1 Jílová nanoplňiva.....	20
3 TERMICKÁ ANALÝZA	22
3.1 VÝBĚR VHODNÉ MĚŘÍCÍ METODY	23
3.2 DIFERENCIÁLNÍ TERMICKÁ ANALÝZA.....	24
3.2.1 Zařízení pro DTA.....	25
3.2.2 Tvar křivky a její vyhodnocení.....	26
3.2.3 Faktory ovlivňující průběh křivky	27
3.2.4 Aplikace DTA v polymerní chemii.....	28
3.3 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	28
3.3.1 Zařízení pro TGA.....	28
3.3.2 Tvar křivky a její vyhodnocení.....	29
3.3.3 Faktory ovlivňující termogravimetrická měření	31
3.3.4 Aplikace TGA.....	31
3.4 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	32
3.4.1 Zařízení pro DMA.....	34
3.4.2 Aplikace DMA.....	34
4 RENTGENOVÁ STRUKTURNÍ ANALÝZA	35
4.1 DIFRAKCE RENTGENOVÝCH PAPSŘKŮ NA KRYSTALU	35
4.2 ZAŘÍZENÍ PRO XRD.....	36
4.3 TVAR KŘIVKY A JEJÍ VYHODNOCENÍ.....	37
4.4 APLIKACE XRD	38
5 INFRAČEVRNÁ SPEKTROSKOPIE	39
5.1 FTIR	39
5.1.1 Zeslabená totální reflektance	40
6 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	41
II PRAKTICKÁ ČÁST	42
7 POUŽITÉ MATERIÁLY A MĚŘENÍ	43

7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	43
7.2	MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ.....	45
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
8.1	TGA/DTA.....	49
8.2	DMA.....	55
8.3	FTIR	61
8.4	XRD.....	63
8.5	TEM.....	64
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK	76
	SEZNAM PŘÍLOH	77

ÚVOD

V poslední době stále vzrůstá výroba plastů a jejich použití v nejrůznějších aplikacích a zvyšující se nároky na vlastnosti jejich výrobků podněcují vývoj stále lepších materiálů. V současné době postupuje tento vývoj směrem ke kompozitním materiálům.

Polymerní kompozitní materiály se široce používají v různých odvětvích při aplikacích v automobilovém průmyslu, elektrotechnice nebo jako konstrukční materiály, sportovní potřeby a spotřební zboží. Jejich vlastnosti jsou velmi ovlivněny rozměrem a mikrostrukturou rozptýlené fáze. Polymerní nanokompozity jsou novou třídou materiálů, aktivně zkoumaných během posledních deseti let, jejichž dispergovaná fáze má alespoň jeden rozměr řádově v nanometrech. Kvůli jejich velkému měrnému povrchu na jednotku objemu mají jedinečné vlastnosti, kterých běžné kompozitní materiály nedosahují.

Nanokompozity na bázi polymer/jíl mohou výrazně zvýšit tepelné, mechanické a bariérové vlastnosti již při velmi malých procentech plnění. Rozdělujeme je do dvou základních typů. Prvním jsou interkalované nanokompozity, mezi jejichž částice jsou vsunuty polymerní řetězce a druhým jsou nanokompozity exfoliované, kde jsou jednotlivé vrstvy rozptýleny v matici a nemohou mezi sebou dále interagovat.

Tato práce se zaměřuje na zkoumání především tepelných, ale také mechanických vlastností polystyrenové matrice po smísení s vybranými druhy jílových nanoplňiv, protože styrenové plasty patří k nejpoužívanějším polymerům dnešní doby s širokými možnostmi aplikace. S přidávkem nanoplňiv se polystyrenu výrazně zlepšují některé klíčové vlastnosti a otvírají se pro něj další možnosti použití.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery jsou látky tvořené základními jednotkami zvanými makromolekuly, které vznikají spojením velkého počtu opakujících se částí (merů). Existence polymerů je známá více než 100 let. Vyskytují se v živé přírodě (celulóza a bílkoviny) a také se průmyslově vyrábějí (polymery syntetické) [1].

- **Výhody polymerních materiálů:**
 - náhrada jiných materiálů,
 - snadné zpracovávání na finální tvar,
 - dobré izolační vlastnosti a odolnost vůči korozi [2].
- **Nevýhody polymerních materiálů:**
 - teplotní omezení použitelnosti,
 - složitá recyklace odpadů,
 - nevhodnost oprav užívaných výrobků [2].

1.1 Struktura polymerů

Průmyslové polymery obsahují přírodní materiály jako kaučuk a materiály syntetické. Jejich struktury mohou být změněny k produkci materiálů, které mají dobré mechanické vlastnosti, široké spektrum barev a různé transparentní vlastnosti [3]. Jsou složeny z velkého počtu jednoduchých molekul – opakujících se strukturálních složek, tzv. monomerů. Jedna polymerní molekula může obsahovat stovky až milióny monomerů, které mohou mít lineární, rozvětvenou nebo zesíťovanou strukturu.



Obr. 1: Typy makromolekul [3].

Atomy v jednotlivých molekulách drží pohromadě kovalentní vazby a vazby sekundární drží skupiny polymerních řetězců, které formují polymerní materiál. Při použití dvou a více druhů monomerů vznikají kopolymery (statistický, alternující, sledový, roubovaný). Zcela zesíťované polymery jsou nerozpustné a netavitelné, částečně zesíťované jen bobtnají a vytvářejí gely [1, 3].

1.1.1 Nadmolekulární struktura

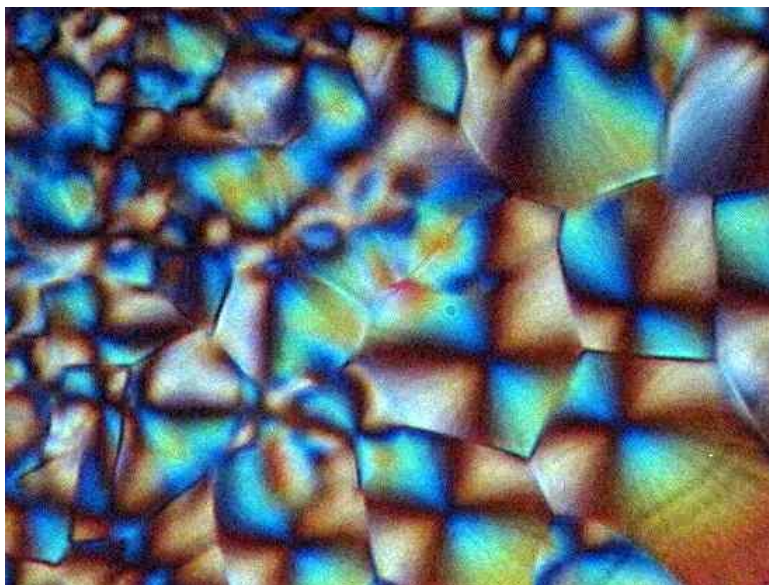
Polymerní řetězce se mohou nacházet ve zcela nahodilých konformacích, kdy nejsou schopny se pravidelně uspořádat, ani vytvořit nějakou strukturu a nazývají se amorfní. Pokud jsou schopny vytvářet pravidelné konformace a ukládat se v prostoru, nazývají se krystalické. Reálně neexistuje čistý amorfní nebo krystalický materiál. Při nízkém obsahu krystalické fáze se vytvářejí jenom shluky částí řetězců, které plavou v amorfním prostředí. Při vysokém obsahu pozorujeme vznik plošných útvarů zvaných lamely.



Obr. 2: Krystalicko amorfní struktura [1].

U monokrystalu zůstává vždy 10 – 30 % amorfních. Lamely mohou při svém shlukování tvořit další výrazné prostorové útvary [1]:

- axiality (mnohavrstvé krystaly),
- hedrity (přechod mezi monokrystalem a sferolitem),
- sferolity (komplexní anizotropní útvary s velikostí $10^{-3} - 10^0$ mm viditelné ve světelném mikroskopu, kde tvoří maltézské kříže viz. Obr. 3).



Obr. 3: Maltézské kříže HDPE (vlastní měření).

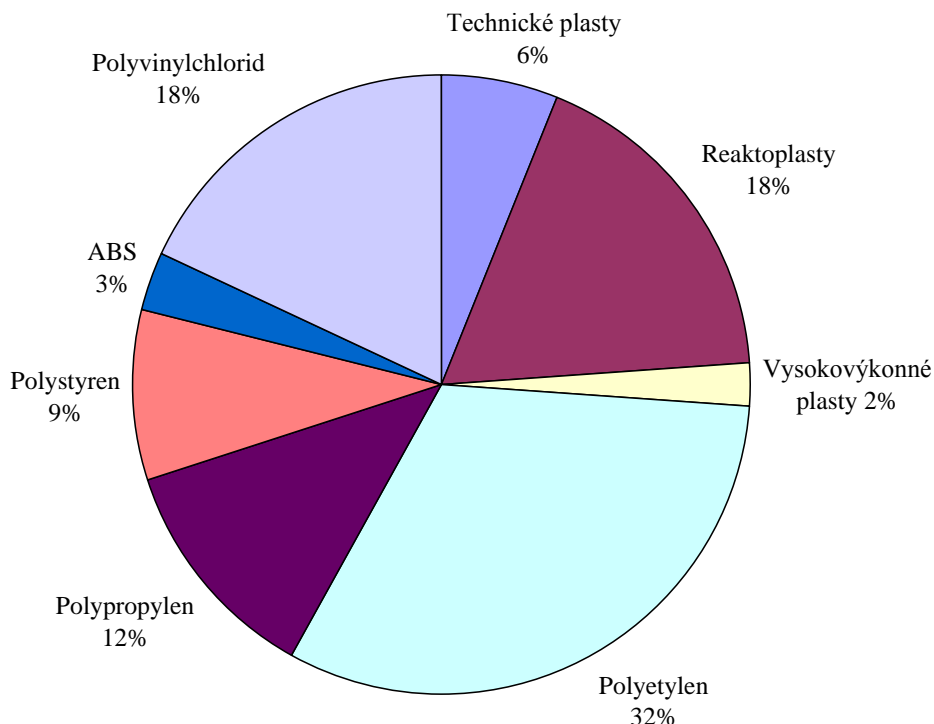
Růst sferolitu začíná z jednoho zárodku, který určuje jeho krystalickou strukturu, složenou z mnoha krystalických zrn. Jsou v něm obsaženy amorfní i defektní části. Navozením vhodných termodynamických podmínek může tedy docházet k pravidelnému ukládání úseků řetězců ve všech směrech (krystalizace). Ve vznikajících krystalických oblastech jsou pak části řetězců uloženy do útvarů, které lze charakterizovat některou základní krystalickou mřížkou. Oblast, ve které dochází ke krystalizaci je ohraničena dvěma charakteristickými teplotami [1]:

- Teplota skelného přechodu T_g – pod kterou zcela ustane tepelný pohyb segmentů v důsledku převahy mezimolekulárních sil.
- Teplota tání T_m – nad kterou je pohyb segmentů natolik intenzivní, že se řetězce neudrží ve stabilní poloze.

1.2 Dělení plastů

Plasty se dělí do několika základních kategorií [2, 4, 5, 6].

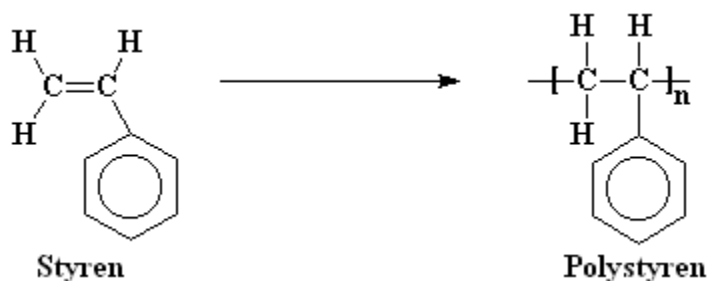
- Podle technických vlastností (plastomery, elastomery).
- Podle změny jejich vlastností s teplotou (termoplasty, termosety).
- Podle chemického složení (Polyolefiny, styrenové polymery, vinylové polymery, polyestery, polyamidy atd.).



Obr. 4: Rozdělení spotřeby plastů ve světě (data z roku 2001) [7].

1.2.1 Styrenové polymery

Polystyren je jedním z nejstarších syntetických polymerů, jehož polymerace byla známa a publikována už v roce 1839. Průmyslová realizace proběhla však o celé století později. V současné době patří společně s polyolefiny a polyvinylchloridem k nejpoužívanějším polymerům. Lze jej snadno vyrobit radikálovou, iontovou, blokovou, roztokovou, suspenzní i emulzní polymerací. V praxi se nejvíce používá radikálová polymerace. Styren dokonce samovolně zpolymeruje během jednoho roku na 80% [8].



Obr. 5: Polymerace styrenu [4].

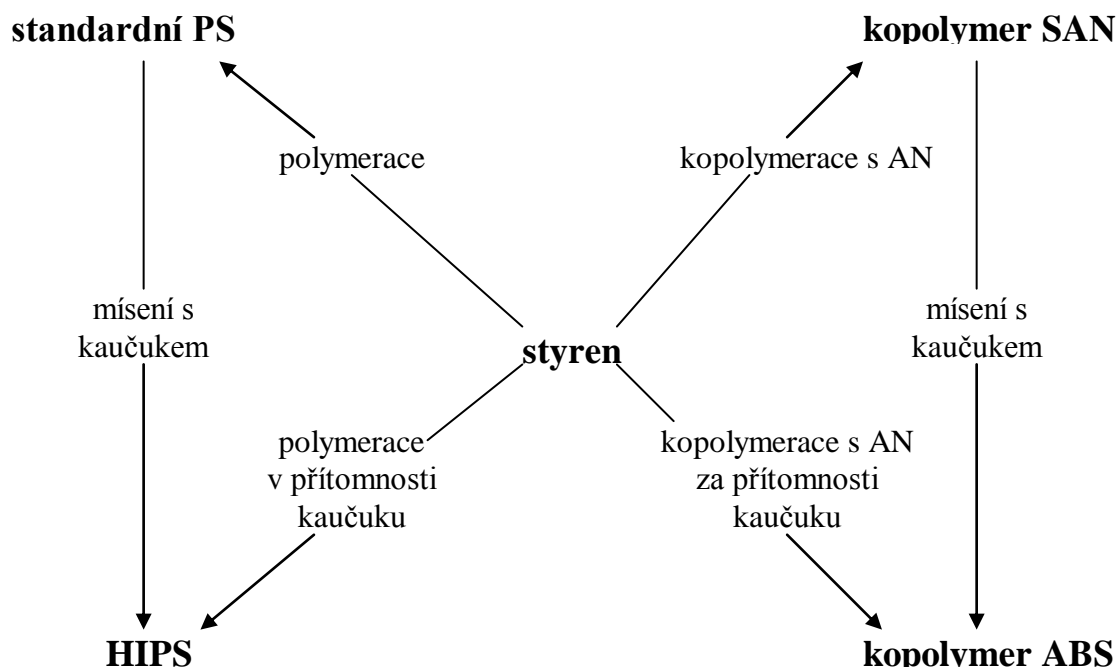
Jedná se o amorfni, čirý, bezbarvý materiál s vysokým leskem, odolný vůči vodě, alkoholům, olejům a zředěným anorganickým kyselinám. Díky hodnotě modulu pružnosti (tabulka

č. 1) jej lze řadit mezi konstrukční plasty. Avšak jeho dostupnost a použitelnost na výrobu širokého spektra předmětů jej zařazuje i mezi komoditní plasty [9, 10, 11].

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti polystyrenu [8, 11].

Hustota	1,05 g.cm ⁻³
Molární hmotnost	stovky tisíc
Teplota skelného přechodu	95 – 130 °C
Modul pružnosti	nad 3000 MPa
Pevnost v tahu	38 - 40 MPa
Pevnost v ohybu	85-120 MPa
Pevnost v tlaku	120 MPa
Min. teplota trvalého použití	-10 °C
Max. teplota trvalého použití	50 °C

Hlavní nevýhodou je křehkost a malá odolnost vůči UV záření, které způsobuje žloutnutí. Křehkost se však dá pomocí kopolymerace nebo mísením s kaučukem modifikovat. Na Obr. 6 je znázorněno schéma přípravy dalších typů polystyrenu.



Obr. 6: Schéma přípravy styrenových plastů [9].

- **Kopolymery styrenu**

Významnou skupinu styrenových polymerů tvoří jeho kopolymery s akrylonitrilem, butadié-
nem a methylmethakrylátem, které řeší základní nedostatek polystyrenu – jeho velkou křeh-
kost. Použití polystyrenu bylo právě pro jeho nedostatečnou houževnatost dlouhou dobu
omezeno.

Jedním z nejpoužívanějších typů je houževnatý polystyren (HIPS). Jedná se o roubovaný
kopolymer styrenu s butadienovým kaučukem. S rostoucím obsahem kaučukové složky se
snižuje pevnost, tvrdost, tuhost a zvyšuje se rázová houževnatost a tažnost. Nejpoužívanější
způsoby zpracování jsou kromě vstřikování také vytlačování a vakuové tvarování na různé
nádoby, kontejnery, potřeby pro domácnost, díly chladniček atd.

Kopolymer styrenu s akrylonitrilem (SAN) je v porovnání s houževnatými typy polystyrenu
tvrdší, lesklejší a transparentnější, ale houževnatostí je nepřevyšuje. Chemicky je však nejo-
dolnější ze všech styrenových plastů. Obsah akrylonitrilu se pohybuje mezi 20 - 27 %, lze
jej vyztužovat skleněnými vlákny a používá se na technické výrobky (kryty projektorů, sou-
částky automobilového průmyslu).

Akrylonitril-butadien-styren (ABS) je velmi tvrdý, málo odolný vůči UV záření kopolymer
vhodný především pro vnitřní použití [8, 11].

2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

„Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) fází, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoliv složkou (fází) samostatně ani prostou sumací.“

Během návrhu a výroby kompozitu musí být vyvolán tzv. synergický účinek v jeho struktuře tak, aby bylo možné získat nový materiál, který má lepší vlastnosti, než mají vlastnosti jednotlivých složek samy nebo ve směsi. Synergický účinek lze naznačit vztahem [12]:

$$2 + 3 = 8 \quad (1)$$

2.1 Dělení kompozitních materiálů

Kompozitní materiály mohou obsahovat vyztužující fáze různých rozměrů a podle toho je dělíme do následujících kategorií [13]:

- **Makrokompozity**

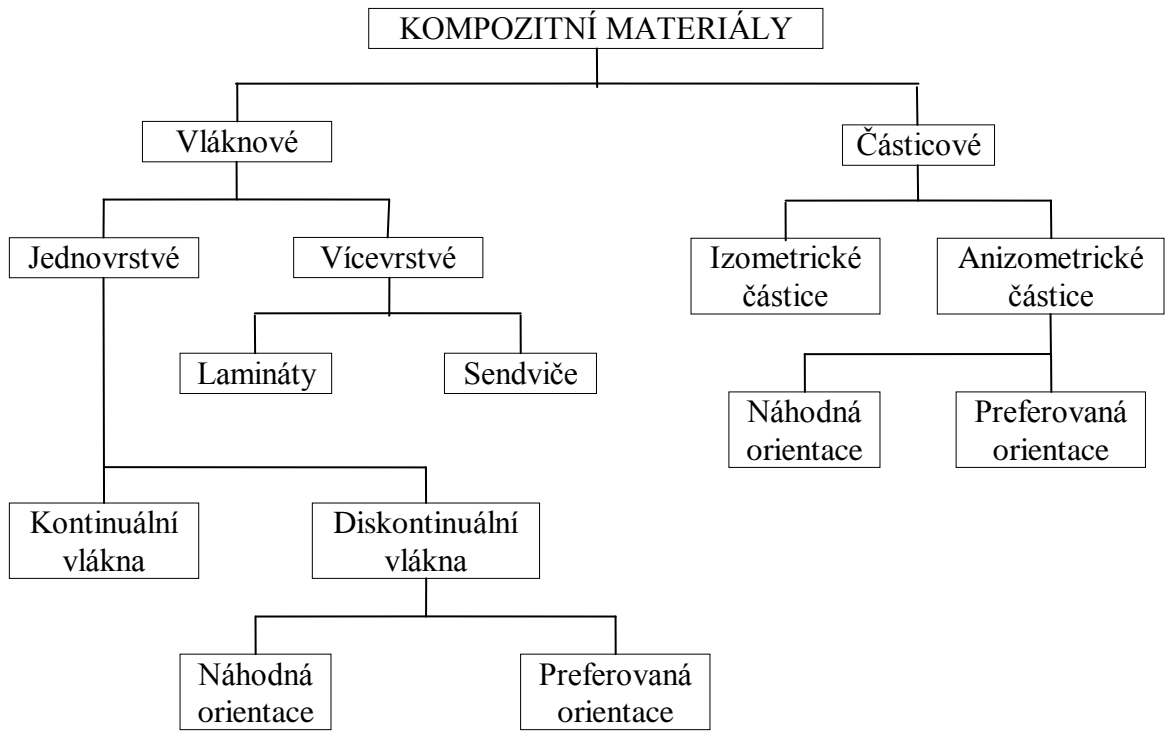
Obsahují výztuže o velikosti příčného rozměru $10^0 - 10^2$ mm a jsou používány především ve stavebnictví (železobeton, polymerbetony).

- **Mikrokompozity**

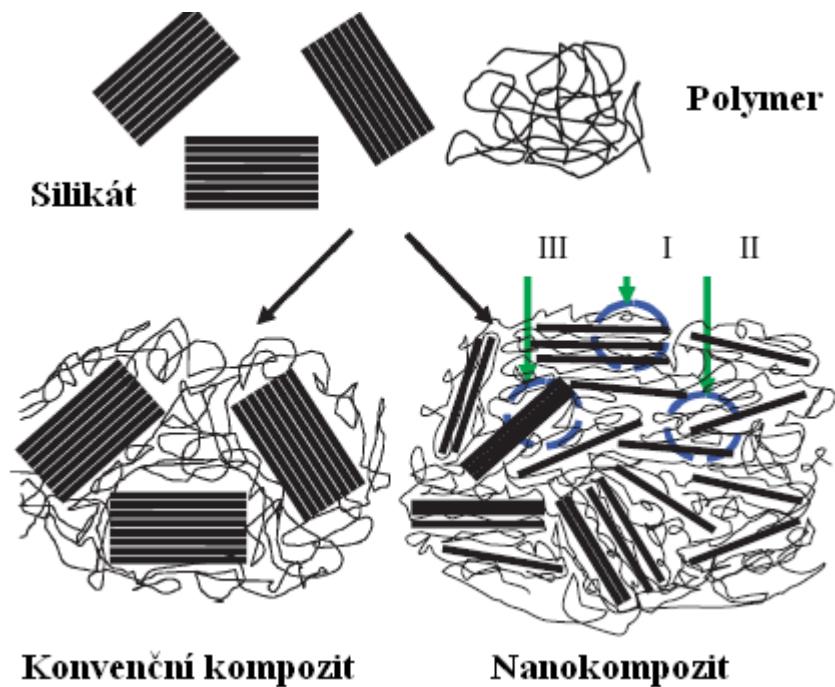
Mají největší význam v průmyslu a obsahují výztuže (vlákna nebo částice) o velikosti příčného rozměru $10^0 - 10^2$ μm . Oproti kovům a jiným slitinám mají menší hustotu, dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu (E/ρ). Rozdělení mikrokompozitů je znázorněno na Obr. 7.

- **Nanokompozity**

Rozměr výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) je v jednotkách nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Rozdíl mezi mikrokompozitem a nanokompozitem s výztuží na bázi destičkových částic jílu montmorillonit je patrný na Obr. 8. Právě jílové nanokompozity jsou v současné době nejvíce studovanými kompozitními materiály jak v průmyslu, tak i na akademické půdě [11, 13].



Obr. 7: Rozdělení kompozitních materiálů [13].



Obr. 8: Struktura kompozitů s jílovým plnivem [13].

I – interkalovaná oblast, II – exfoliovaná oblast, III – neinterkalovaná oblast

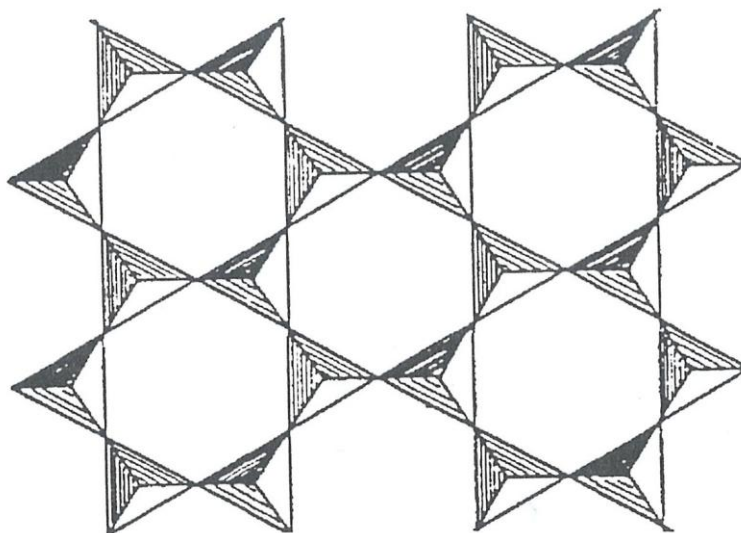
Podle současných výzkumů poskytuje exfoliovaná struktura (Obr. 8: II) nejlepší vlastnosti nanokompozitním polymerům. Dosažení co nejlepší disperze jílového plniva je tedy důležitým bodem při přípravě těchto materiálů [11].

2.1.1 Jílová nanoplňiva

Jíl je definován jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení nebo vypálení. Jílové minerály se dělí do dvou skupin [14]:

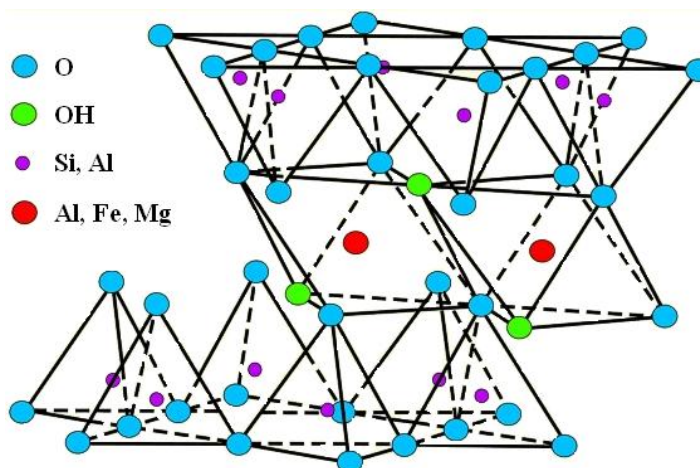
- **Jílové minerály** – všechny druhy fylosilikátů, minerální skupiny alofanů, některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy.
- **Doprovodné minerály** – mohou být v jílech obsazené, ale neřadí se mezi výše uvedené jílové minerály.

Základními strukturními jednotkami jílu jsou Si-O tetraedry a Al-O oktaedry, které tvoří šestiúhelníkové sítě (Obr. 9) [11].



Obr. 9: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení [14].

Montmorillonit (MMT) je hydrofilní jílový minerál, který se řadí do skupiny dioktaedrických smektitů. Jeho název pochází podle místa naleziště Montmorillonu ve Francii, chemický vzorec je $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Struktura je znázorněna na Obr. 10 [14].



Obr. 10: Struktura montmorillonitu [15].

Hustota MMT je $2,35 \text{ g/cm}^3$ a tvrdost 1-2. Mezi jeho nejvýznamnější vlastnosti patří schopnost přijímat a odevzdávat vodu, a to v závislosti na okolních podmínkách, kterým je vystaven [14, 16].

Nanokompozity mají v porovnání s čistými nebo konvenčně plněnými polymery vynikající vlastnosti. Hlavním důvodem je silnější interakce mezi polymerní maticí a jílovým plnivem než s plnivem konvenčním, Jedná se především o [11]:

- menší hmotnost,
- potřebné množství plniva je daleko menší,
- vyšší modul, pevnost a jiné fyzikálně mechanické vlastnosti.

- **Modifikace jílových plniv**

Cílem modifikace je obměna struktury jílu a změna jejich fyzikálních a chemických vlastností. Důvodem modifikace je opačná polarita montmorillonitu a některých polymerních materiálů. V případě, že by byl v přípravě použit neupravený montmorillonit a např. polypropylen, bylo by dosaženo stejné homogenity jako olej ve vodě. Dá se tedy říci, že modifikací jílu zajišťujeme jejich lepší disperzi v polymerní maticí. Z hlediska interakcí mezi vrstvou jílu a modifikující látkou se modifikace dělí na chemické a fyzikální [11, 16].

- Chemická - dochází ke zvětšování mezivrstevní vzdálenosti a usnadňování pronikání polymeru mezi tyto vrstvy.
- Fyzikální – dochází k výměně mezivrstevních kationů plniva s kationy modifikující látky.

3 TERMICKÁ ANALÝZA

Pod tímto pojmem rozumíme takové experimentální analytické metody, při nichž sledujeme změny některých fyzikálně chemických vlastností látky v závislosti na teplotě a čase. Metody termické analýzy sledují určité vlastnosti systému (např. hmotnost, energii, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty.

Důležitým jevem pro metody termické analýzy je změna entalpie. Každý systém má za dané teploty snahu dosáhnout takový stav, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. A právě obsahem volné entalpie lze charakterizovat každou látku dle výrazu:

$$G = H - TS \quad (2)$$

Jedná se například o přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za daných podmínek menší obsah volné entalpie a je tedy stálější. Změna entalpie může být provázena i změnou hmotnosti vzorku (např. chemický rozklad, sublimace, dehydratace, oxidace apod.). Metoda založená na sledování změn tohoto druhu se nazývá termogravimetrická analýza (TGA).

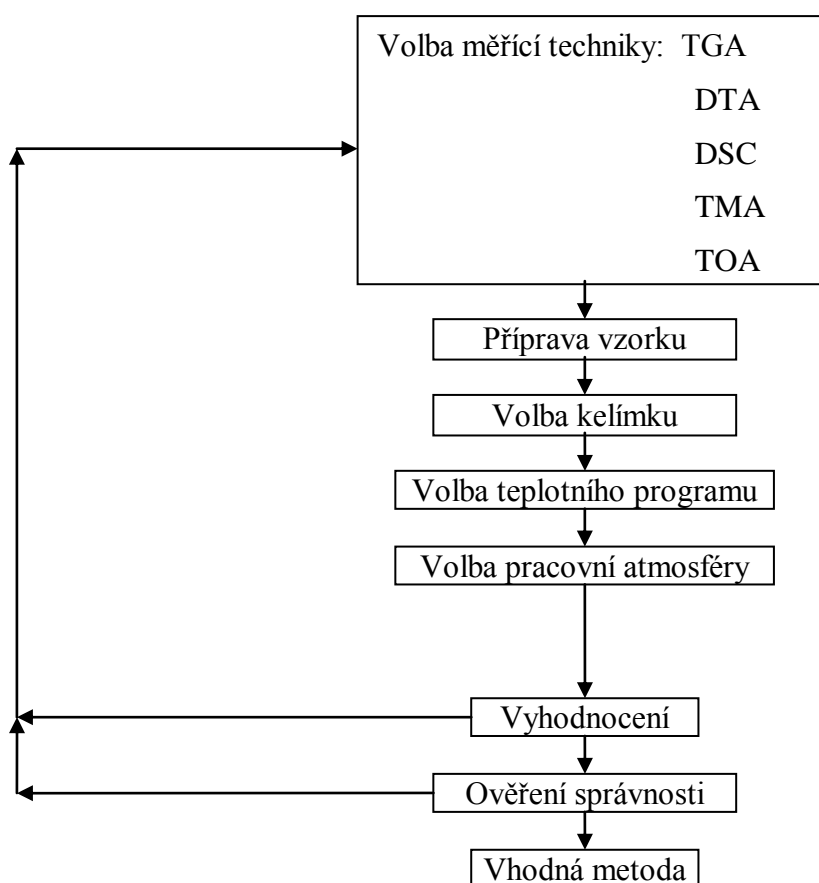
Na sledování změn teploty vzorku s referentním vzorkem je založena diferenciální termická analýza. Diferenciální skenování kalorimetrie sleduje rozdíl mezi tepelným tokem ve vzorku a referentním materiálem. Metody termické analýzy mohou analyzovat plynné produkty chemických reakcí, případně sledovat další fyzikálně chemické parametry jako např. elektrické a tepelné vodivosti, optické vlastnosti, dielektrické konstanty, termoelektrické napětí, magnetické vlastnosti atd. Nejběžnější metody jsou uvedeny v následující tabulce [17]:

Tabulka 2: Metody termické analýzy.

Název metody	Zkratka	Sledovaná veličina
Termogravimetrická analýza	TGA	Změna hmotnosti
Diferenciální termická analýza	DTA	Tepelný rozdíl
Diferenciální skenovací kalorimetrie	DSC	Tepelný tok
Termomechanická analýza	TMA	Deformace
Termooptická charakteristika	TOA	Optická charakteristika
Dielektrická termoanalýza	DEA	Dielektrické konstanty
Emisní termoanalýza	EGA	Plynné produkty
Dilatometrie		Změna objemu

3.1 Výběr vhodné měřící metody

Obvykle se při výběru vhodné metody začíná definováním informací, které bychom chtěli analýzou vzorku získat. Jedná se např. o teplotu skelného přechodu, zjišťování čistoty nebo vlhkosti materiálu, vykazuje-li vzorek polymorfismus atd. V závislosti na výše zmíněném se nejdříve zvolí vhodná měřící technika a poté se určují další parametry měření dle Obr. 11, které přizpůsobujeme metodě, jestli je nebo není dostatečně citlivá [18].



Obr. 11: Postup volby vhodné termoanalytické metody.

Dále se budeme podrobně zabývat termogravimetrickou analýzou (TGA) a diferenciální termickou analýzou (DTA) z toho důvodu, že se jedná o dvě nejběžnější a nejpoužívanější metody termické analýzy, které se pro zlepšení korelace výsledků nejčastěji kombinují a také proto, že se s nimi setkáme dále v praktické části.

Tabulka 3: Některé aplikace metod termické analýzy [19].

Sledovaný jev	Metoda
Teplota tání	DTA, TMA
Teplo tání	DTA
Krystalinita	DTA
Teplota krystalizace	DTA
Teplo krystalizace	DTA
Studená krystalizace	DTA
Polymorfismus	DTA, TMA
Skelný přechod	DTA, TMA
Měknutí	TMA
Odpařování, desorpce	DTA, TGA
Tepelný rozklad	TGA
Tepelná stabilita	TGA
Oxidační degradace, stabilita	DTA
Specifická tepelná kapacita	DTA
Viskoelastické chování	TMA
Koeficient lineární expanze	TMA

Obě metody (TGA i DTA) nachází široké uplatnění všude tam, kde sledujeme fyzikálně chemické jevy provázených změnami entalpie a hmotnosti. V tabulce č. 3 je znázorněn přehled možností aplikací těchto metod.

3.2 Diferenciální termická analýza

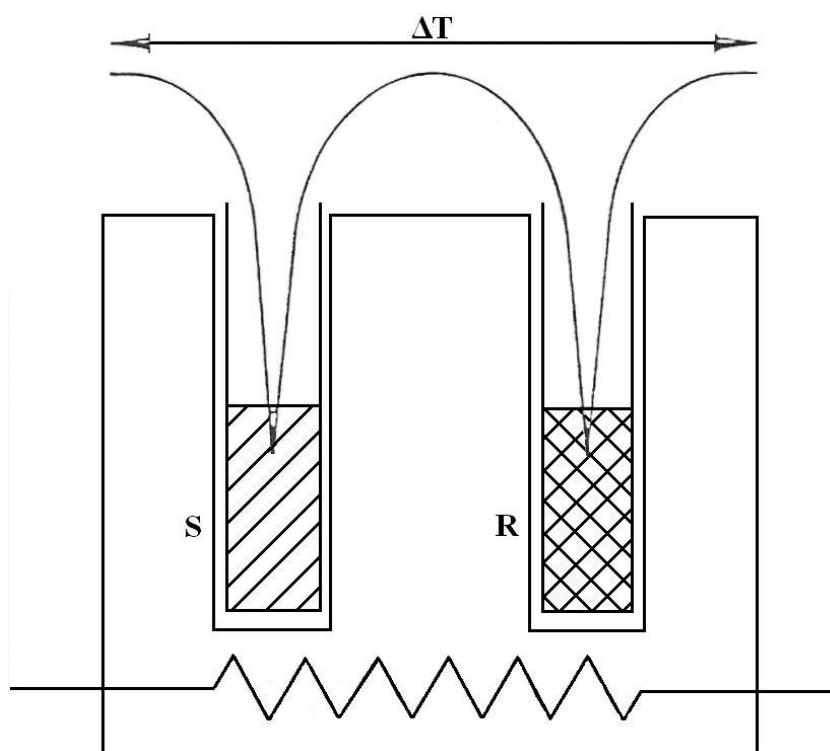
Diferenciální termická analýza je dynamická tepelně analytická metoda sledující fyzikálně chemické změny ve vzorku způsobené teplotními efekty, při jeho lineárním ohřevu nebo ochlazování. DTA byla poprvé použita Le Chatelierem v roce 1887 pro studování tepelných změn v jílech. Od té doby se začala široce používat např. v mineralogii, metalurgii nebo při sledování organických a anorganických sloučenin [17, 20].

Teplotní rozdíl mezi vzorkem a referentem, které jsou umístěny a zahřívány vedle sebe je vyjadřován funkcí času. Teplota srovnávacího (referentního) vzorku sleduje teplotní program, teplota zkoumaného vzorku podléhá změnám, které jsou obrazem fyzikálně chemických dějů v něm probíhajících. Záznam závislosti rozdílu teplot obou vzorků na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě vykazuje pak snížení nebo zvýšení podle toho, jedná-li se o endotermickou (např. krystalizace) nebo exotermickou (např. tání) změnu [20, 21].

Touto metodou lze tedy sledovat všechny fyzikálně chemické změny hmoty provázené změnou entalpie. Jedná se o fázové přeměny prvního a druhého řádu (změna krystalové struktury, var, sublimace, odpařování atd.) a chemické reakce různého typu (oxidačně-redukční, rozkladné, dehydratace, disociace apod.). Z křivky se dále získá časový průběh těchto procesů, jejich počáteční a koncová teplota a případně i reverzibilita. Na základě srovnání křivek známých standardů uvedených v knihovnách lze vyvrátit nebo potvrdit přítomnosti dané látky ve směsi, pro detailnější analýzu se však doporučuje kombinace s jinou termoanalytickou metodou (TGA, DSC) [17, 22].

3.2.1 Zařízení pro DTA

Schéma DTA analyzátoru je znázorněna na Obr. 12. Držáky vzorků jsou umístěny uprostřed pece. Jeden je naplněn referentním materiálem (R) a druhý měřeným vzorkem (S).



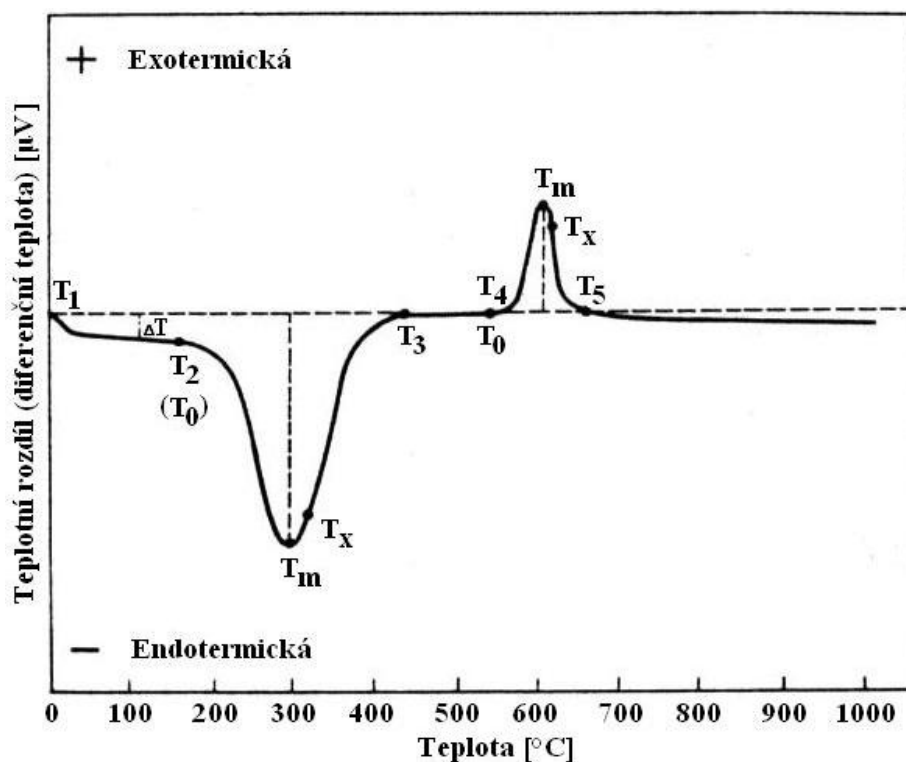
Obr. 12: Schéma DTA analyzátoru [23].

Termočlánky umístěny v každém držáku měří teplotní rozdíly mezi vzorkem a referentem. Jejich signál je přenášen do počítače v řádech milivoltů. Teplotní rozsah v jakém je termočlánek schopen měřit se pohybuje od 90 - 1700 K (dle složení) [24].

3.2.2 Tvar křivky a její vyhodnocení

Každá fyzikální změna nebo chemická reakce může vytvořit na křivce teplotní efekt zvaný pik, který za vhodných podmínek představuje teplotu děje, jeho reakční teplo nebo rychlost probíhajícího procesu. Modelová křivka a odvození charakteristik pro její vyhodnocování je na Obr. 13.

Od počáteční teploty T_1 po teplotu T_2 nedochází k reakci, rozdíl teplot obou termoelektrických článků (ΔT) je nulový. V bodě T_2 je rychlost reakce tak velká, že se začíná projevovat endotermním efektem, který dosahuje maxima v bodě T_m . Tato reakce probíhá do bodu T_x a v bodě T_3 dosáhl vzorek stejné teploty jako inertní materiál. Podobně lze vyhodnotit i následný exotermní děj. Teploty počátku nebo vrcholu efektu (T_0 , T_m) jsou charakteristické reakční teploty, kdežto plocha efektu vymezená body T_1 , T_m a T_3 představuje reakční teplo a je úměrná množství aktivní látky [17].



Obr. 13: Modelová křivka DTA.

V praxi sledujeme dvě charakteristiky křivky [21]:

- **Polohu tepelného procesu** (teplota, při které daný proces probíhá); sledujeme polohu počátku a vrcholu píku a polohu inflexního bodu na ohybu křivky.
- **Plochu píku**, která je úměrná entalpii procesu.

3.2.3 Faktory ovlivňující průběh křivky

Abychom dostali přesné údaje, je nutné dosáhnout stejné teploty v celém objemu vzorku a referentu a měřit za stálých podmínek. Teplota vzorku a jeho okolí by měly být neustále v rovnováze. Tohoto ideálního stavu nelze nikdy dosáhnout, a proto je nezbytné předejít odchylkám v základní (nulové) linii teplotního rozdílu a v asymetrii píků. Toto ovlivňuje řada faktorů, které lze rozdělit do tří skupin [17, 20]:

1. Faktory instrumentálního charakteru (tvar a velikost pece, materiál pece).
2. Faktory metodické (vliv pecní atmosféry, úprava vzorku).
3. Vlastnosti zpracovávaných látek (fyzikálně chemické vlastnosti vzorku a referentu).

Některé z těchto faktorů můžeme za určitých podmínek ovládat, jiné nejsou v průběhu pokusu vůbec ovladatelné nebo jenom velmi obtížně. Uvedeme si příklady některých důležitých faktorů:

- **Vliv úpravy vzorku**

Používaná množství vzorku se pohybují v řádech miligramů. Čím je navážka menší, tím se zvyšuje rozlišovací schopnost metody (např. sledování teploty skelného přechodu) a snižuje její citlivost (ovlivňující záznam plochy píku). Hmotnost i rozměry vzorku mají vliv nejen na plochu efektu, ale i na jeho polohu na teplotní ose. Je důležité, aby se vzorek a referentní materiál připravovali stejně, jinak může dojít k deformaci křivek v důsledku rozdílné tepelné vodivosti obou vzorků [17, 20].

- **Vliv pecní atmosféry**

Běžná praxe u DTA neumožňuje definovat přesné složení pecní atmosféry, protože se mění během měření v důsledku probíhajících chemických reakcí při zvyšování teploty a vlivem proudění plynu v peci. Proto byly kromě běžné praxe se statickou atmosférou zavedeny pokusy s dynamickou atmosférou, kde je proud plynu veden pecí nebo přímo vzorkem. Při použití různého složení pecní atmosféry, ať statické nebo dynamické, je stále nejdůležitější druh použitého plynu a jeho vliv na probíhající reakci. Použití neutrálních plynů (dusík, argon, CO₂) zabraňuje oxidačním reakcím, při použití kyslíkové atmosféry naopak. Použití dynamické atmosféry umožňuje snadněji identifikovat druh reakce i uvolňujícího se plynného produktu [17].

3.2.4 Aplikace DTA v polymerní chemii

DTA se nejčastěji používá v následujících případech [20]:

- Kvalitativní a kvantitativní analýza (charakterizace struktury) [25].
- Charakterizace fyzikálních změn (teplota tání, stupeň krystalinity, struktura kopolymerů, identifikace směsí).
- Studium polymerizace (stupeň vytvrzení, vliv katalyzátorů).
- Reakce polymerů (změny v důsledku chemických reakcí).

3.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza je metoda spočívající v plynulém nebo pravidelně opakovaném vážení vzorku zahříváného konstantní rychlostí. Podle způsobu ohřevu rozlišujeme:

- Izotermní (statickou) termogravimetrii, kde se posuzuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při konstantní teplotě [17, 21]:

$$w = f(t) \quad (3)$$

- Neizotermní (dynamickou) termogravimetrii, kde je změna hmotnosti vzorku v závislosti na programovaném růstu teploty T , která je u většiny komerčních přístrojů lineární funkcí času:

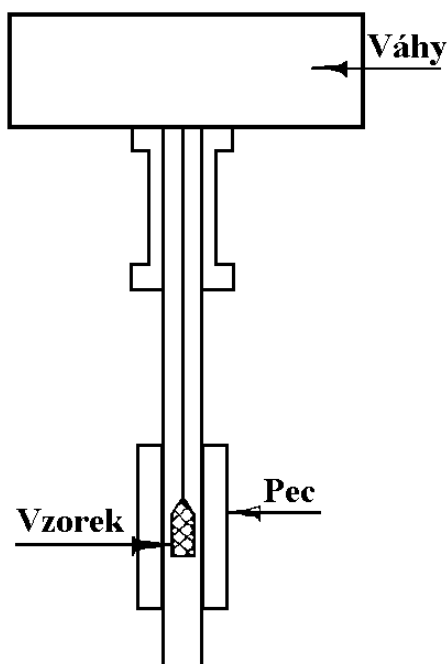
$$\frac{dT}{dt} = \emptyset \quad (4)$$

$$T = T_0 + \emptyset \cdot t \quad (5)$$

T_0 - počáteční teplota vzorku, \emptyset - rychlost ohřevu.

3.3.1 Zařízení pro TGA

Schéma typického TG analyzátoru je znázorněno na Obr. 14. Přístroje pro vážení používané v TGA, tzv. termováhy, jsou založeny na kompenzačním principu, kde je změna vzorku vyrovnávána elektromagneticky a tak ji lze snadno zaznamenávat [21, 26, 27].



Obr. 14: Schéma termogravimetru [23].

Konstrukční uspořádání vah může být buď vertikální (častější) nebo horizontální. Každé uspořádání má své výhody i nevýhody [21, 27].

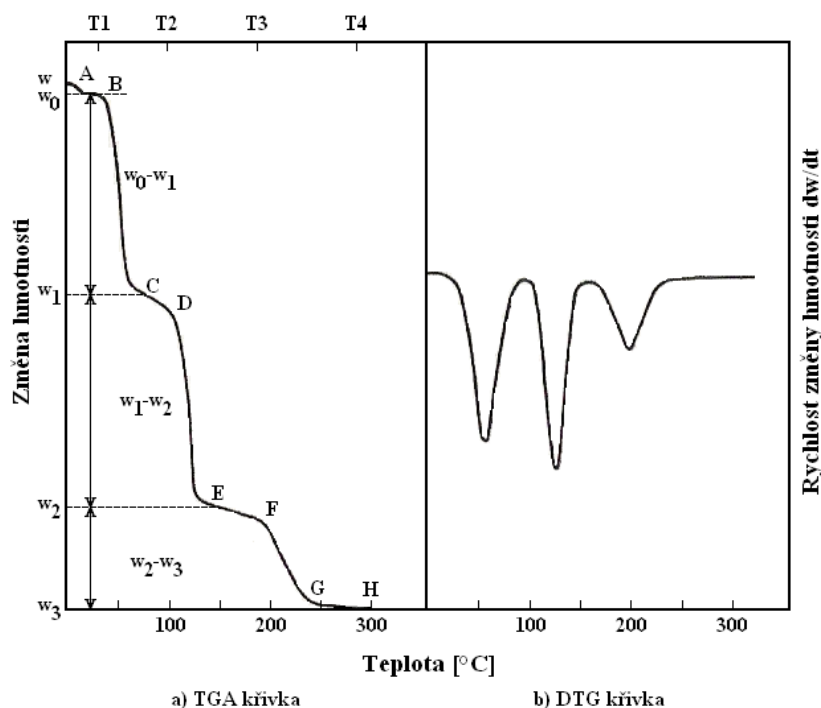
Výstupem je termogravimetrická křivka, která uvádí změnu hmotnosti vzorku na teplotě a čase a podává informace o složení vzorku, jeho tepelné stálosti, tepelném rozkladu a také o produktech, které při ohřevu vznikají [17].

3.3.2 Tvar křivky a její vyhodnocení

Podle závislostí sledovaných při pokusu, může termogravimetrická křivka vyjadřovat:

- Změnu hmotnosti na teplotě nebo čase, která se vyjadřuje normální TGA křivkou.
- Rychlost změny hmotnosti na teplotě nebo čase vyjádřenou první derivací TGA křivky (tzv. DTG) [17].

Při TGA s programovatelným růstem teploty lze obecně říci, že získáme křivku vyjadřující úbytek nebo přírůstek hmotnosti v závislosti na teplotě. Z ní lze pak za vhodných podmínek vyvodit řadu důležitých poznatků. K popisu principu vyhodnocení poslouží Obr. 15, na kterém jsou znázorněny TGA a DTG křivky dehydratace skalice modré ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Vzorek se zahřívá na vzduchu rychlostí 4 °C/min [17].



Obr. 15: Křivka dehydratace skalice modré.

Jako první sledujme TGA křivku. V bodě B dochází k dehydrataci (úbytek hmotnosti), která končí v bodě C, kde vzorek ztratil prvé dvě molekuly vody. V bodě D dochází k další dehydrataci, která končí v bodě E (vzorek ztratil další dvě molekuly vody). Poslední molekula vody se ztrácí v úseku v úseku F až G a úsek G až H vyjadřuje v dané teplotní oblasti stálou dehydrovanou sloučeninu.

Kvantitativně lze změnu hmotnosti určit měřením vzdálenosti na ose hmotnosti mezi dvěma příslušnými horizontálními hladinami. Osu hmotnosti můžeme vyjádřit následujícími způsoby [17]:

- jako škálu hmotnosti,
- jako procento celkové ztráty hmotnosti,
- jako výraz α vyjadřující rozloženou frakci,
- jako molekulární jednotky hmotnosti.

Na počátku křivky se často setkáváme s malým úbytkem hmotnosti ($w - w_0$) odpovídajícímu desorpci promývací kapaliny. Leží-li tento úbytek v oblasti kolem teploty 100 °C, jedná se o uvolnění vlhkosti a vyhodnocování křivky musí být na tento úbytek korigováno. Uvedená látka je tedy stabilní až do teploty T1, ve které dochází v případě skalice modré k prvnímu

stupni dehydratace ($w_0 - w_1$). Procentový úbytek, který slouží k vlastnímu určení druhu proběhnuté reakce, vypočteme podle vztahu:

$$w_p = (w_0 - w_1) \cdot \frac{100}{w_0} \quad (6)$$

V tomto případě se jedná o dehydrataci, která končí při teplotě T2. Vytvoří se další stabilní fáze, která dehydratuje dále k teplotě T3 a nová fáze až k vytvoření bezvodé substance při teplotě T4. Procentový úbytek se vypočte opět dle vztahu (6) s koeficienty pro příslušné kroky [17].

Z normální termogravimetrické křivky (Obr. 15a) lze vyhodnotit její horizontální části charakterizované konstantní hmotností a dále ty části, jejichž strmost charakterizuje rychlost změny hmotnosti a prochází maximem. Inflexní body charakterizující minimální rychlost změny hmotnosti vyjadřují vznik meziproduktů. DTG křivka na Obr. 15b odpovídá vrcholů svých vln již výše popsaným dehydratačním reakcím. Je vyjádřena řadou píků, kde plocha uzavíraná těmito píky představuje změnu celkové hmotnosti [17].

3.3.3 Faktory ovlivňující termogravimetrická měření

Aby bylo možno získat použitelné a reprodukovatelné termogravimetrické křivky, musíme sledovat řadu faktorů, které způsobují odchylky v těchto měřeních. Tyto faktory můžeme rozdělit do následujících skupin [17]:

- Vlivy plynoucí z vlastností použitého konstrukčního materiálu (pro kelímek se používá hliník, platina, korund, stříbro nebo zlato) [22].
- Vlivy metodické a konstrukční (rychlost ohřevu).
- Vliv pecní atmosféry.
- Vlivy fyzikálně chemických vlastností vzorku (množství, zrnitost a způsob udusání vzorku).

3.3.4 Aplikace TGA

- **V polymerní chemii**

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením a její možnosti jsou rozsáhlé v případě, kdy vzorek váže nebo uvolňuje plynné látky. Možnosti jejího použití jsou [21]:

- Identifikace a termická stabilita polymerů.
- Složení kopolymerů a směsí.
- Analýza aditiv v polymerech nebo vláknech.
- **Obecné možnosti aplikace TGA a DTA**

Termogravimetrie je metoda schopna sledovat každou chemickou reakci, která je provázena změnou hmotnosti. DTA je naproti tomu schopna zaznamenat každou přeměnu, která vyvolá entalpickou změnu. Tvary TGA křivek a polohy DTA efektů jsou kontrolovány reakční kinetikou. Souhrnně lze tedy říci, že tyto metody nachází uplatnění především v oblastech analytické, anorganické a organické chemie a materiálovém inženýrství [17].

3.4 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je termoanalytická metoda měřící vlastnosti materiálu v závislosti na jeho periodickém namáhání. Při experimentu je vzorek cyklicky namáhán měnícím se napětím a měří se výsledná deformace. Pokud se jedná o čistě elastický materiál, fázový posun mezi napětím a poměrnou deformací je roven nule ($\delta = 0$) [28, 29, 30]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (8)$$

kde σ_0 je amplituda napětí, ε_0 je poměrná deformace, t je čas, ω je kruhová frekvence.

Pokud se jedná o čistě viskózní materiál, napětí předbíhá poměrnou deformaci o fázový posun 90° ($\delta = \pi/2$) [30]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \pi/2) \quad (9)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (10)$$

Většina reálných materiálů včetně polymerů vykazují fázové posuny mezi těmito dvěma extrémy. Říká se jim viskoelastické materiály. Charakterizovat je lze pomocí rovnic (9) a (10), jen hodnota fázového posunu mezi napětím a poměrnou deformací leží v intervalu $\delta \in (0, \pi/2)$ [28, 30].

Viskoelastickou funkci danou poměrem amplitudy napětí (resp. složek napětí) a amplitudy deformace lze definovat dynamickým modulem a jeho složkami:

Absolutní dynamický modul pružnosti ve smyku se vypočítá ze vztahu:

$$E_d^2 = E'^2 + E''^2 \quad (11)$$

E' - reálná složka reprezentující elastický, soufázový modul, E'' - imaginární složka, která reprezentuje útlumovou neboli viskózní složku, ztrátový modul [21, 29, 31].

Reálnou a imaginární složku definují vztahy [30]:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (12)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (13)$$

Mechanické tlumení namáhaného vzorku lze charakterizovat také podílem imaginárního a reálného modulu takzvaným ztrátovým činitelem $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (14)$$

Komplexní dynamický modul je definován jako poměr komplexního napětí a komplexní deformace [31]:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \quad (15)$$

Po dosazení:

$$E^* = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}}{\varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (16)$$

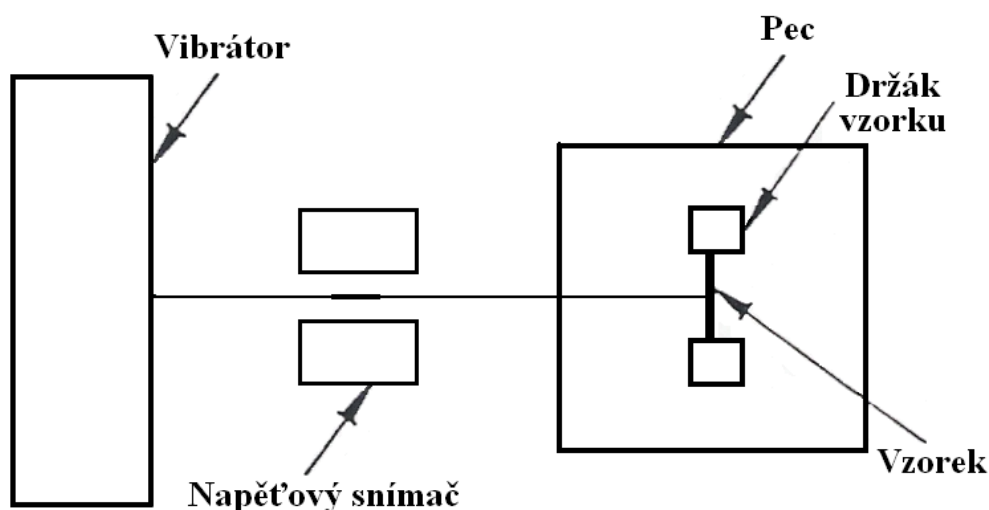
$$|E^*| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = E_d \quad (17)$$

Komplexní dynamický modul lze potom zapsat:

$$E^* = E_d \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = E' + i \cdot E'' \quad (18)$$

3.4.1 Zařízení pro DMA

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepích. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostátovaném prostředí, umožňujícím jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150 do 500 °C. Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na oba konce vzorku upnutého do svorek [21]. Schéma DMA zařízení je znázorněno na Obr. 16.



Obr. 16: Schéma DMA analyzátoru [23].

Aparaturu lze uspořádat pro měření deformací v tlaku, tahu, ohybu, smyku atd.

3.4.2 Aplikace DMA

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiál závislostí modulu a útlumu na teplotě nebo čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování, zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Tato metoda je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech. Určujeme teplotu skelného přechodu a tání, mechanické ztráty v materiálu, tečení metodou creep, stupeň krystalizace, dlouhodobou teplotní stabilitu a jiné fyzikálně mechanické vlastnosti [21].

4 RENTGENOVÁ STRUKTURNÍ ANALÝZA

Rentgenová strukturní analýza (XRD) je nejdůležitější metodou k určení molekulové a krystalové struktury látek. Byla objevena v roce 1912 Maxem von Lauem. Jejím principem je výpočet modelu struktury vycházejícího z experimentálně získaných poloh a intenzit rentgenových paprsků difraktovaných na krystalech studované sloučeniny. Jedná se o nedestrukční metodu a k jejímu provedení se nejčastěji používají vzorky ve formě jemného polykrystalického prášku nebo tenkého filmu [32, 33].

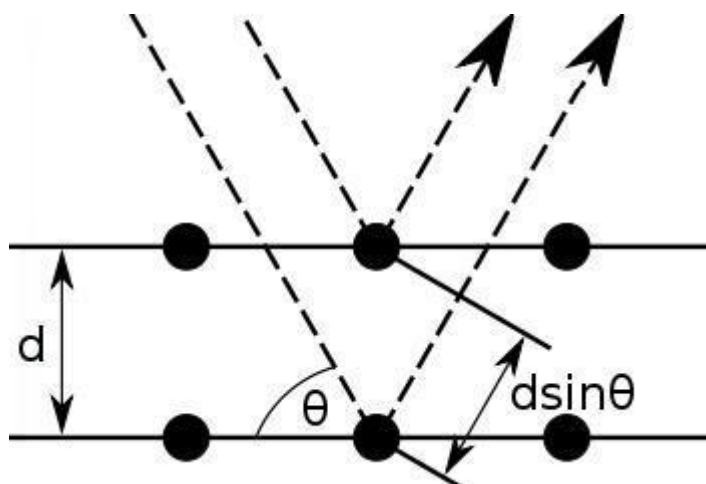
4.1 Difrakce rentgenových paprsků na krystalu

Při interakci rentgenového záření (vlnová délka λ je řádově 0,1 nm) s krystalem je významný pružný (koherentní rozptyl), při kterém nedochází ke ztrátě energie při dopadu částic a tudíž je vlnová délka dopadajícího a rozptýleného záření stejná. Rozptylovými centry jsou především elektrony studovaného materiálu, rozkmitané elektromagnetickým polem dopadající (primární) vlny. Tyto elektrony začnou produkovat sekundární (rozptýlené) záření. Při pružném rozptylu mají vlny rozptýlené jednotlivými atomy neměnný fázový rozdíl a jejich vzdálenosti jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenových paprsků. Tak dojde mezi vlnami rozptýlenými atomy v krystalu k ustálenému (pozorovatelnému) interferenčnímu jevu. Interferencí se výsledné vlnění zesílí, zeslabí nebo zanikne, což se projeví koncentrací rozptýlené energie pouze do určitých směrů. Celý tento proces se nazývá difrakce. Prostorové rozložení difraktovaných paprsků vytváří difrakční obraz. Vztah mezi polohou paprsku v difrakčním obraze a mezirovinnou vzdáleností vyjadřuje Braggova rovnice [32, 33]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (19)$$

n – řád odrazu, λ – vlnová délka, Θ - difrakční úhel, d_{hkl} – mezirovinná vzdálenost

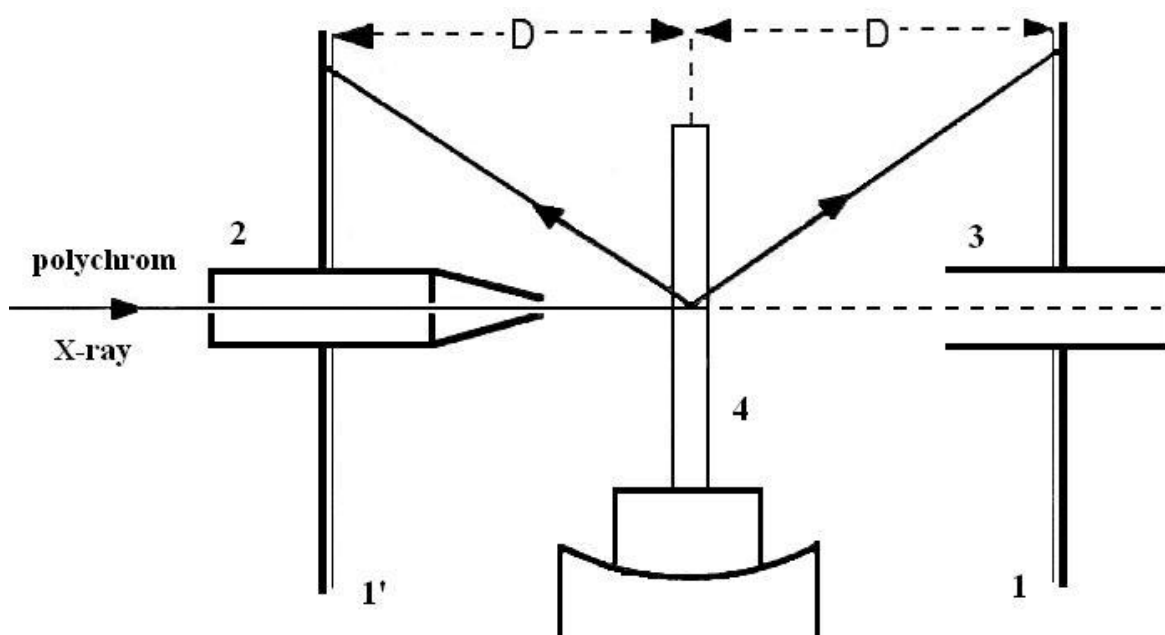
Tato rovnice je odvozena na základě představy difrakce jako zdánlivého odrazu na souborech krystalografických rovin (hkl). Reflexi považujeme za difrakci prvního řádu ($n = 1$) a vznikne tehdy, jsou-li vlny reflektované dvěma sousedními rovinami v souboru (hkl) ve fázi (jejich dráhový rozdíl se musí rovnat celočíselnému násobku jedné vlnové délky) [32].



Obr. 17: Braggova podmínka.

4.2 Zařízení pro XRD

Schéma klasického XRD analyzátoru je znázorněno na Obr. 18. Může být používáno buď v transmisním režimu nebo v režimu se zpětným odrazem [34].

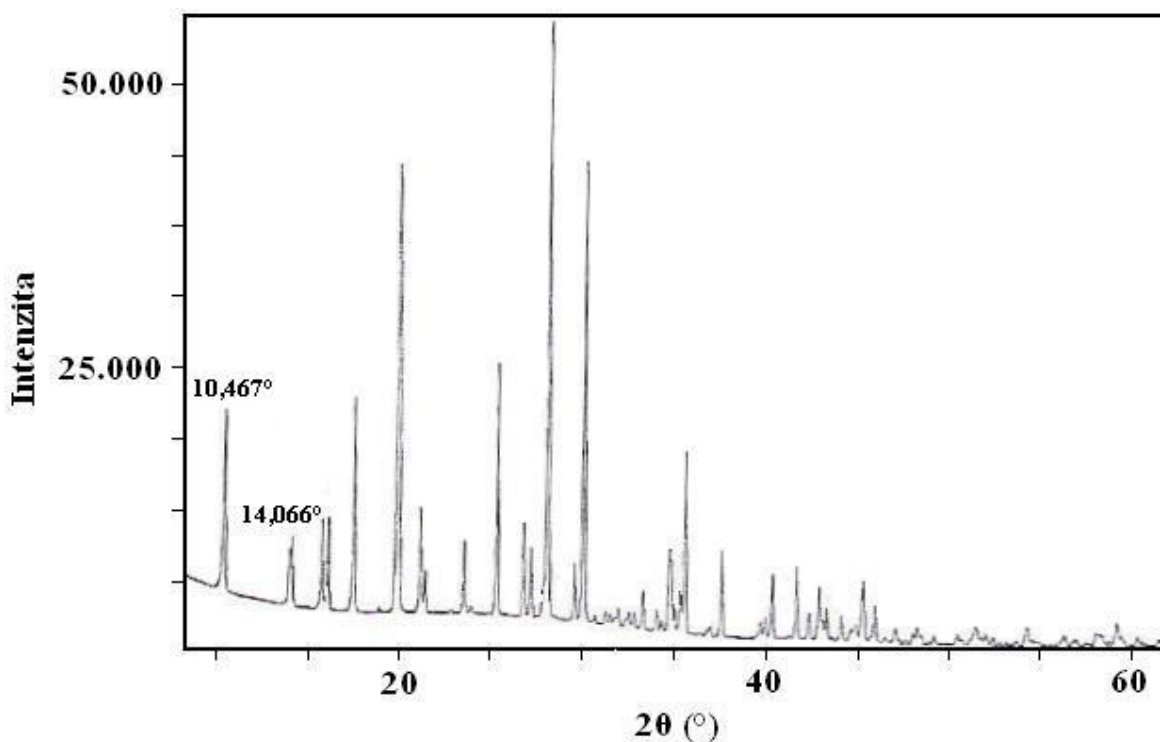


Obr. 18: XRD analyzátor.

1, 1' - fotografická deska nebo plochý film, 2 - zařízení vysílající paprsek, 3 - absorpční jáma, 4 - držák vzorku, D - mezirovinná vzdálenost v krystalech.

4.3 Tvar křivky a její vyhodnocení

Moderní XRD přístroje jsou schopny pohybovat detektorem v kruhu kolem vzorku a měřit tak intenzity jednu po druhé. Detektor postupně zaznamenává intenzitu v závislosti na úhlu pootočení ($0 - 90^\circ$) od své původní polohy. Grafický průběh XRD záznamu je znázorněn na Obr. 19.



Obr. 19: Záznam XRD grafu [19].

Z grafu odečteme polohu prvního píku $2\theta = 10,456^\circ$, theta je tedy rovna $5,228^\circ$. Bylo použito rentgenové záření o vlnové délce $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. Dosazením těchto hodnot do Braggovy rovnice (6) dostaneme vzdálenost krystalických rovin ve vzorku $d = 8,456 \text{ \AA}$. Obdobně provedeme výpočty i u ostatních píků. S rostoucím θ budou klesat hodnoty d v důsledku obrácené závislosti v Braggově rovnici [33].

V tabulce č. 4 jsou uvedeny měřené veličiny a možné aplikace z nich získané.

Tabulka 4: Aplikace získané odečtením veličin z grafu [33].

Pozice píku	Intenzita píku	Tvar/šířka píku
Sledování fází	Podílové zastoupení jednotlivých fází	Velikost krystalů
Krystalinita	Bodová symetrie	Sledování defektů

4.4 Aplikace XRD

Ačkoliv se XRD používá většinou pro identifikaci práškových materiálů, nachází uplatnění i v jiných oblastech. Z chemického hlediska se jedná o kvalitativní a kvantitativní fázové identifikace (pro vzorky obsahující více než jednu fázi) nebo sledování a čistota struktury. Z hlediska materiálového inženýrství se jedná kromě výše zmíněného, také o studování stupně krystalinity, velikosti částic, strukturní analýzy tenkých nebo objemnějších materiálů atd. [33].

- **XRD v polymerní chemii**

U polymerů se XRD používá k analýze jejich povrchů. Aby se zabránilo nežádoucímu nabíjení vlivem špatné elektrické vodivosti, nanese se velmi tenká vrstva polymeru na kovovou podložku (nejčastěji ze zlata). Studuje se např. proces nitrace celulosy, vlastnosti polymerních sorbetů pro plynovou chromatografii na bázi kopolymerů, struktura adsorbovaných vrstev na povrchu sulfonového PE atd. [35].

Dále se tato metoda používá k [36]:

- **Identifikaci fází:** analýzou je možno jednotlivé složky identifikovat a stanovit jejich podíly, protože každá krystalická látka dává charakteristický difrakční diagram.

- **Určení struktury:** analýza krystalové struktury zahrnuje získání relativních poloh atomů v molekule a polohy a orientace molekul v krystalové mřížce.

- **Zjišťování velikosti krystalů a poruch krystalické mřížky.**

- **Zjišťování stupně orientace.**

5 INFRAČEVERNÁ SPEKTROSKOPIE

Analytické infračervené studie jsou založeny na absorpenci (nebo transmitanci) elektromagnetického záření, jehož vlnová délka leží mezi 10 až 10000 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (10000 – 4000 cm^{-1}), střední (4000 – 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 – 10 cm^{-1}), z nichž nejpoužívanější je střední oblast. Jedná se o jednu z nejběžnějších technik pro identifikaci směsí a měření koncentrací v mnoha vzorcích [35, 37, 38].

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie (vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorpance) na vlnové délce dopadajícího záření. Propustnost neboli transmitance (T) je definována poměrem toku záření soustavou propuštěného ϕ k toku vstupujícímu ϕ_0 [35, 38]:

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (17)$$

Absorbance (A) je definována vztahem:

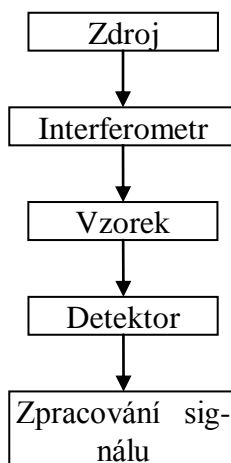
$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = -\log T \quad (18)$$

Z definic (17) a (18) vyplívají krajní hodnoty pro $T < 1; 0 >$; $A < 0; \infty >$ [35].

Absorpční pásy s vrcholem v intervalu 4000 – 1500 cm^{-1} jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin. Pásy v oblasti 1500 – 400 cm^{-1} nazýváme oblasti „otisku palce“ a leží zde absorpční pásy identifikující každou molekulu jako chemické individuum [35, 38].

5.1 FTIR

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) pracuje na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, abychom získali klasický spektrální záznam. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření a to umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, jakou jsou měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle [38].



Obr. 20: Typické uspořádání FTIR analyzátoru [37].

Jednou z používaných metod FTIR je technika ATR.

5.1.1 Zeslabená totální reflektance

Zeslabená totální reflektance (z anglického ATR – Attenuated Total Reflectance) je rychlá a účinná metoda, která vyžaduje minimální nebo žádnou přípravu vzorku. Studují se jí materiály s větší tloušťkou nebo pevné a tekuté materiály silně absorbující infračervené záření včetně filmů, prášků a plynů.

Je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Charakterizují se velmi tenké povrchové vrstvy, protože penetrační hloubka paprsku do vzorku je řádově v jednotkách mm.

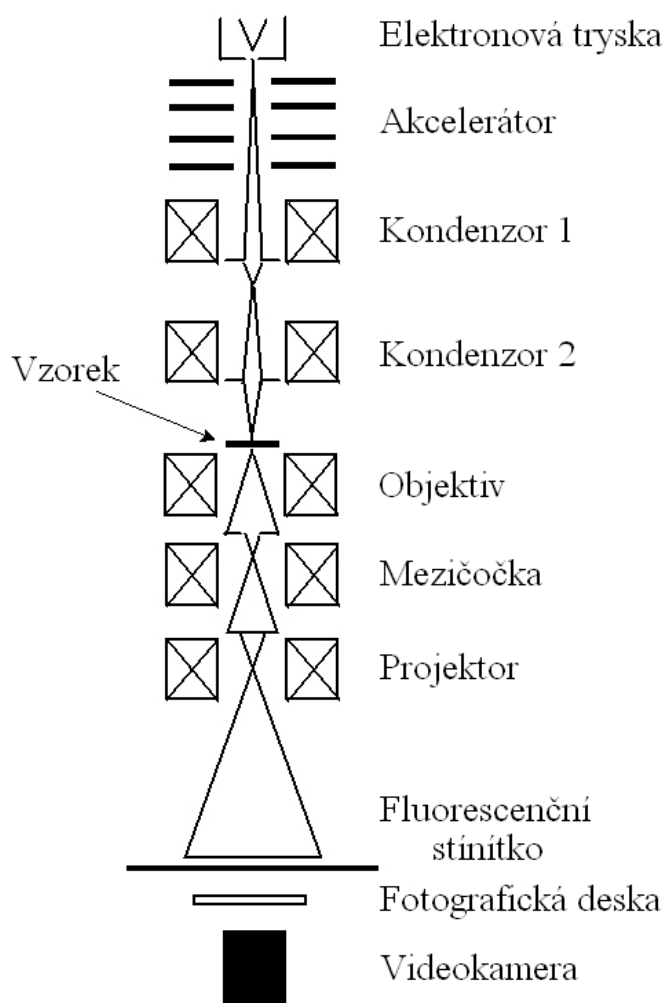
Při tomto měření se používají krystaly, které jsou z materiálu o vysokém indexu lomu (např. ZnSe, AgCl, Si, Ge a safír). Některá zařízení umožňují ponoření krystalu do analyzovaného roztoku. V dnešní době se nejběžněji používá lichoběžníkový ZnSe krystal v horizontálním uspořádání a jedná se o nejuniverzálnější techniku pro měření vzorků tímto způsobem [37, 38].

6 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

TEM je jednou z experimentálních metod, které umožňují zobrazení mikrostruktury uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení. Vzorek je ozařován proudem elektronů, jejichž zdrojem je kovová katoda, která po rozžhavení vysílá elektrony o energii 50 – 200 kV. Měří se velmi tenká vrstva vzorku, přibližně 1 μm , aby nepohlcovala elektrony, které uvnitř vzorku podstupují [39, 40]:

- Pružné interakce – s elektrostatickým potenciálem jader atomů.
- Nepružné interakce – s elektronovým obalem atomů.

Viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů prošlých vzorkem nebo elektronů difraktovaných [39].



Obr. 21: Schéma TEM tubusu [38].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ MATERIÁLY A MĚŘENÍ

Tato práce byla zaměřena na charakterizaci nanokompozitních materiálů polystyrenu (KRASTEN 174) a šesti druhů plniv (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺, Aerosil R 812, Mikromletý vápenec OMYA EXH 1, Halloysite) ve třech koncentracích 1, 3 a 5%. Kompozity byly připraveny směřováním v laboratorním dvoušnekovém extruderu Berstдорff ZE25 s šesti topnými zónami a poměrem L/D šneku 38, teplota 170 °C, rychlost 100 ot./min a odvzdušnění pod tlakem 95 kPa. Všechny směsi byly nejdříve předmíchány v laboratorní míchačce KLAD po dobu 15 minut a byly dvakrát granulovány.

Dále jsou uvedené jednotlivé měřené materiály a jejich vlastnosti:

7.1 Použité materiály

- **KRASTEN 174**

Výrobce: SYNTHOS Kralupy a.s., Kralupy nad Vltavou.

Popis: standardní polystyren s vynikajícími optickými vlastnostmi, leskem, tepelnou odolností bez obsahu lubrikantů.

Vlastnosti: ITT – 7 až 8 g/10 min, houževnatost Charpy – 14 kJ/m², teplota měknutí dle Vicata – 101 °C [41].

Plniva

- **Nanofil 5**

Výrobce: Südchemie, Německo.

Popis: Organosilikátové vrstevnaté nanoplivo používané v plastech pro zlepšení různých fyzikálních vlastností jako jsou pevnost, odolnost proti hoření, propustnost plynů, tepelná deformace atd.

Složení: Přírodní montmorillonit modifikovaný kvartérní amoniovou solí [42].

- **Nanofil 9**

Výrobce: Südchemie, Německo.

Popis: Mezi jeho vlastnosti patří narušování pochodů v jednobuněčných mikroorganismech a povrchů různých látek. Používá se jako antistatické činidlo, emulgátor, rozptylovač pigmentu, dezinfekční činidlo atd.

Složení: Přírodní montmorillonit modifikovaný dimethyl-benzyl-stearyl-amonium chloridem [43].

- **Cloisite Na⁺**

Výrobce: Southern Clay Chemistry, USA.

Popis: Zvyšuje modul pružnosti v tahu i ohybu, zlepšuje odolnost proti hoření a bariérové vlastnosti a snižuje koeficient tepelné roztažnosti.

Složení: Přírodní montmorillonit bez povrchové úpravy sycený Na⁺ ionty [44].

- **Aerosil R 812**

Výrobce: Evonik Degussa GmbH.

Popis: Používá se v nátěrových systémech jako proti-usazovací činidlo pro stabilizaci pigmentu a zvýšené ochraně proti korozi, zlepšuje mechanické a optické vlastnosti.

Složení: Je založen na hydrofobním silikon dioxidu s povrchovou úpravou (hexamethyl disilazan C₆H₁₉NSi₂), obsah uhlíku je 2 – 3 hm.% [45, 46].

- **Mikromletý vápenec OMYA EXH 1, šarže 50380**

Výrobce: Calplex, Slovinsko.

Popis: Používá se v gumárenské a plastikářské technologii, zemědělství, stavebnictví a papírnictví. Je chemicky odolný s vysokou bělostí, zlepšuje reologické vlastnosti.

Složení: Uhličitan vápenatý (CaCO₃) [47, 48].

- **Halloysite**

Výrobce: Sigma-Aldrich

Popis: Halloysite je přírodně se vyskytující nanotrubička, převážně duté konstrukce. Chemicky se podobá kaolínu. Díky jeho struktuře slouží jako nosič léčiv. Snižuje koeficient tepelné roztažnosti, má zhasivé účinky.

Složení: dvouvrstvý aluminosilikát s chemickým vzorcem Al₂Si₂O₅(OH)₄ [49].

Tabulka 5: Souhrnné vlastnosti plniv.

Plnivo	Zkratka	Střední velikost částic	Hustota (kg/m ³)	Mezirovinná vzdálenost (nm)	Ztráta hmotnosti žháním (%)	Měrný povrch (m ² /g)
Nanofil 5	N5	< 8 μm	1800	2,8	38	-
Nanofil 9	N9	< 8 μm	1800	2,0	35	-
Cloisite Na ⁺	CLNa	<13 μm	2860	1,17	7	-
Aerosil	A	5-50 nm	2000	-	-	260 ± 30
Mikromletý vápenec	V	< 6 μm	500*	-	-	6,34
Halloysite	H	30-70nm x 1,3 μm	2530	-	-	65

* jedná se o objemovou hustotu práškového materiálu.

7.2 Měřicí zařízení

- Zařízení pro TGA/DTA

Termogravimetrické křivky a křivky diferenciální termické analýzy byly pořízeny na stroji SHIMADZU DTG – 60.

Tabulka 6: Specifikace stroje DTG – 60.

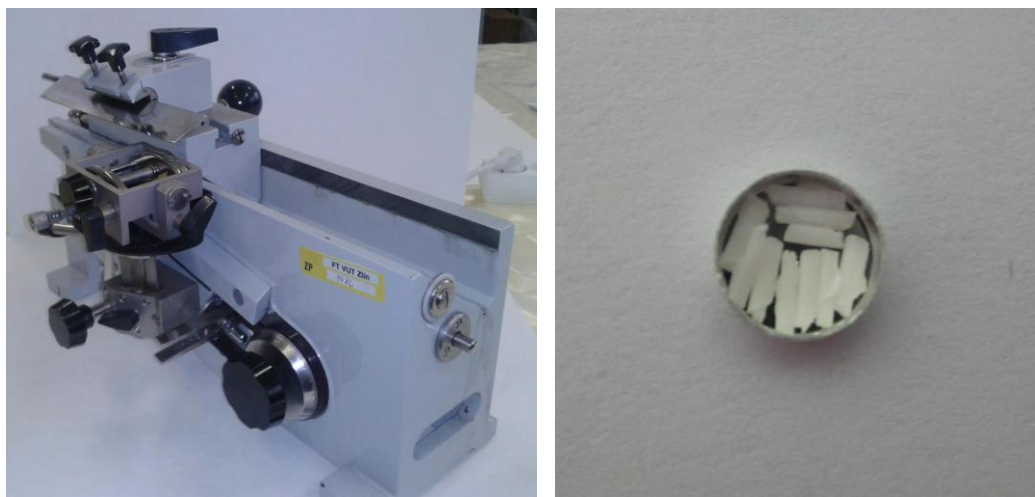
Teplotní rozsah přístroje	20 – 1000 °C
Měřicí rozsah	± 500 mg
Přesnost měření	± 1 %
Měřicí atmosféra	Dusík, kyslík, vzduch



Obr. 22: SHIMADZU DTG-60.

Vzorky byly řezány za pokojové teploty z granulátu na 100 μm tlusté plátky na stroji MICROTOM MS 2.

Podmínky měření DTA/TG: Všechny vzorky byly měřeny v teplotním rozsahu 40 – 600 $^{\circ}\text{C}$, rychlostí ohřevu 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pracovní atmosféra – dusík s průtokem 50 ml/s.



Obr. 23: MICROTOM MS 2 (vlevo), nařezaný vzorek pro TGA (vpravo).

- **Zařízení pro DMA**

Dynamická mechanická analýza byla měřena na přístroji DMA DX04T od firmy RMI.

Vzorky byly připraveny lisováním v ručním lisu za teploty 190 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 min.



Obr. 24: DMA DX04T.

Podmínky měření DMA: Teplotní rozsah 20 – 120 °C, rychlost ohřevu – 2 °C/min, pracovní atmosféra – vzduch, amplituda napětí – 10 N, frekvence – 1 Hz.

- **Zařízení pro FTIR**

FTIR spektra byla měřena ATR technikou na ZnSe krystalu pomocí vícenásobného odrazu na přístroji FTIR – 8601PC od firmy SHIMADZU.

Vzorky byly připraveny lisováním v ručním lisu za teploty 190 °C po dobu 3 min.



Obr. 25: FTIR – 8601PC.

Podmínky měření FTIR: Rozlišení – 2 cm⁻¹, vlhkost 41 % relativní vlhkosti, laboratorní teplota.

- **Zařízení pro XRD**

Spektra byla pořízena na difraktometru se zdrojem o vlnové délce $\lambda = 0,1540$ nm, PANalytical X'Pert PRO.

Příprava zkušebních těles proběhla pomocí vstřikování dle normy ISO 294–1 na vstřikovacím lisu BATTENFELD 500 CD+. Teplota taveniny – 220 ± 3 °C, teplota formy – 45 ± 3 °C, vstřikovací rychlost v kritickém průřezu tělíska – 200 ± 100 mm/s.



Obr. 26: Detail měřící hlavy stroje PANalytical X'Pert PRO.

- **Zařízení pro TEM**

TEM snímky byly pořízeny na přístroji JEM 200CX.

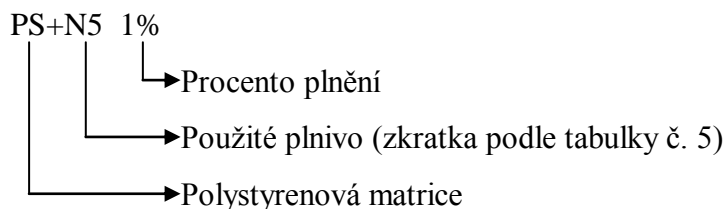
Vzorky o teplotě $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ byly řezány nožem Leica cryo-ultramicroton o teplotě $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 27: JEM 200CX.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

Všechny vzorky byly značeny podle následujícího schématu:



Obr. 28: Princip označování vzorků.

8.1 TGA/DTA

Tepelná stabilita nanokompozitů byla sledována pomocí TGA analýzy v závislosti na druhu použitého nanoplňiva a jeho koncentraci (1%, 3% a 5%) v PS matrici. Organosilikátové vrstevnaté nanoplňiva (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺) byly zkoumány ve všech uvede-
ných koncentracích. Aerosil, Halloysite a Mikromletý vápenec byly zkoumány pouze v koncentraci 5% v PS matrici.

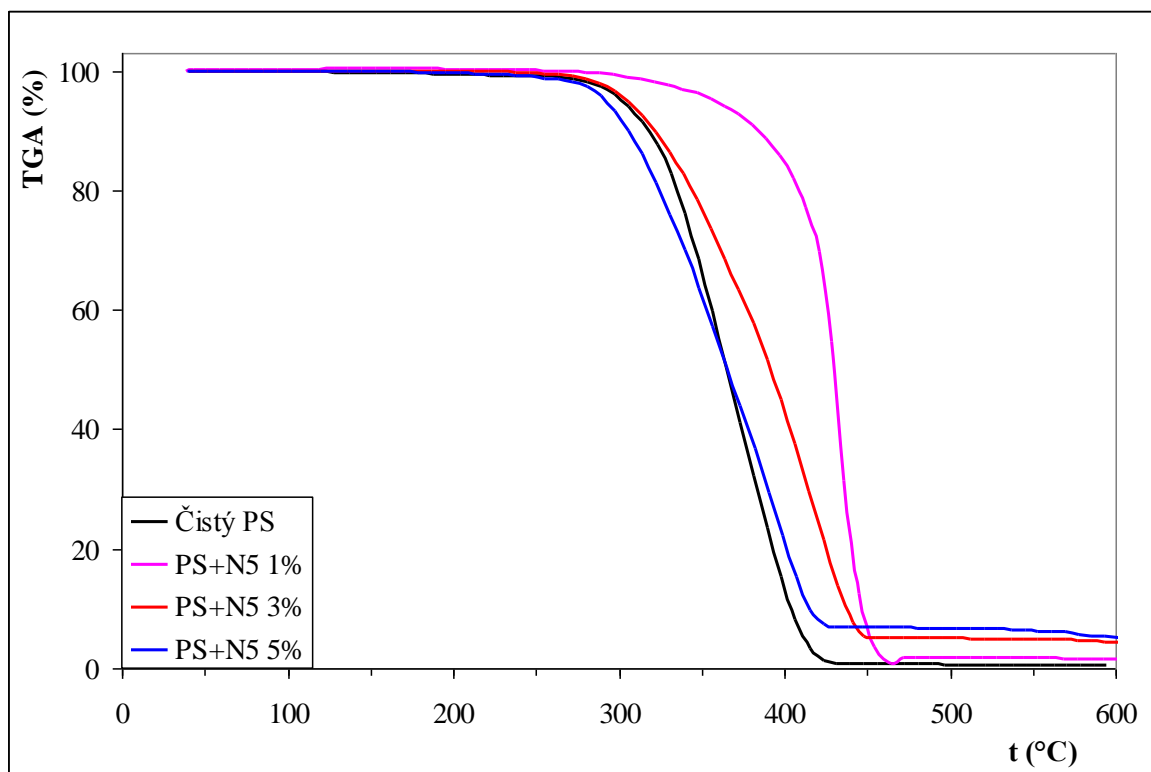
Naměřená data byla analyzována v rozmezí teplot 250 – 500 °C a váhové úbytky odpovídají degradaci polymerní matrice a organické složce organosilikátového vrstevnatého nanoplňiva viz tabulka č. 7. Residuum odpovídá přibližně procentu plnění PS matrice a obsahuje redukované zbytky silikátů.

Pyrolýza PS je jednostupňová degradace, kde hlavními produkty jsou monomer styrenu a některé jeho oligomery (dimer, trimer, a pentamer) [53]. Předpokládaný mechanismus tepelné degradace – trhání polymerního řetězce je především radikálový proces a může být zcela náhodný, tzn. náhodné rozrušení polymerního řetězce. Oligomery vznikají především jako produkty přenosu radikálové reakce. Např. Kruse a spol. [54] uvedli mechanistický model sestávající z 2700 dílčích reakcí definujících pyrolýzu PS. Detailní mechanismus de-
gradačních reakcí polymeru nebo nanokompozitů je všeobecně neznámý. V přítomnosti nízkých koncentrací silikátových nanoplňiv (1 – 5 %) se obecně zvyšuje tepelná stabilita polymerů, jelikož rychlost difuze plynu z polymerní matrice bývá redukována přítomností oxidů železa jako lapače radikálů i když obsah těchto oxidů v jílovitých nanomateriálech je velmi malý [49]. Jíly zbrzdíují trhání polymerních řetězců a tvoří alumino – silikátovou bariéru, což je patrné i z DTA analýzy zmenšením de-
gradačního píku.

Na DTA křivkách (Příloha I) sledujeme malé endotermické píky kolem 110 °C, které značí teplotu skelného přechodu. V průměru tedy došlo k posunutí této teploty o 5 °C. S přihlédnutím do tabulky č. 7 ji nejvíce ovlivňuje Mikromletý vápenec, kde došlo ke zvýšení teploty skelného přechodu o 10 °C v porovnání s čistým PS.

- **Nanofil 5**

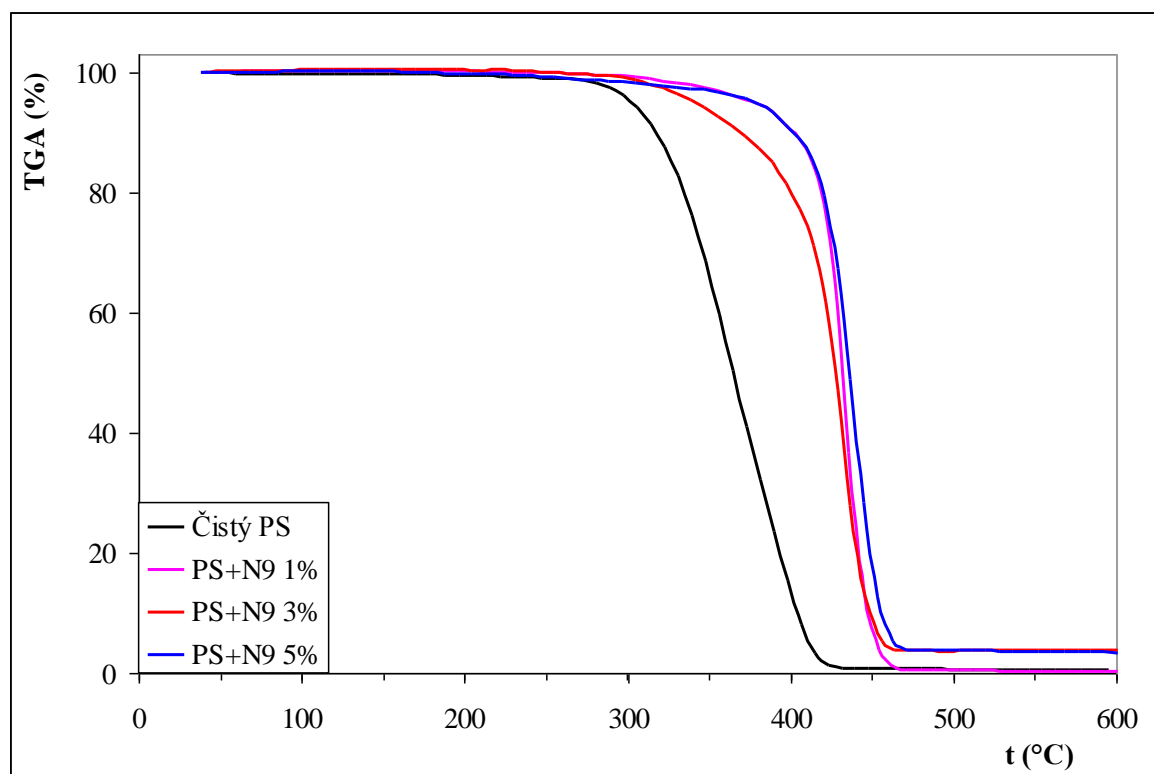
TGA analýza nanokompozitních materiálů Ps + Nanofil 5 v plnění 1, 3, 5 % v porovnání s čistým PS je na Obr. 29. Degradací teplota je definována jako teplota, při níž se objeví 5 % váhový úbytek. Nanokompozit PS + 1 % Nanofil 5 zvyšuje termickou stabilitu polystyrenu o 95 °C než v případě čistého PS, jehož počáteční teplota degradace je 317 °C. S rostoucím procentem plnění se snižuje tepelná odolnost až do té míry, že 5 % obsah plniwa v matrici má horší tepelnou odolnost než čistý polystyren (degraduje při 294 °C).



Obr. 29: TGA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 5.

- **Nanofil 9**

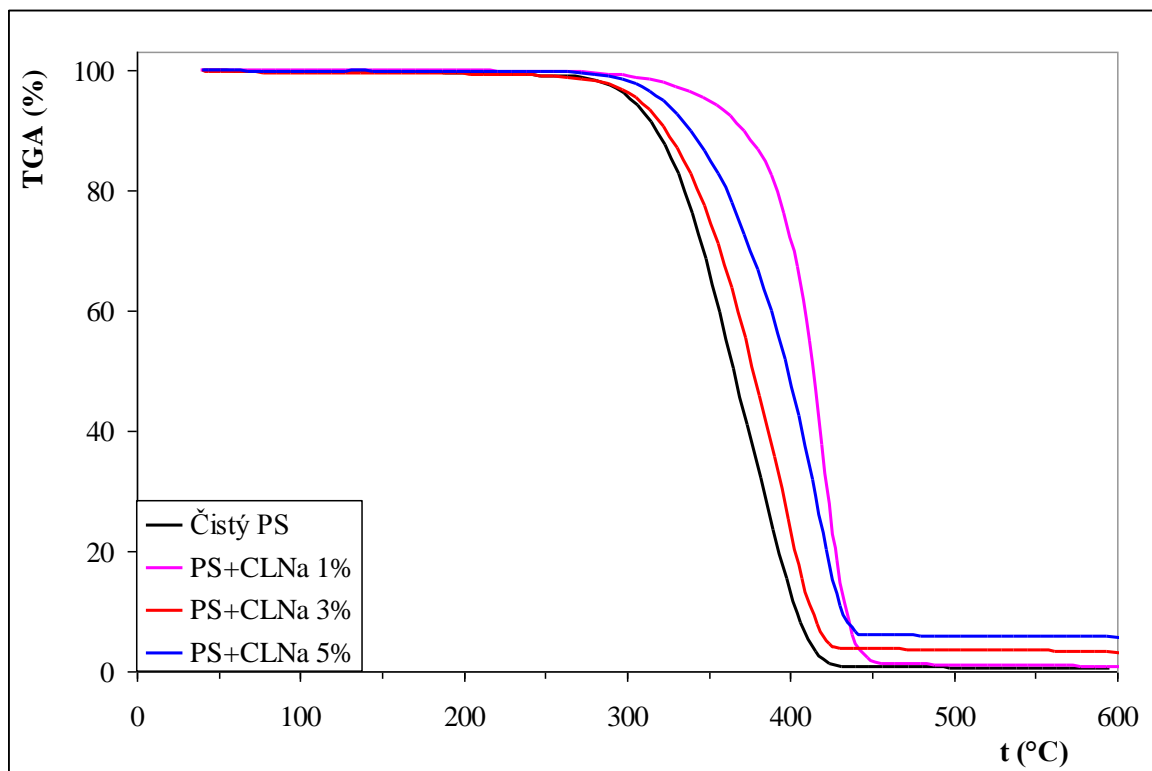
TGA analýza nanokompozitních materiálů PS + Nanofil 9 v plnění 1, 3, 5 % v porovnání s čistým PS je na Obr. 30. Nanofil 9 výrazně zvyšuje termickou stabilitu polystyrenu ve všech uvedených koncentracích. Počáteční teplota degradace je téměř totožná pro 1 % a 5 % plnění (418,3 °C a 417,6 °C). Pro nanokompozit s 3 % plněním je tato teplota 406 °C. Nanokompozity PS + 1 % a 5% tedy zvýší termickou stabilitu čistého polystyrenu o 112 °C. Je patrné, že větším procentuálním plnění tohoto jílu do polystyrenové matrice se nedosáhne vyšší odolnosti.



Obr. 30: TGA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 9.

- **Cloisite Na⁺**

TGA analýza nanokompozitních materiálů PS + Cloisite Na⁺ v plnění 1, 3, 5 % v porovnání s čistým PS je na Obr. 31. Největší zvýšení tepelné stability bylo naměřeno pro nanokompozit PS + 1% CLNa a to o 74 °C, nejmenší pak pro PS + 3% CLNa kde bylo zvýšení vůči čistému PS o 13 °C. S rostoucím procentem plnění se tepelná odolnost snižuje, ne však pod úroveň čistého polystyrenu.



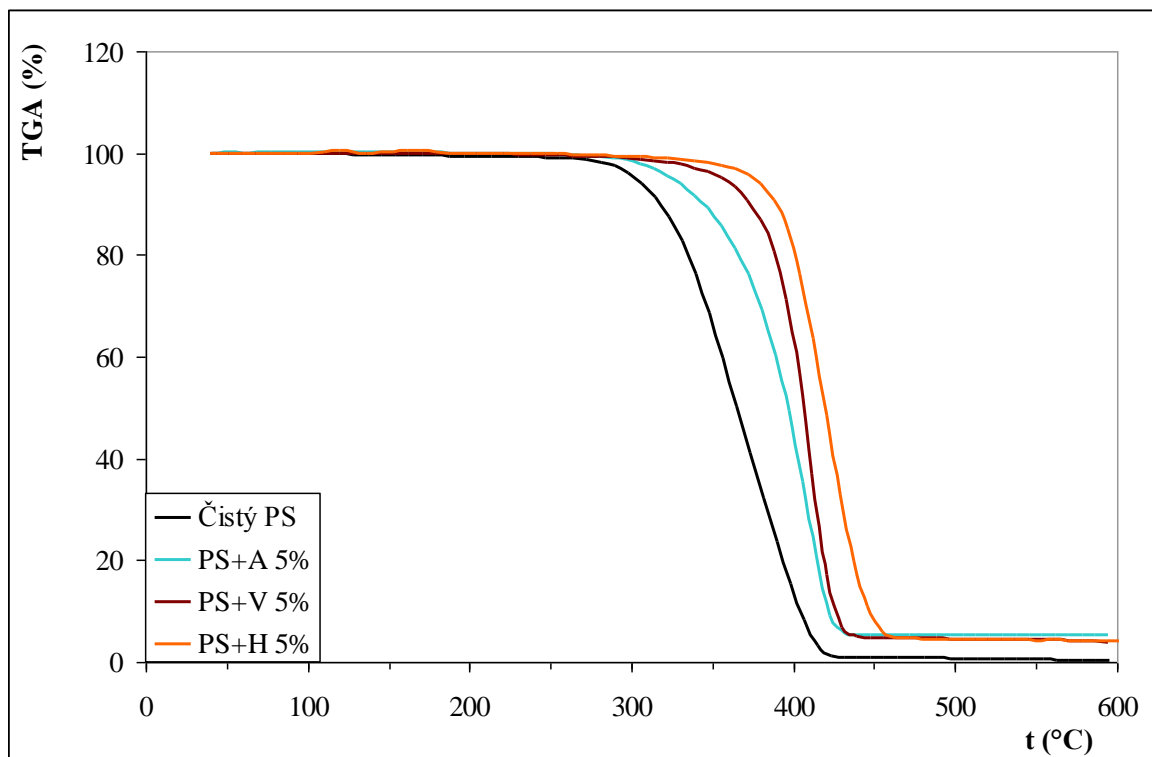
Obr. 31: TGA křivky pro všechny procenta plnění Cloisite Na⁺.

- **Aerosil, Mikromletý vápenec, Halloysite**

Termodegradace Aerosilu, Mikromletého vápence a Halloysitu v 5 % koncentraci v matrici je znázorněna na Obr. 32. Počáteční teplota rozkladu Aerosilu je 366 °C. Zvyšuje tedy tepelnou odolnost polystyrenu o 50 °C.

Teplota rozkladu Mikromletého vápence je 384 °C, což je navýšení o 67 °C proti čistému polystyrenu.

Halloysite má počáteční teplotu rozkladu 389 °C Tento nanokompozit zvyšuje o 72 °C teplotu tepelného rozkladu polystyrenu a nebereme-li v potaz vrstevnaté organosilikátové nanoplňiva, jedná se o plnivo, které nejvíc zvětšuje tepelnou degradaci polystyrenu.

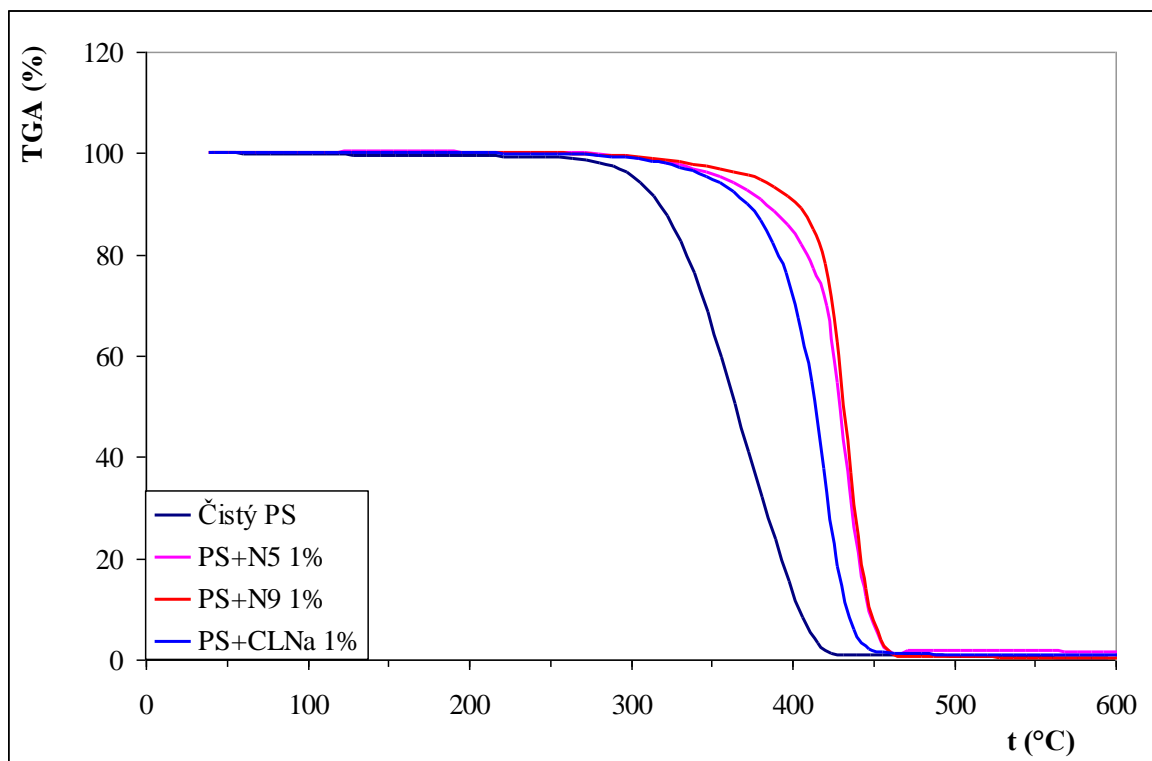


Obr. 32: TGA křivky pro Aerosil, Mikromletý vápenec a Halloysite.

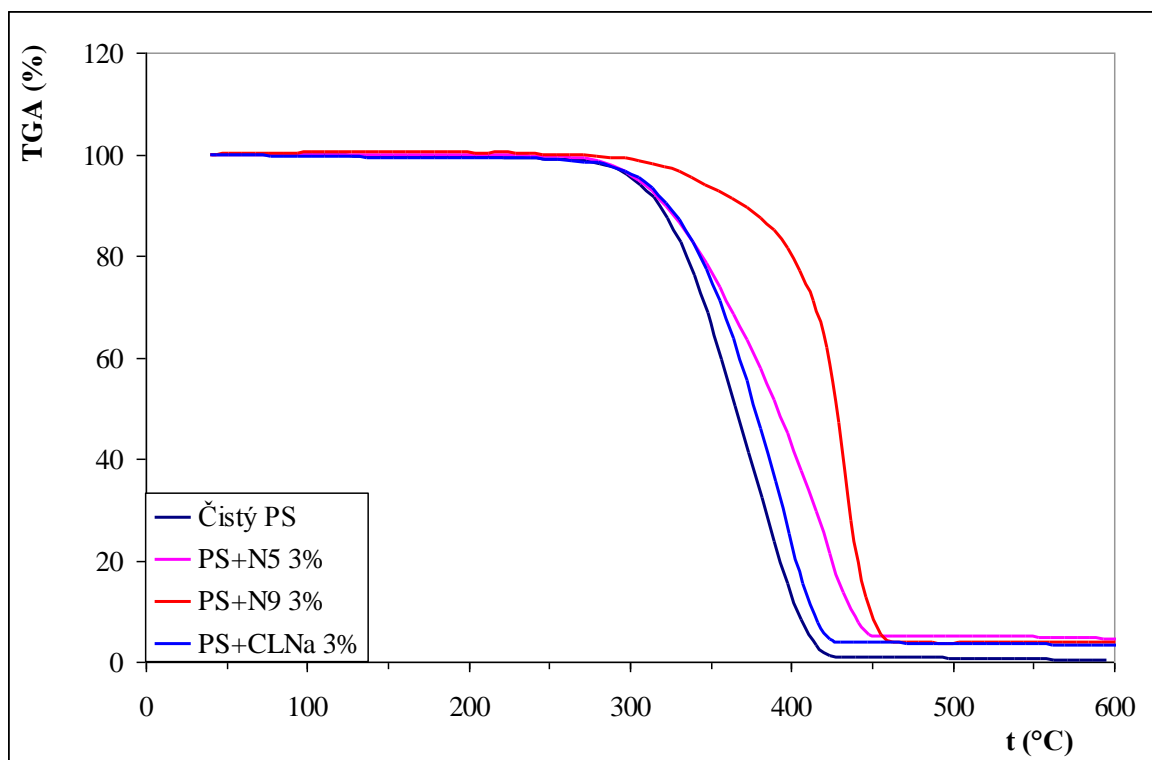
Tabulka 7: Výsledky TGA měření.

Vzorek	Váhový úbytek (%)	T _g (°C)	Onset degradace (°C)	Teplota rozkladu 1 (°C)	Teplota rozkladu 2 (°C)	Teplota rozkladu 3 (°C)
Čistý PS	-98,3	105,2	316,9	415,4	-	-
PS+N5 1%	-98,0	110,8	412,0	389,2	434,5	462,6
PS+N5 3%	-94,3	-	304,3	424,5	-	-
PS+N5 5%	-92,2	-	294,1	393,3	-	-
PS+N9 1%	-98,7	110,8	418,3	400,8	435,5	464,1
PS+N9 3%	-95,9		405,6	416	455,1	-
PS+N9 5%	-92,6	110,7	417,6	402,4	440,8	467,8
PS+CLNa 1%	-98,1	110,7	391,3	421,6	-	-
PS+CLNa 3%	-94,7	-	329,8	398,4	-	-
PS+CLNa 5%	-93,6	-	319,3	435,2	-	-
PS+A 5%	-94,5	108,7	365,5	363,2	425,5	-
PS+V 5%	-95,1	114,2	384,2	412	-	-
PS+H 5%	-95,4	113,3	388,6	371,4	421,6	460,1

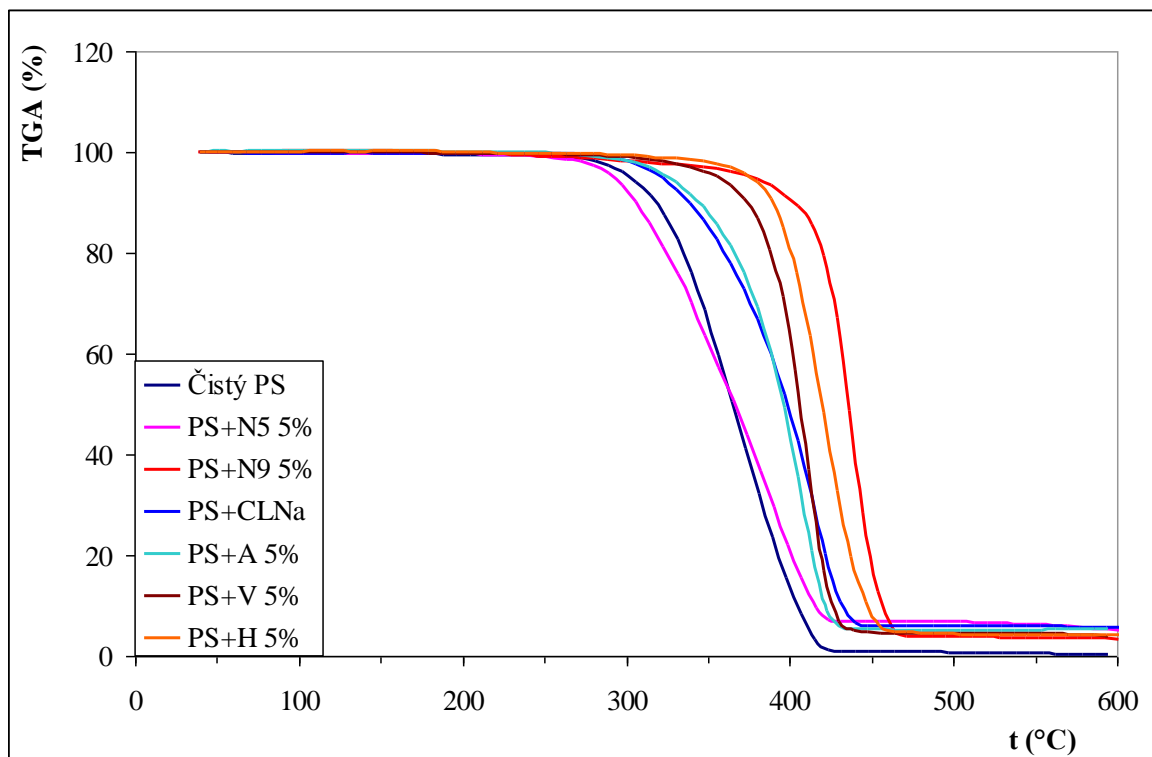
- Porovnání plniv se stejným procentem plnění



Obr. 33: TGA křivky pro 1% plnění.



Obr. 34: TGA křivky pro 3% plnění.



Obr. 35: TGA křivky pro 5% plnění.

Sledujeme porovnání tepelné stability jednotlivých plniv o stejné koncentraci mezi sebou. Na Obr. 33, 34 jsou znázorněny TGA křivky vrstevnatých organosilikátových nanoplňiv v koncentraci 1% a 3%. Největší tepelnou odolnost vykazuje Nanofil 9, nejmenší Cloisite Na⁺.

Při 5% plnění (Obr. 35) má největší tepelnou stálost opět Nanofil 9. Toto procentuální plnění razantně snížilo tepelnou odolnost Nanofilu 5 (viz. výše), ze kterého se stalo nanoplňivo s nejhorší tepelnou odolností ze všech studovaných plniv. V porovnání všech plniv v koncentraci 5% mají největší tepelnou odolnost Nanofil 9, Halloysite a Mikromletý vápennec.

S ohledem na tabulku č. 7, vykazují nejlepší tepelnou odolnost polystyrenové nanokompozity s 1% Nanofilem 9, 5% Nanofilem 9 a 1% Nanofilem 5.

8.2 DMA

Mechanické vlastnosti polystyrenu za zvyšující se teploty v závislosti na druhu použitého nanoplňiva a jeho koncentraci (1%, 3% a 5%) v PS matrici byly sledovány pomocí DMA

analýzy. Organosilikátové vrstevnaté nanoplňiva (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺) byly analyzovány ve všech uvedených koncentracích, Aerosil, Halloysite a Mikromletý vápenec pouze v koncentraci 5% v PS matrici. Jednotlivé nanokompozity byly mezi sebou vzájemně porovnány a výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 8.

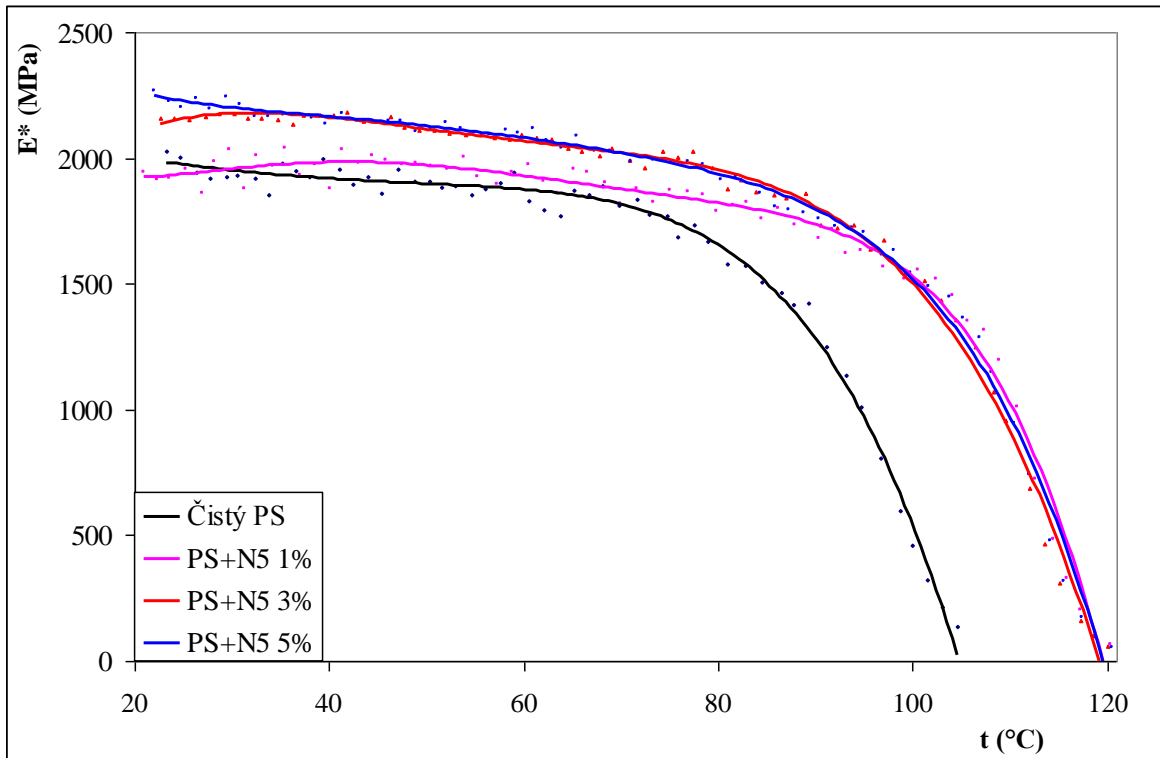
Obecně mají anorganické materiály pozitivní vliv na tahové vlastnosti, moduly a na tvrdost takového polymerního nanokompozitu. Vazebné interakce mezi PS matricí a plnivem jsou slabé [50].

- **Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺**

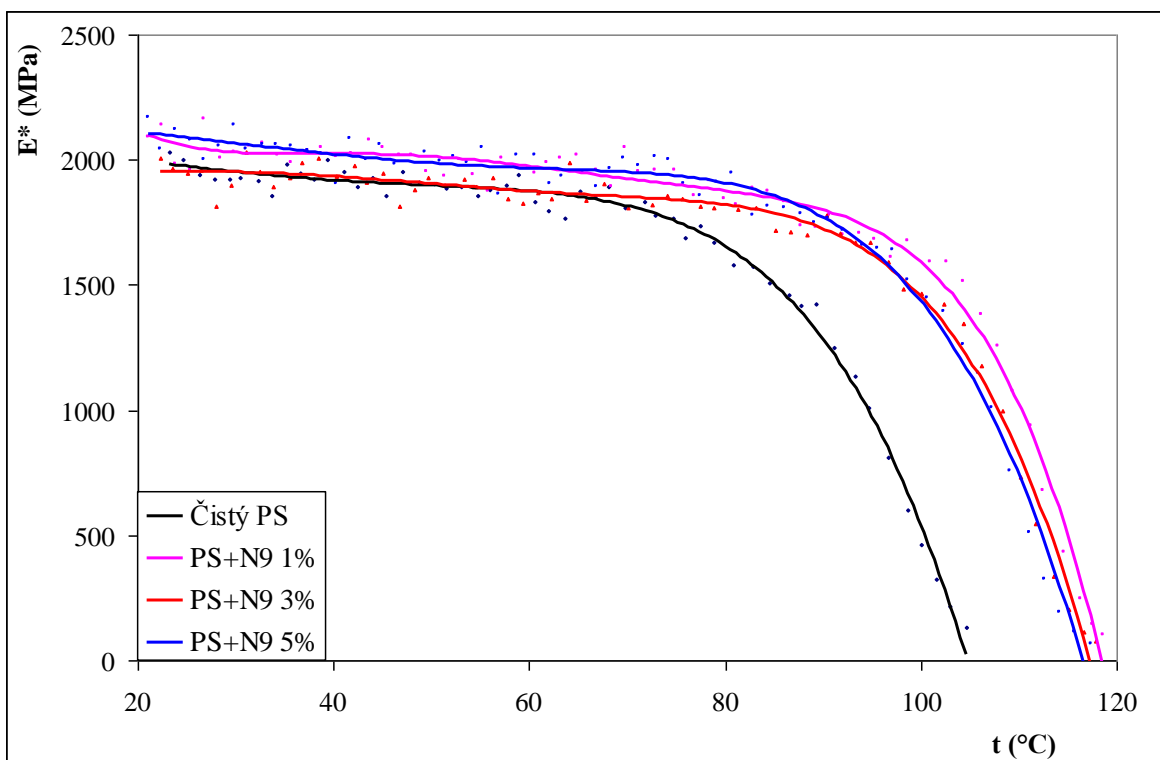
Na Obr. 36 je DMA analýza pro všechny procenta plnění PS + Nanofil 5. Při teplotě 25 °C se zvyšuje E* v přítomnosti nanokompozitu v závislosti na jeho plnění vůči čistému PS až o 12 %. Jak je patrné z analýzy absolutní dynamický modul se začíná prudce snižovat při teplotě kolem 97 °C onset, kde materiál začíná měknout (přecházet do amorfního stavu). Amorfní komponenta v polymeru dosahuje zvýšení stupně volnosti v oblasti teploty skelného přechodu PS (T_g = 90 – 105 °C) a modul klesá až k hodnotám blízcím se nule. Ztráta vlastností je prudká a kompletní a vždy se objevuje v oblasti velké strukturní nestability pod určitým zatížením [28]. Nanokompozit PS + Nanofil 5 pro různé procenta plnění vykazují posun onsetu v oblasti teploty skelného přechodu až o 18 °C.

DMA analýza pro všechny procenta plnění PS + Nanofil 9 je na Obr. 37. Při teplotě 25 °C se zvyšuje E* v přítomnosti nanokompozitu částečně v závislosti na jeho plnění. 1% a 5% plnění zvyšuje modul o 6%, kdežto 3% plnění modul při této teplotě nijak neovlivňuje. Onset teploty skelného přechodu se s rostoucím plněním posouvá k nižším hodnotám, kvůli vysoké viskozitě disperze montmorillonit/styren, která ovlivňuje šíření iniciačních molekul a propagaci řetězce během polymerizace [51].

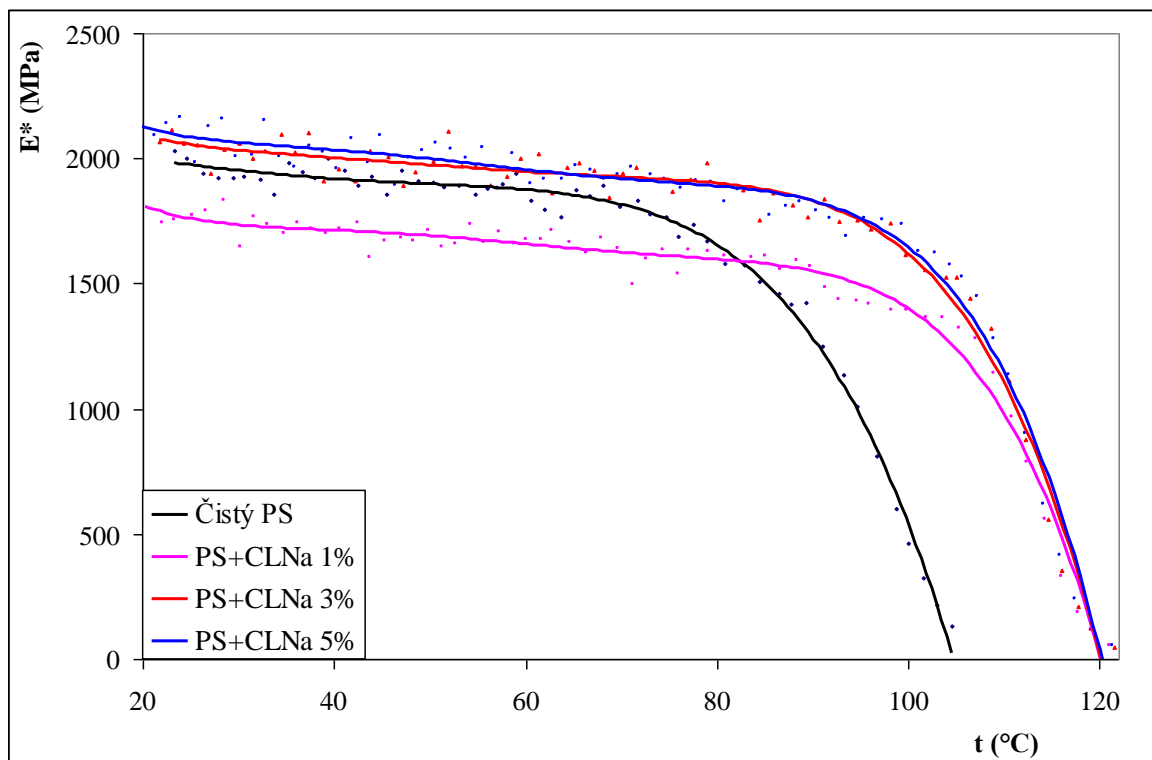
Na Obr. 38 je DMA analýza pro všechny procenta plnění PS + Cloisite Na⁺. Při teplotě 25 °C je při 1 % plnění modul o 10 % nižší než v případě čistého PS. Při 3 % a 5 % se modul však výrazně zvýší na hodnotu až 2078 MPa, což představuje 20 % nárůst proti 1 % plnění. Onset teploty skelného přechodu s rostoucím plněním klesá k nižším hodnotám a je o 17 °C vyšší než v případě čistého PS.



Obr. 36: DMA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 5.



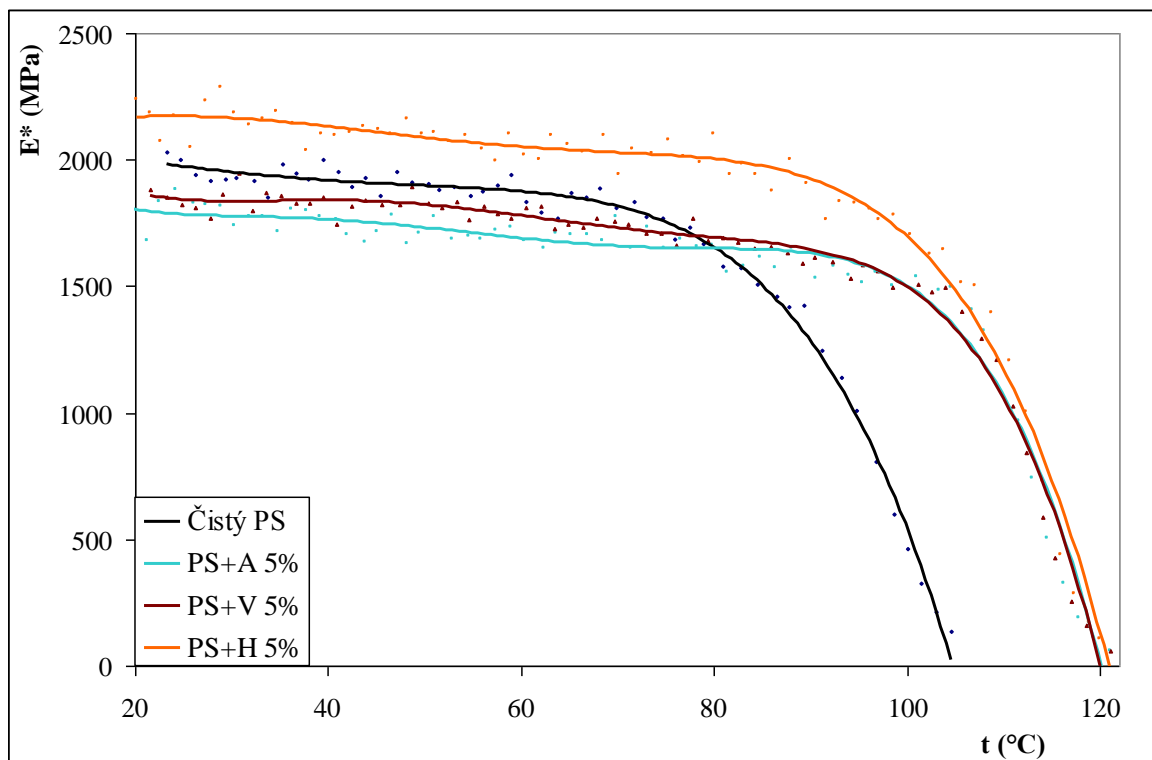
Obr. 37: DMA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 9.



Obr. 38: DMA křivky pro všechny procenta plnění Cloisite Na⁺.

- **Aerosil, Mikromletý vápenec, Halloysite**

Na Obr. 39 jsou znázorněny DMA křivky Aerosilu, Mikromletého vápence a Halloysitu pro 5% plnění v polystyrenu. Při teplotě 25 °C Aerosil a Mikromletý vápenec výrazně snižují modul, kdežto Halloysite jej výrazně zvyšuje (o 10 %). Onset teploty skelného přechodu je v případě Aerosilu a Mikromletého vápence o 22 °C větší, než u čistého PS.



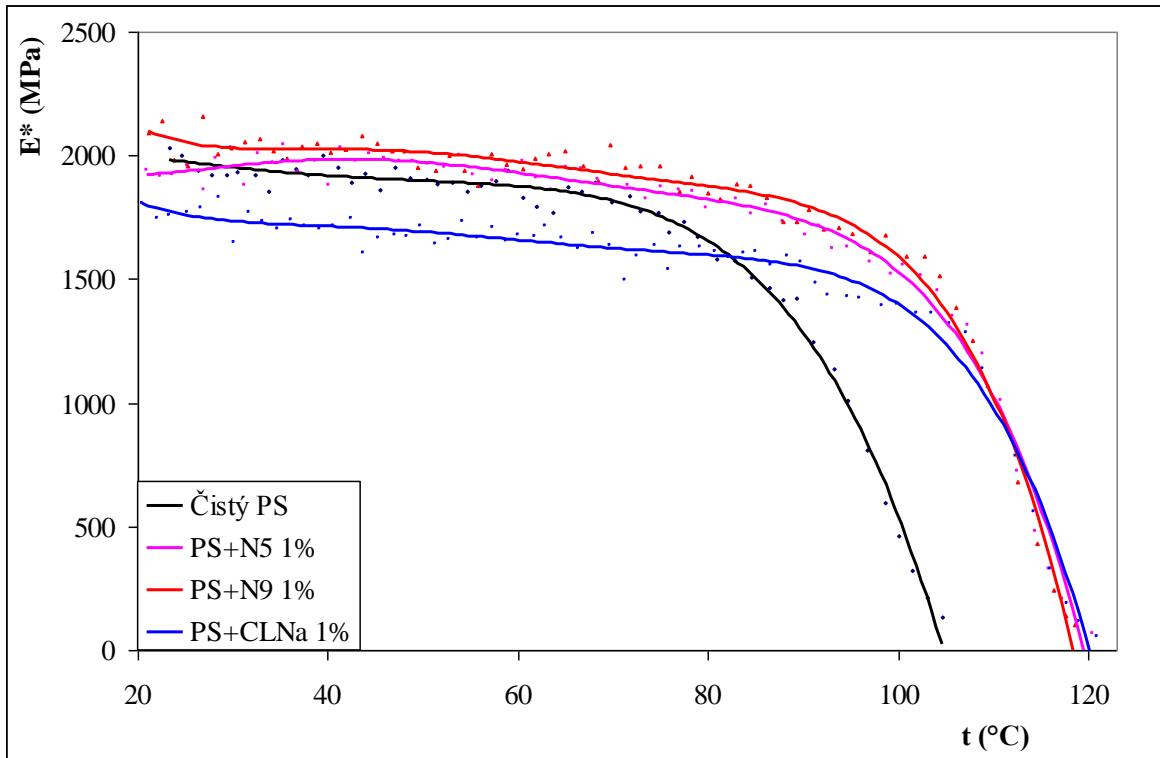
Obr. 39: DMA křivky pro Aerosil, Vápenec a Halloysite.

Tabulka 8: Výsledky DMA měření.

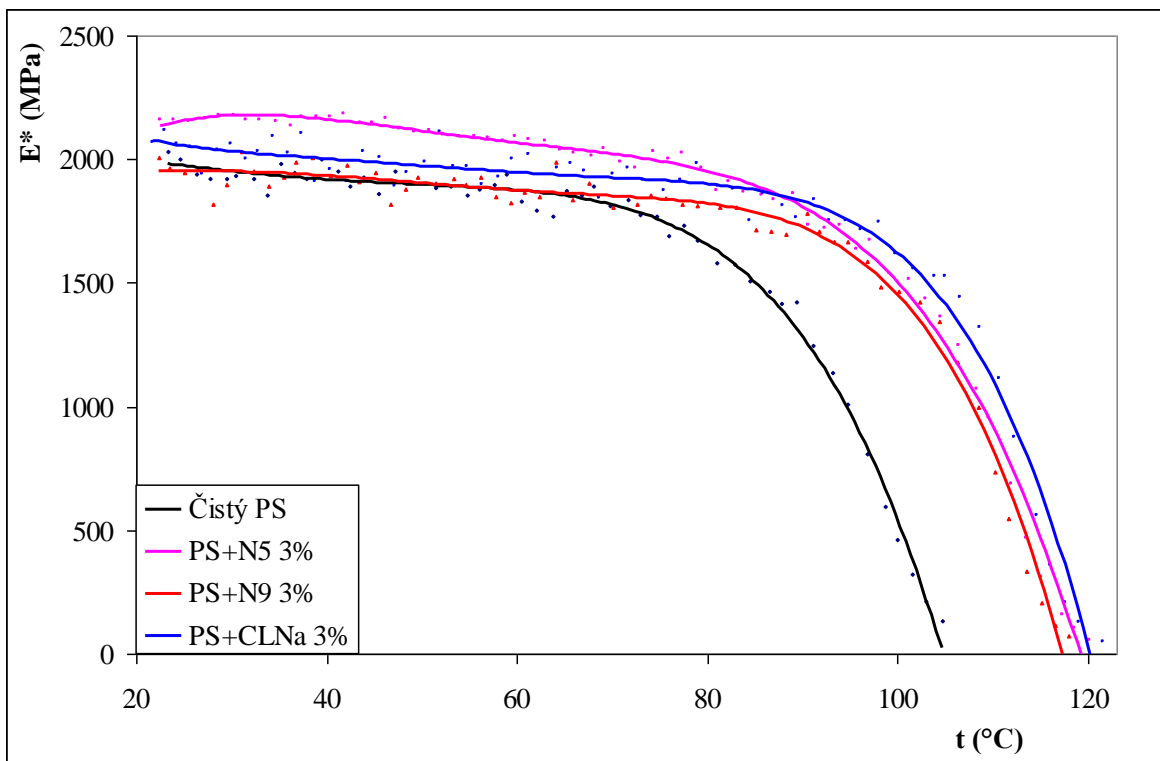
Vzorek	E_{25}^* (Mpa)	Onset T_g (°C)	Vzorek	E_{25}^* (Mpa)	Onset T_g (°C)
Čistý PS	1941,2	82,2	PS+CLNa 1%	1744,5	99,9
PS+N5 1%	1992,0	100,6	PS+CLNa 3%	2052,9	99,7
PS+N5 3%	2153,0	97,1	PS+CLNa 5%	2078,0	99,3
PS+N5 5%	2201,3	98,1			
PS+N9 1%	2032,8	100,9	PS+A 5%	1777,9	103,3
PS+N9 3%	1948,8	96,7	PS+V 5%	1840,0	104,0
PS+N9 5%	2080,5	95,6	PS+H 5%	2167,5	100,4

E_{25}^* – hodnota dynamického modulu pružnosti při 25 °C.

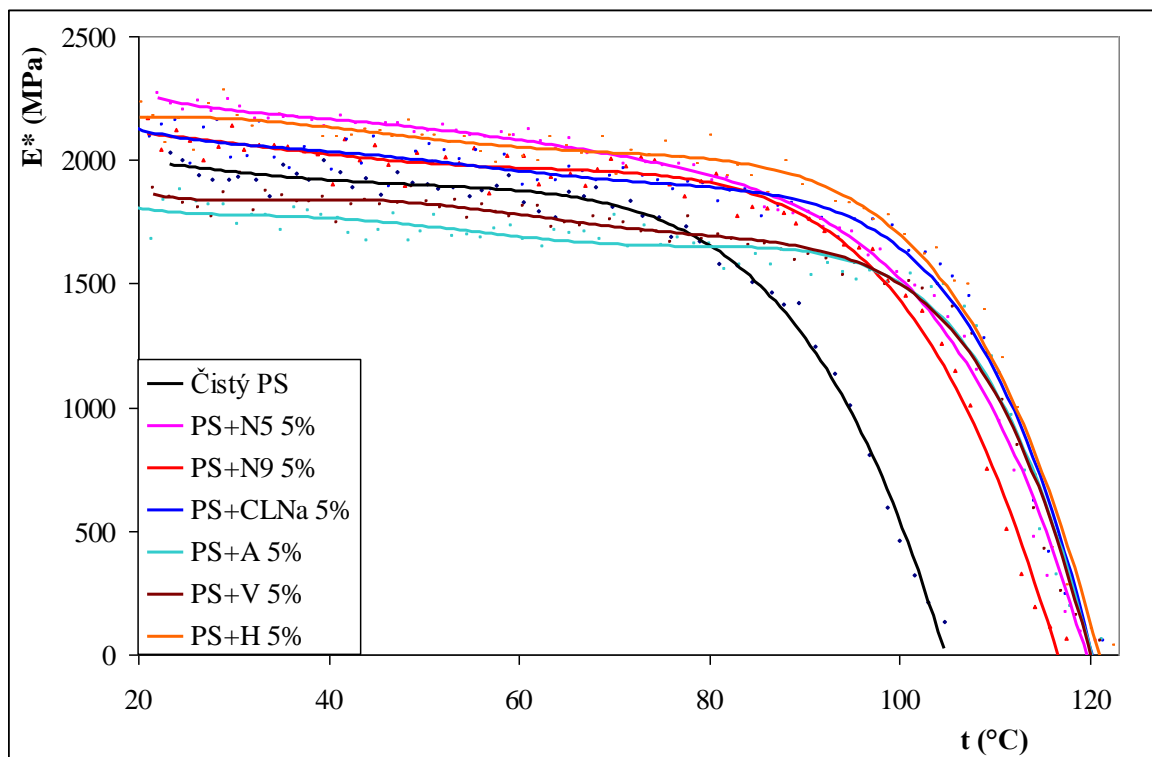
- Porovnání plniv se stejným procentem plnění



Obr. 40: DMA křivky pro 1% plnění.



Obr. 41: DMA křivky pro 3% plnění.



Obr. 42: DMA křivky pro 5% plnění.

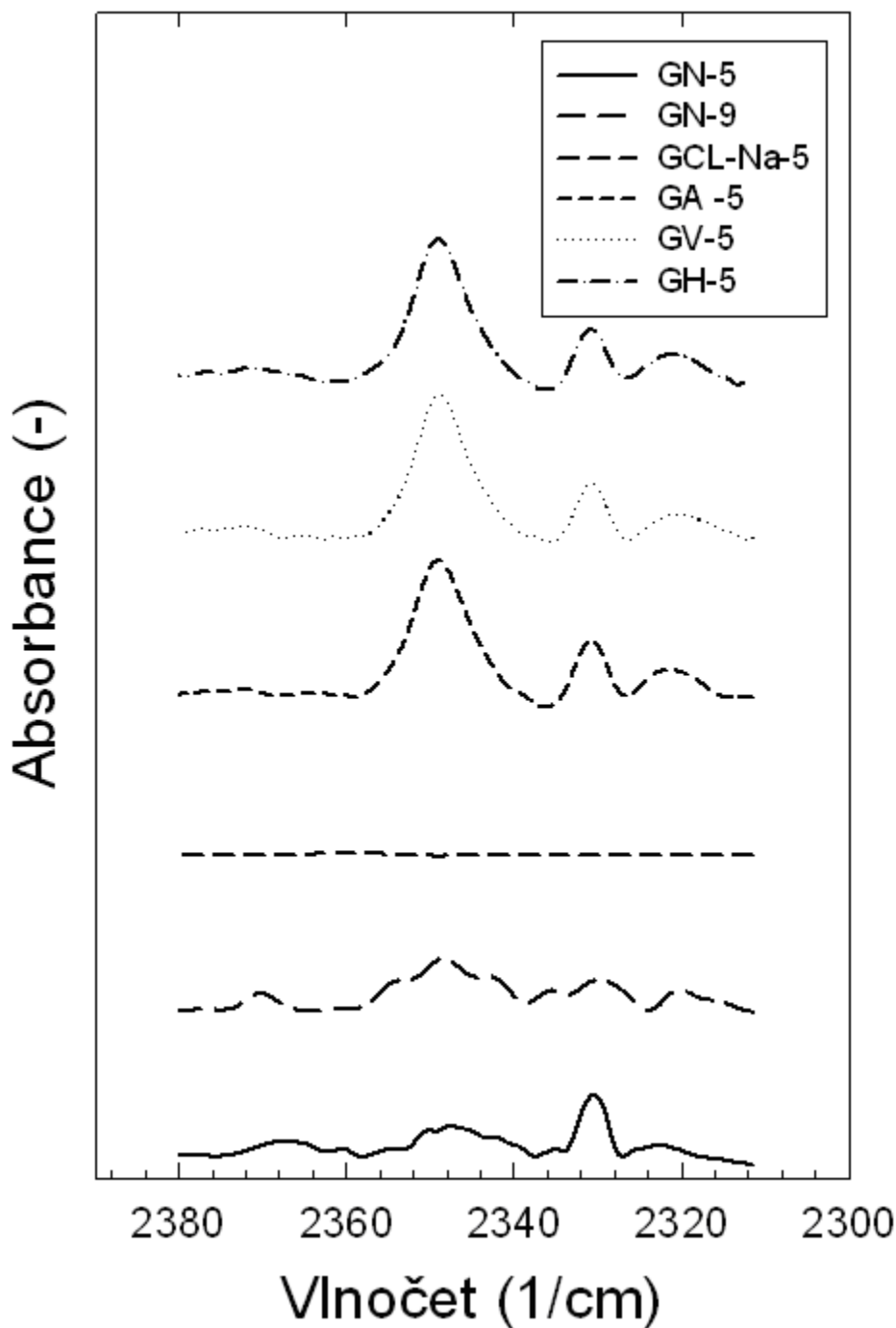
Porovnáme-li vzájemně stejné stupně plnění vrstevnatých organosilikátových nanoplňiv, vykazuje Nanofil 5 při všech třech stupních plnění nejlepší mechanické vlastnosti nanokompozitu. Při 1 % plnění Cloisite Na^+ výrazně snižuje E^* modul polystyrenu, Nanofil 9 má modul vyšší o téměř 15 %. Zaměříme-li se na Nanofil 9, vidíme, že v porovnání s výše uvedenými nanoplňivy při 3 % plnění nijak nezlepšuje modul pružnosti čistého polystyrenu. Při porovnání všech plňiv v koncentraci 5 % při 25 °C nejvíce zvyšují absolutní modul pružnosti Nanofil 5, Halloysite a Nanofil 9.

8.3 FTIR

FTIR spektra byla naměřena pouze pro nanokompozity s 5 % obsahem plniva jako rozdílová spektra metodou ATR na ZnSe krystalu pomocí vícenásobného odrazu, a jsou na Obr. 43. Všechna spektra byla upravena Kubelka – Munk korekcí na ATR. Při daném typu vzorku bylo možno měřit pouze v rozsahu od 2310 cm^{-1} do 2380 cm^{-1} .

Výrazný pík při 2370 cm^{-1} , který byl měřen pro všechna plniva zřejmě odpovídá vibracím CO_2 skupiny v hojné míře adsorbované na alumino – silikátové skupiny $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$, který je

potřebný při zesíťování těchto nanokompozitních materiálů [55]. Důvod vzniku tohoto pásu je spojen s přípravou nanokompozitů ve dvoušneku při sníženém tlaku. Chemické vazby mezi Al a O jsou typu AlO_4 (tetraedry) a AlO_6 (oktaedry) s charakteristickými stretching vibracemi typickými mezi Al – O, $900 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Dále charakteristické vibrace jílových materiálů se objevují v tzv. oblasti OH stretching $3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, intenzita a lokace těchto pásů je citlivá na interkalaci organických molekul [56].



Obr. 43: Rozdílová FTIR/ATR spektra nanokompozitů s 5 % obsahem plniva.

8.4 XRD

Spektra pro všechny procenta plnění byla pořízena pouze pro vrstevnaté jílové nanoplňiva (Nanofil 5, Nanofil 9, Cloisite Na⁺). Pro ostatní plňiva byly měřeny pouze nanokompozity s 5% plněním. Relevantní oblast měření vzhledem k možnostem měřicího zařízení je od 2° (Obr. 71). Velikost jednotlivých píků je závislá na koncentraci plňiva v matrici. Tato metoda pouze usuzuje na teoretickou strukturu uvnitř nanokompozitu, a proto je potřeba ji ještě doplnit reálnými snímky z TEM.

Píky, které se vyskytují v oblasti 2° - 10° značí interkalovanou oblast, kde došlo k oddělení částic plňiva matricí tak, že vytvořili vrstevnatou strukturu. Výskyt píků v této oblasti znamená, že mezivrstevná vzdálenost částic plňiva je řádově v jednotkách nanometrů. Pokud se v této oblasti píky nevyskytly, jedná se o exfoliovanou nebo částečně exfoliovanou oblast [52].

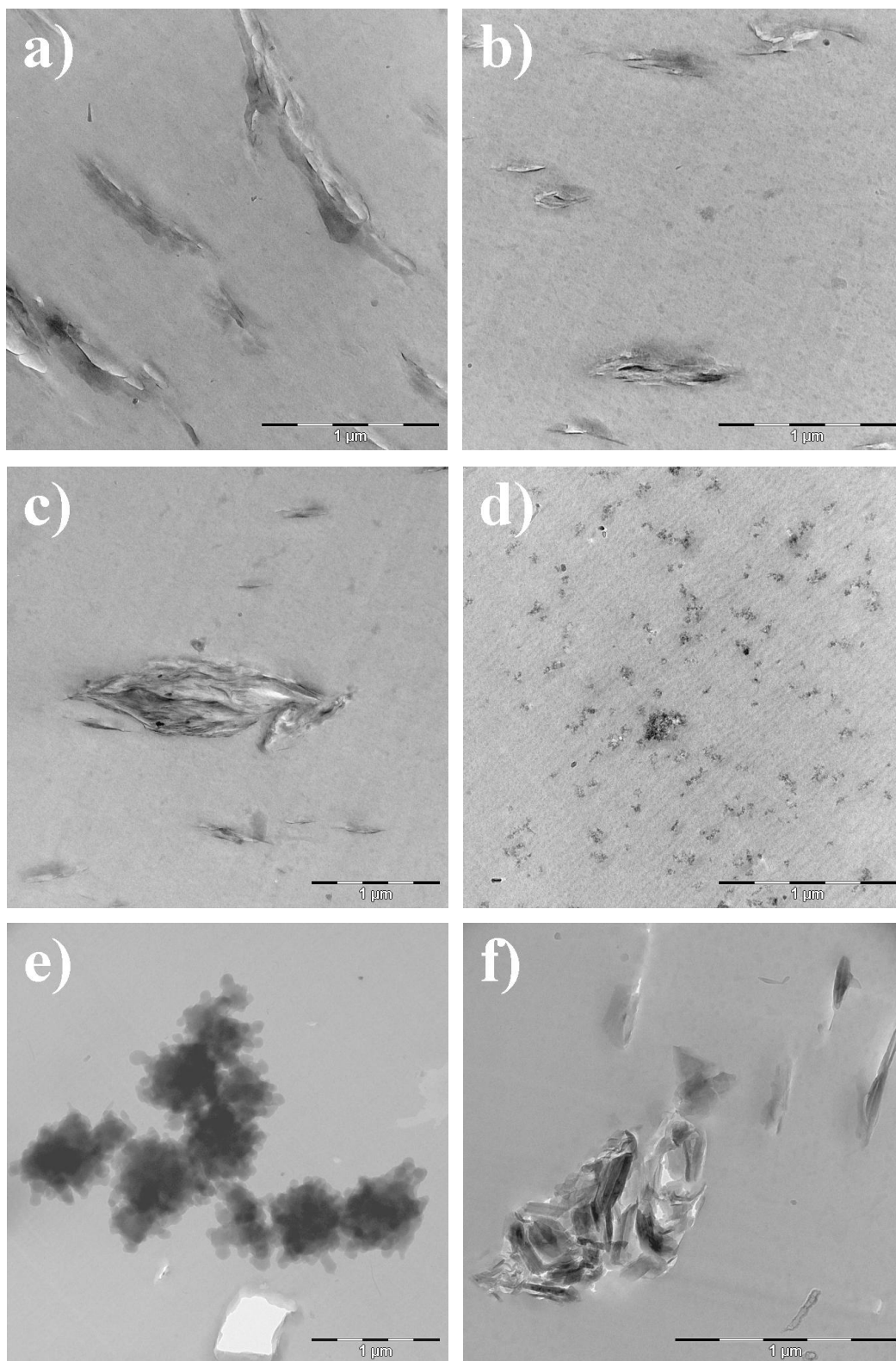
V příloze III jsou znázorněna a porovnána XRD spektra čistých plniv, polystyrenu a jejich nanokompozitů pro studované procenta plnění. Z výsledků plyne, že interkalovaná struktura byla zjištěna u plniv Nanofil 5 a Nanofil 9, která je patrná na snímcích z TEM na Obr. 44.

U plniv Cloisite Na⁺ a Halloysite (Obr. 73 a 76), u kterých byla v jejich čisté formě naměřena možná vrstevnatá struktura, došlo při smísení s polystyrénovou matricí k exfoliaci nebo částečné exfoliaci.

Ačkoliv záznam čistého plňiva Aerosil (Obr. 74) naznačil strukturu s mezivrstevnou vzdáleností v řádech nanometrů, po smísení s polystyrenem nebyly tyto píky zaznamenány. Z TEM snímků je patrné, že Aerosil ve formě kuliček je libovolně rozptýlen v matrici. O žádnou pravidelnou strukturu se tedy nemohlo jednat.

U Mikromletého vápence (Obr. 75) nebyl na pomoci XRD analýzy zjištěn náznak žádné struktury. Na TEM snímku je patrné, že se toto plňivo shlukuje do větších plošných útvarů tzv. agregátů.

8.5 TEM



Obr. 44: TEM snímky nanoplňiv v PS matrici: a) Nanofil 5, b) Nanofil 9, c) Cloisite Na⁺, d) Aerosil, e) Mikromletý vápenec, f) Halloysite.

ZÁVĚR

Termická stabilita materiálů byla charakterizována metodami TGA/DTA. Bylo prokázáno, že procentuální plnění přímo ovlivňuje tepelnou odolnost pouze u nanokompozitu PS + Nanofil 5, která se s rostoucím stupněm plnění výrazně zhoršovala. U ostatních vrstevnatých organosilikátových plniv tato závislost nebyla prokázána. Nanokompozit PS + Nanofil 9 vykazoval ze všech testovaných vzorků největší termickou odolnost. Teplota skelného přechodu se zvětšila v průměru o 5 °C a nezávisela na procentuálním plnění.

Mechanické vlastnosti nanokompozitů byly sledovány dynamickou mechanickou analýzou v závislosti na zvyšující se teplotě a procentuálním plnění u jednotlivých vzorků. Jak je patrné z výsledků, procento plnění přímo ovlivňuje absolutní dynamický modul pružnosti a to tak, že s rostoucím podílem plniva v matrici se zvětšuje hodnota modulu pružnosti a tudíž i mechanické vlastnosti vzorku. Organosilikátové nanoplňiva při porovnání s ostatními plnivy modul pružnosti výrazně zvyšovala, především v koncentraci 5 %, Aerosil a Mikromletý vápenec jej snižovali. Došlo ke dvojnásobnému zvětšení činitele vnitřního tlumení materiálu. Procento plnění nebo změna nanoplňiva tohoto činitele ovlivňují minimálně. Byla zaznamenána závislost onsetu teploty skelného přechodu, která se zvětšila v průměru o 17 °C, na stupni plnění kde s rostoucí koncentrací plniva velikost onsetu klesá.

Přítomnost silikátů následně potvrdila FTIR/ATR analýza. XRD analýza a TEM snímky prokázaly interkalovanou strukturu u plniv Nanofil 5 a Nanofil 9.

Při porovnání výsledků z jednotlivých analýz plyne přímá závislost mezi tepelnými a mechanickými vlastnostmi u nanokompozitu PS + Nanofil 9. Při koncentraci 1 a 5 % v matrici má materiál lepší jak tepelné tak mechanické vlastnosti než v 3 % plnění. Sledujeme-li DTA křivku, vidíme, že tepelný efekt při degradaci u 3 % plnění probíhá ve dvou krocích a ne ve třech jak je tomu o ostatních dvou stupňů plnění.

Plniva, které nejvíce zvyšují tepelné a mechanické vlastnosti polystyrenu jsou Nanofil 9 ve všech studovaných procentech plnění, Nanofil 5 v koncentraci 1% a Halloysite. Je tedy zřejmé, že organosilikátové nanoplňiva svými vlastnostmi daleko převyšují ostatní námi studovaná nanoplňiva.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I, skriptum, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [2] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie II, skriptum, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [3] LARSON, B. Introduction to Materials and Processes, Iowa State University, [on-line] 2001 – 2012. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.ndt-ed.org/>>.
- [4] Macrogalleria Level 3, University of Southern Mississippi, [on-line] 2005. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.pslc.ws/mactest/level3.htm>>.
- [5] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, [on-line] 2007. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://old.iupac.org/goldbook/TT07168.pdf>>.
- [6] ČERMÁK, R. Materiály z přednášek PPF summer school, Introduction to Polymer science, Tomas Bata University in Zlin.
- [7] SOVA, M. KREBS, J. Termoplasty v praxi – svazek 2, Verlag Dashöfer, Praha 2001, ISBN 80-86229-15-7.
- [8] DUCHÁČEK, V. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití, VŠCHT PRAHA 1995, ISBN 80-7080-241-3.
- [9] STOKLASA, K. Materiály z přednášek předmětu Makromolekulární chemie I, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009.
- [10] GAUSEPOHL, H. NIESSER, N. Polystyrene and Styrene Copolymers, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier 2001, ISBN 978-0-08-052358-3.
- [11] DUJKOVÁ, Z. Polystyrenové plasty s nanoplňivy, doktorské teze, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [12] BAREŠ, R. A. Kompozitní materiály, SNTL, Praha 1988.
- [13] Definice, rozdělení a historie kompozitních materiálů, [on-line] 2002. [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: <<http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>>.
- [14] WEISS, Z., KUŽVART, M. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2005.

- [15] MOGK, D. Mineralogy, Petrology and Geochemistry Across the Curriculum: Teaching Clay Mineralogy, Montana State University, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://serc.carleton.edu>>.
- [16] KUBIŠOVÁ, H. Studium možností použití nanoplňiv v polyolefinické matrici, pojednání k obhajobě doktorské práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011.
- [17] BLAŽEK, A. Termická analýza, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury 1974.
- [18] SCHUBNELL, M. UserCom 1/2005, Information for users of Mettler Toledo thermal analysis systems 21.
- [19] Thermoplastics, Collected applications, Thermal Analysis, Mettler Toledo, Switzerland.
- [20] SINGH, P. R. Characterization of Polymers by Thermal Techniques Part 2. Differential Thermal Analysis, Materiále Science Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur.
- [21] VANÍČEK, J. Metody termické analýzy, TÚ Liberec, [on-line]. [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy>>.
- [22] Kontrolní a zkušební metody, seznam studijních textů, [on-line] 2011 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pd>.
- [23] PLAATS, v. d. G. Die Praxi der Thermischen Analyse, Mettler.
- [24] HATAKEYAMA, T. Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-98362-4.
- [25] AMBROVIČ, P. Diferenciálna termická analýza, rozvoj metodík a niektoré aplikácie, Slovenská vysoká škola technická, Bratislava.
- [26] WUNDERLICH, B. Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer 2005, The Netherlands, ISBN 3-540-23629-5.
- [27] GROENEWOUD, W. Characterization of Polymers by Thermal Analysis. Elsevier 2001, The Netherlands, ISBN 0-444-50604-7.
- [28] FOREMAN, J. Dynamic mechanical analysis od polymers, reprinted from American Laboratory, January 1997.

- [29] SLÍŽOVÁ, M. Dynamická mechanická analýza polymerů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, [on-line]. [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <<http://ufmi.ft.utb.cz>>.
- [30] VAŠINA, M. Viskoelasticita materiálů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, [on-line]. [cit. 2012-04-22]. Dostupné z: <<http://ufmi.ft.utb.cz>>.
- [31] MEISSNER B., ZILVAR V., Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, SNTL, Praha 1987.
- [32] ZÝKA, J. Nové směry v analytické chemii, Svazek V, SNTL, 1989, ISBN 80-03-00113-7.
- [33] SCOTT, R, A. LUKEHART, C, M. Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley 2007, England, ISBN 978-0-470-032176.
- [34] EBERHART, J. P. Structural and Chemical Analysis of Materials, Wiley France, ISBN 0-471-95014-9.
- [35] LAPČÍKOVÁ, B. Materiály z přednášek předmětu Instrumentální metody strukturní analýzy, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012.
- [36] BALDRIAN, J. Základy fyziky polymerů. Ústav makromolekulární chemie, Československá akademie věd. Macro Praha 1987.
- [37] ROUESSAC, F. ROUESSAC, A. Chemical Analysis – Modern Instrumentation Methods and Techniques, Second Edition, Wiley 2007, England, ISBN 978-0-470-85903-2.
- [38] Infračervená spektroskopie, VŠCHT Praha, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>.
- [39] KARLÍK, M. Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů, Katedra materiálů FJFI ČVUT, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://rumcajs.fjfi.cvut.cz/fyzport/FT/2004/Difrakce/05_Karlik_CsCAsFyz_manu.pdf>.
- [40] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací, Semestrální práce, [on-line] 2007. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.unium.cz/materialy/vut/fekt/elektronova-mikroskopie-transmisni-a-rastrovaci-m10504-p1.html>>.

- [41] Material Data Sheets, KRASTEN 174, [on-line] 2009. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.berrutiplastics.com/joomla/images/productFiles/K174-2009-aj.pdf>>.
- [42] Product Bulletin/Nanofil, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Nanofil%205.pdf>.
- [43] Rockwood additives, [on-line] 2012 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.rockwoodadditives.com/nanoclay>>.
- [44] Material data sheets, Stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride, [on-line]. 2000 – 2010 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://chemicalland21.com>>.
- [45] Defoamer formulation, United States Patent Application, [on-line] 2011. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.freepatentsonline.com/y2011/0003921.html>>.
- [46] Material data sheets, Aerosil R 812, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/Pages/default.aspx>>.
- [47] SEDLMAJER, M. Odolnost SCC s využitím mikromletého vápence vůči působení chemicky agresivních prostředí, VUT Brno, [on-line] 2010. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/8tlv/TL11CZ_2221-P2.pdf>.
- [48] Material data sheets, Calplex 1, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <<http://www.calcit.si>>.
- [49] LVOV, Y. PRICE, R. Halloysite Nanotubes, [on-line]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <www.sigmaaldrich.com>.
- [50] LIN, Y., NG, M. K., CHAN, C-M., SUN, G., WU, J. Journal of Colloid and Interface Science 358 (2011) 423–429, High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [51] FU, X. QUTUBUDDIN, S. Polymer 42 (2001) 807–813, Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [52] BURMISTR, V, M., SUKHYY, K., M., SHILOV, V., V., PISSIS, P., SPANOUDAKI, A., SUKHA, I., V., TOMILO, V., I., GOMZA, Z., P., Polymer Volume 46, Issue 26, 12 December 2005, Pages 12226–12232, Synthesis, structure, ther-

mal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes), [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.

[53] BOURBIGOT, S., GILMAN, J., W., WILKIE, CH., A., Polymer Degradation and Stability 84, (2004) 483-492, Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite, [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.

[54] KRUSE T.M., WOO O.S., WONG H.W., KHAN S.S., BROADBELT L.J., Macromolecules 35 (2002) 7830-44.

[55] GRITCO, A., MOLDOVAN, M., GRECU, R., SIMON, V., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 6, December 2005, p. 2845 – 2847, Thermal and Infrared Analyses of Aluminosilicate Glass Systems for Dental Implants, [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.

[56] JOHNSTON, C., T., SPOSITO, G., BOCIA, D., F., BIRGE, R., R., J. Phys. Chem. 1984, 88, 5959 – 5964, Vibrational Spectroscopic Study of the Interlayered Kaolinite-Dimethyl Sulfoxide Complex, [on-line]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS		Akrylonitril butadien styren
ATR		Zeslabená totální reflektance
DTA		Diferenciální termická analýza
FTIR		Fourier transform infrared spectroscopy
HIPS		Houževnatý polystyren
MMT		Montmorillonit
PS		Polystyren
SAN		Styren akrylonitril
TEM		Transmisní elektronová mikroskopie
TGA		Termogravimetrická analýza
XRD		Rentgenová difraktometrie
A	[-]	Absorbance
d	[nm]	Mezirovinná vzdálenost
E	[Pa]	Youngův modul pružnosti
E _d	[Pa]	Absolutní dynamický modul pružnosti
E*	[Pa]	Komplexní dynamický modul pružnosti
E′	[Pa]	Soufázový modul
E′′	[Pa]	Ztrátový modul
G	[J]	Gibbsova energie
H	[J]	Entalpie
ITT	[g/10min]	Index toku taveniny
n	[-]	Řád odrazu
S	[J/K]	Entropie
t	[s]	Čas

T	[K]	Termodynamická teplota
T	[%]	Transmitance
T_g	[°C]	Teplota skelného přechodu
T_m	[°C]	Teplota tání
T_0	[K]	Počáteční teplota vzorku
w	[kg]	Okamžitá hmotnost
\emptyset	[°C/min]	Rychlost ohřevu
w_p	[%]	Procentuální úbytek hmotnosti
δ	[-]	Fázový posun
$\tan \delta$	[-]	Činitel vnitřního tlumení
ε	[-]	Deformace
ε_0	[-]	Poměrná deformace
ε^*	[-]	Komplexní deformace
Θ	[°]	Difrakční úhel
λ	[nm]	Vlnová délka
ρ	[kg/m ³]	Hustota
σ	[Pa]	Napětí
σ_0	[Pa]	Amplituda napětí
σ^*	[Pa]	Komplexní napětí
ϕ	[lx]	Záření soustavou propuštěné
ϕ_0	[lx]	Záření do soustavy vstupující
ω	[rad · s ⁻¹]	Kruhová frekvence

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Typy makromolekul [3].</i>	12
<i>Obr. 2: Krystalicko amorfní struktura [1].</i>	13
<i>Obr. 3: Maltézské kříže HDPE (vlastní měření).</i>	14
<i>Obr. 4: Rozdělení spotřeby plastů ve světě (data z roku 2001) [7].</i>	15
<i>Obr. 5: Polymerace styrenu [4].</i>	15
<i>Obr. 6: Schéma přípravy styrenových plastů [9].</i>	16
<i>Obr. 7: Rozdělení kompozitních materiálů [13].</i>	19
<i>Obr. 8: Struktura kompozitů s jílovým plnivem [13].</i>	19
<i>Obr. 9: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení [14].</i>	20
<i>Obr. 10: Struktura montmorillonitu [15].</i>	21
<i>Obr. 11: Postup volby vhodné termoanalytické metody.</i>	23
<i>Obr. 12: Schéma DTA analyzátoru [23].</i>	25
<i>Obr. 13: Modelová křivka DTA.</i>	26
<i>Obr. 14: Schéma termogravimetru [23].</i>	29
<i>Obr. 15: Křivka dehydratace skalice modré.</i>	30
<i>Obr. 16: Schéma DMA analyzátoru [23].</i>	34
<i>Obr. 17: Braggova podmínka.</i>	36
<i>Obr. 18: XRD analyzátor.</i>	36
<i>Obr. 19: Záznam XRD grafu [19].</i>	37
<i>Obr. 20: Typické uspořádání FTIR analyzátoru [37].</i>	40
<i>Obr. 21: Schéma TEM tubusu [38].</i>	41
<i>Obr. 22: SHIMADZU DTG-60.</i>	45
<i>Obr. 23: MICROTOM MS 2 (vlevo), nařezaný vzorek pro TGA (vpravo).</i>	46
<i>Obr. 24: DMA DX04T.</i>	46
<i>Obr. 25: FTIR – 8601PC.</i>	47
<i>Obr. 26: Detail měřící hlavy stroje PANalytical X'Pert PRO.</i>	48
<i>Obr. 27: JEM 200CX.</i>	48
<i>Obr. 28: Princip označování vzorků.</i>	49
<i>Obr. 29: TGA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 5.</i>	50
<i>Obr. 30: TGA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 9.</i>	51
<i>Obr. 31: TGA křivky pro všechny procenta plnění Cloisite Na⁺.</i>	52

<i>Obr. 32: TGA křivky pro Aerosil, Mikromletý vápenec a Halloysite.</i>	53
<i>Obr. 33: TGA křivky pro 1% plnění.</i>	54
<i>Obr. 34: TGA křivky pro 3% plnění.</i>	54
<i>Obr. 35: TGA křivky pro 5% plnění.</i>	55
<i>Obr. 36: DMA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 5.</i>	57
<i>Obr. 37: DMA křivky pro všechny procenta plnění Nanofilu 9.</i>	57
<i>Obr. 38: DMA křivky pro všechny procenta plnění Cloisite Na⁺.</i>	58
<i>Obr. 39: DMA křivky pro Aerosil, Vápenec a Halloysite.</i>	59
<i>Obr. 40: DMA křivky pro 1% plnění.</i>	60
<i>Obr. 41: DMA křivky pro 3% plnění.</i>	60
<i>Obr. 42: DMA křivky pro 5% plnění.</i>	61
<i>Obr. 43: Rozdílová FTIR/ATR spektra nanokompozitů s 5 % obsahem plniva.</i>	62
<i>Obr. 44: TEM snímky nanoplňiv v PS matrici: a) Nanofil 5, b) Nanofil 9, c) Cloisite Na⁺, d) Aerosil, e) Mikromletý vápenec, f) Halloysite.</i>	64
<i>Obr. 45: TGA/DTA křivky pro čistý PS.</i>	78
<i>Obr. 46: TGA/DTA křivky pro PS+N5 1%.</i>	78
<i>Obr. 47: TGA/DTA křivky pro PS+N5 3%.</i>	79
<i>Obr. 48: TGA/DTA křivky pro PS+N5 5%.</i>	79
<i>Obr. 49: TGA/DTA křivky pro PS+N9 1%.</i>	80
<i>Obr. 50: TGA/DTA křivky pro PS+N9 3%.</i>	80
<i>Obr. 51: TGA/DTA křivky pro PS+N9 5%.</i>	81
<i>Obr. 52: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 1%.</i>	81
<i>Obr. 53: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 3%.</i>	82
<i>Obr. 54: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 5%.</i>	82
<i>Obr. 55: TGA/DTA křivky pro PS+A 5%.</i>	83
<i>Obr. 56: TGA/DTA křivky pro PS+V 5%.</i>	83
<i>Obr. 57: TGA/DTA křivky pro PS+H 5%.</i>	84
<i>Obr. 58: DMA křivky čistého PS.</i>	85
<i>Obr. 59: DMA křivky pro PS+N5 1%.</i>	85
<i>Obr. 60: DMA křivky pro PS+N5 3%.</i>	86
<i>Obr. 61: DMA křivky pro PS+N5 5%.</i>	86
<i>Obr. 62: DMA křivky pro PS+N9 1%.</i>	87
<i>Obr. 63: DMA křivky pro PS+N9 3%.</i>	87

<i>Obr. 64: DMA křivky pro PS+N9 5%.</i>	88
<i>Obr. 65: DMA křivky pro PS+CLNa 1%.</i>	88
<i>Obr. 66: DMA křivky pro PS+CLNa 3%.</i>	89
<i>Obr. 67: DMA křivky pro PS+CLNa 5%.</i>	89
<i>Obr. 68: DMA křivky pro PS+A 5%.</i>	90
<i>Obr. 69: DMA křivky pro PS+V 5%.</i>	90
<i>Obr. 70: DMA křivky pro PS+H 5%.</i>	91
<i>Obr. 71: XRD spektra pro Nanofil 5.</i>	92
<i>Obr. 72: XRD spektra pro Nanofil 9.</i>	93
<i>Obr. 73: XRD spektra pro Cloisite Na⁺.</i>	94
<i>Obr. 74: XRD spektrum pro Aerosil.</i>	95
<i>Obr. 75: XRD spektrum pro Mikromletý vápenec.</i>	95
<i>Obr. 76: XRD spektrum pro Halloysite.</i>	96

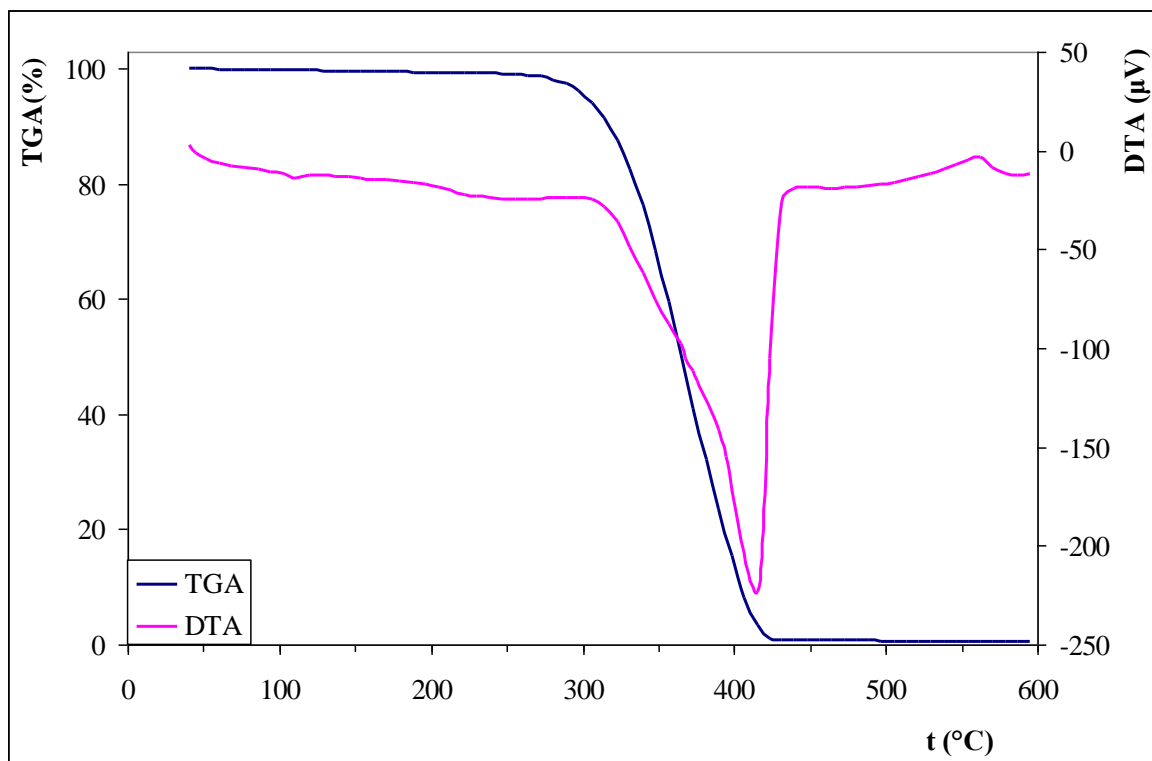
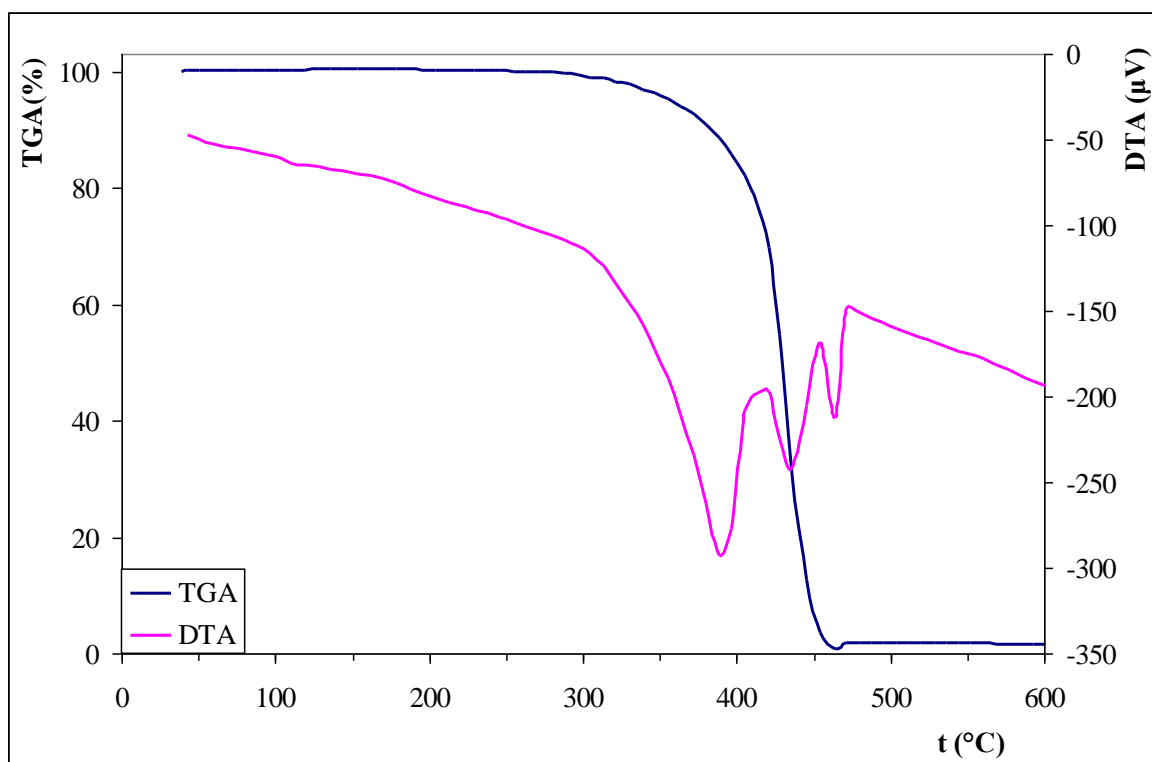
SEZNAM TABULEK

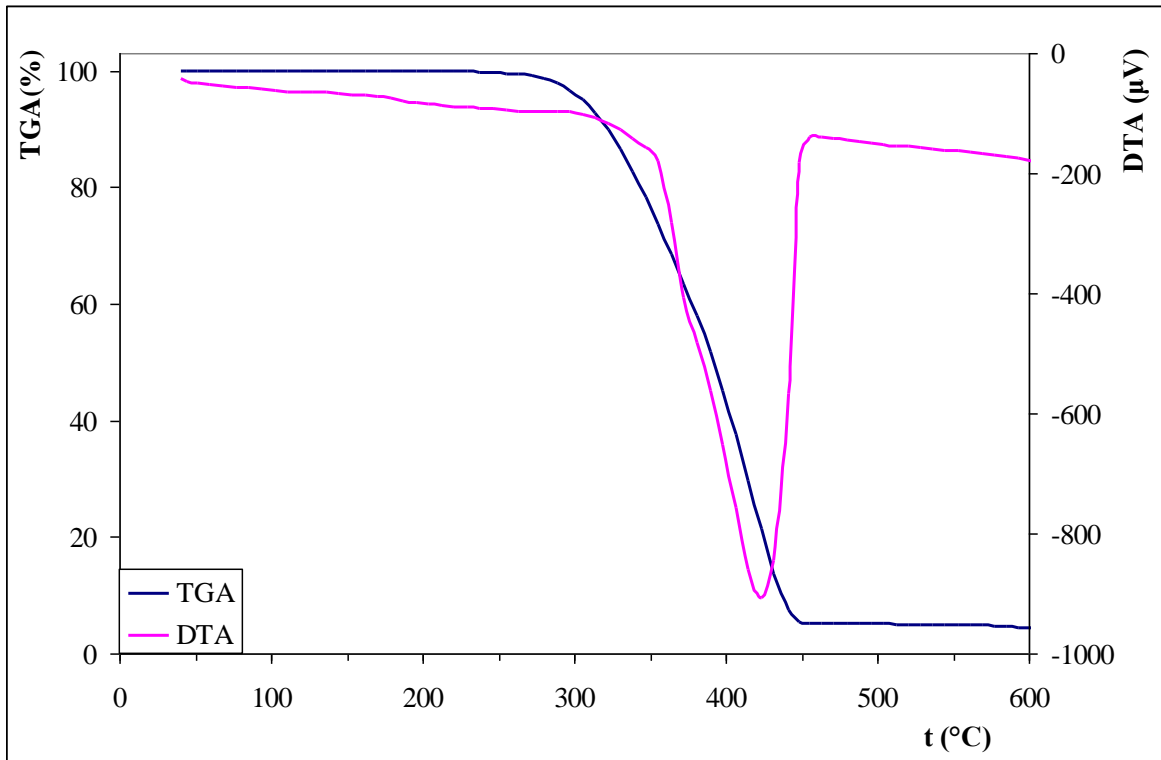
<i>Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti polystyrenu [8, 11].</i>	16
<i>Tabulka 2: Metody termické analýzy.</i>	22
<i>Tabulka 3: Některé aplikace metod termické analýzy [19].</i>	24
<i>Tabulka 4: Aplikace získané odečtením veličin z grafu [33].</i>	37
<i>Tabulka 5: Souhrnné vlastnosti plniv.</i>	45
<i>Tabulka 6: Specifikace stroje DTG – 60.</i>	45
<i>Tabulka 7: Výsledky TGA měření.</i>	53
<i>Tabulka 8: Výsledky DMA měření.</i>	59

SEZNAM PŘÍLOH

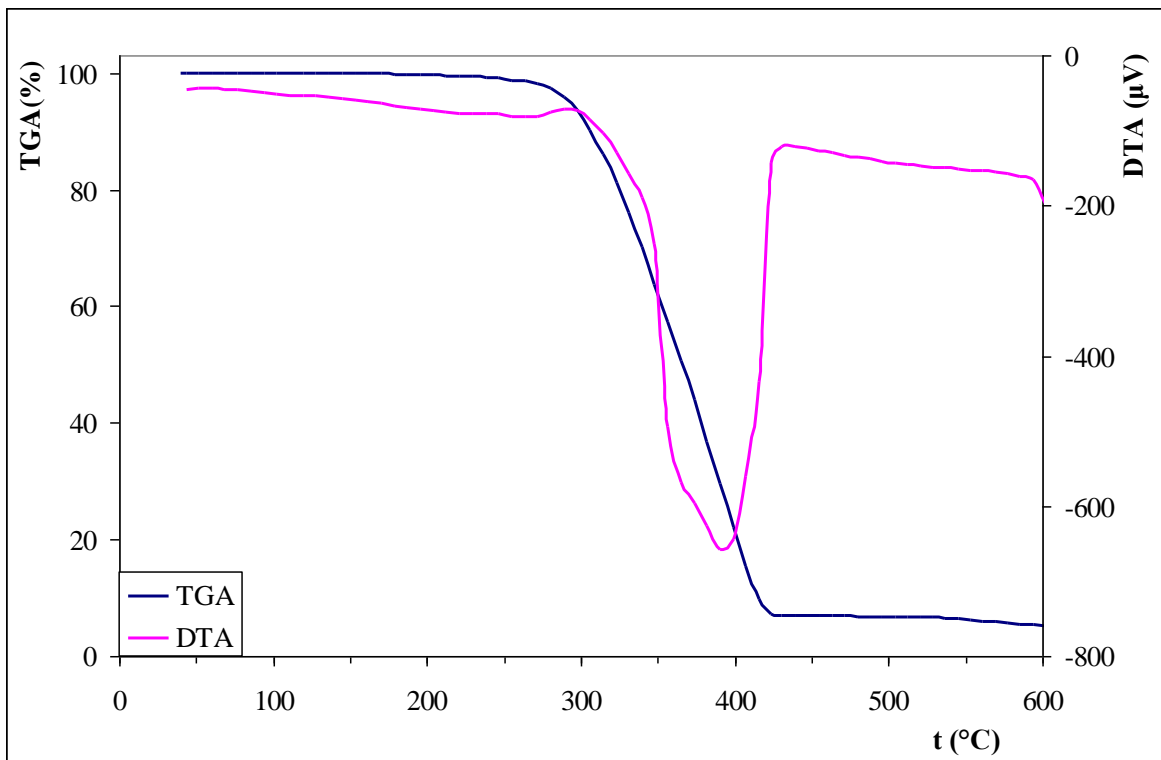
PŘÍLOHA I: TGA GRAFY JEDNOTLIVÝCH NANOKOMPOZITŮ.....	78
PŘÍLOHA II: DMA GRAFY JEDNOTLIVÝCH NANOKOMPOZITŮ.....	85
PŘÍLOHA III: XRD SPEKTRA STUDOVANÝCH NANOKOMPOZITŮ.....	92

PŘÍLOHA I: TGA GRAFY JEDNOTLIVÝCH NANOKOMPOZITŮ

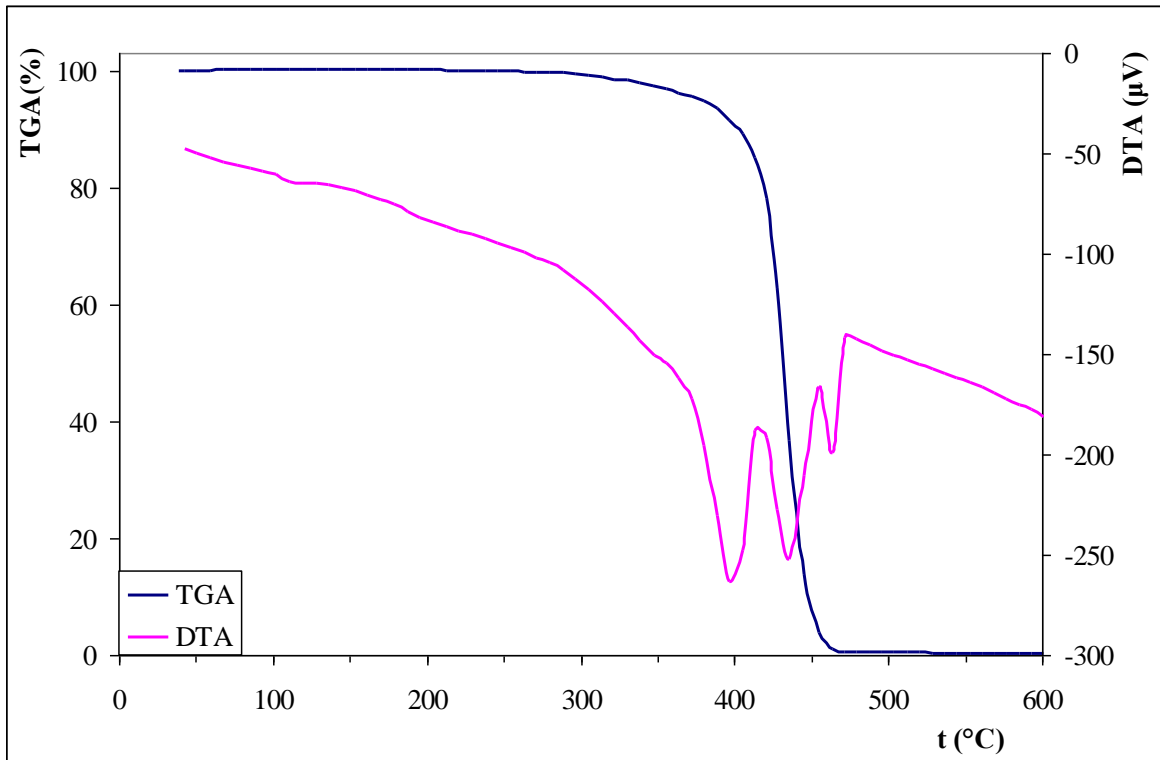
*Obr. 45: TGA/DTA křivky pro čistý PS.**Obr. 46: TGA/DTA křivky pro PS+N5 1%.*



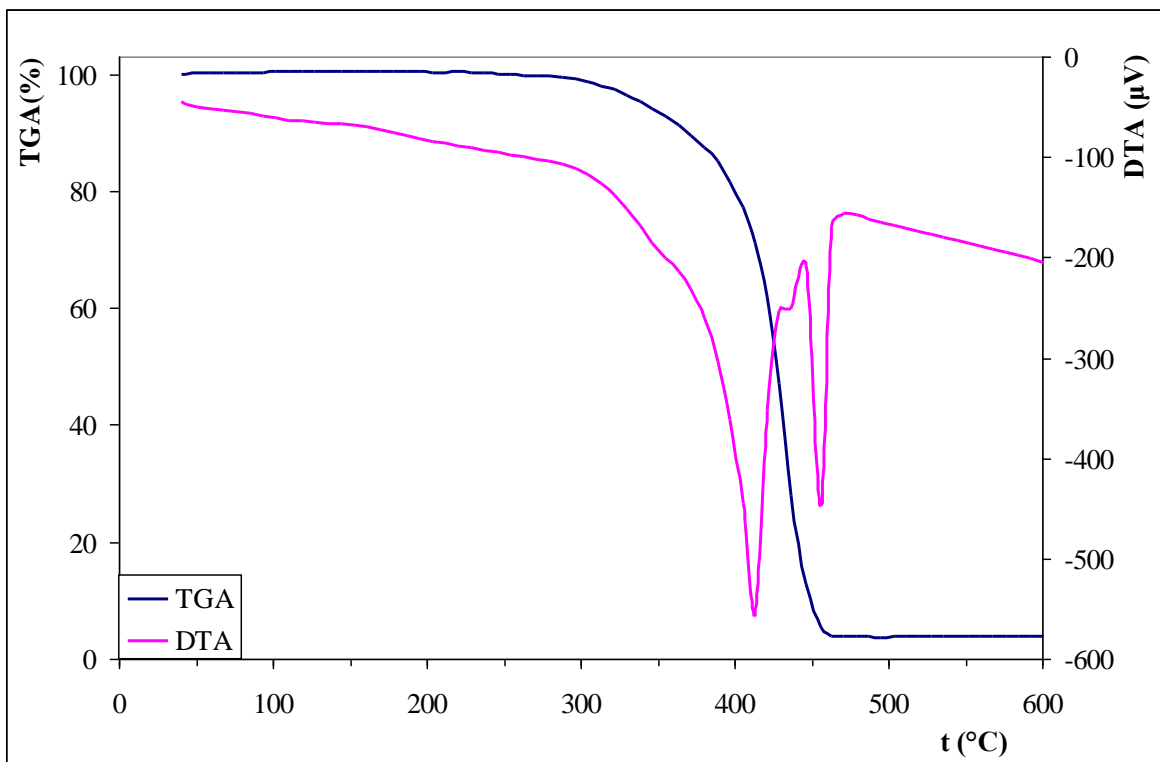
Obr. 47: TGA/DTA křivky pro PS+N5 3%.



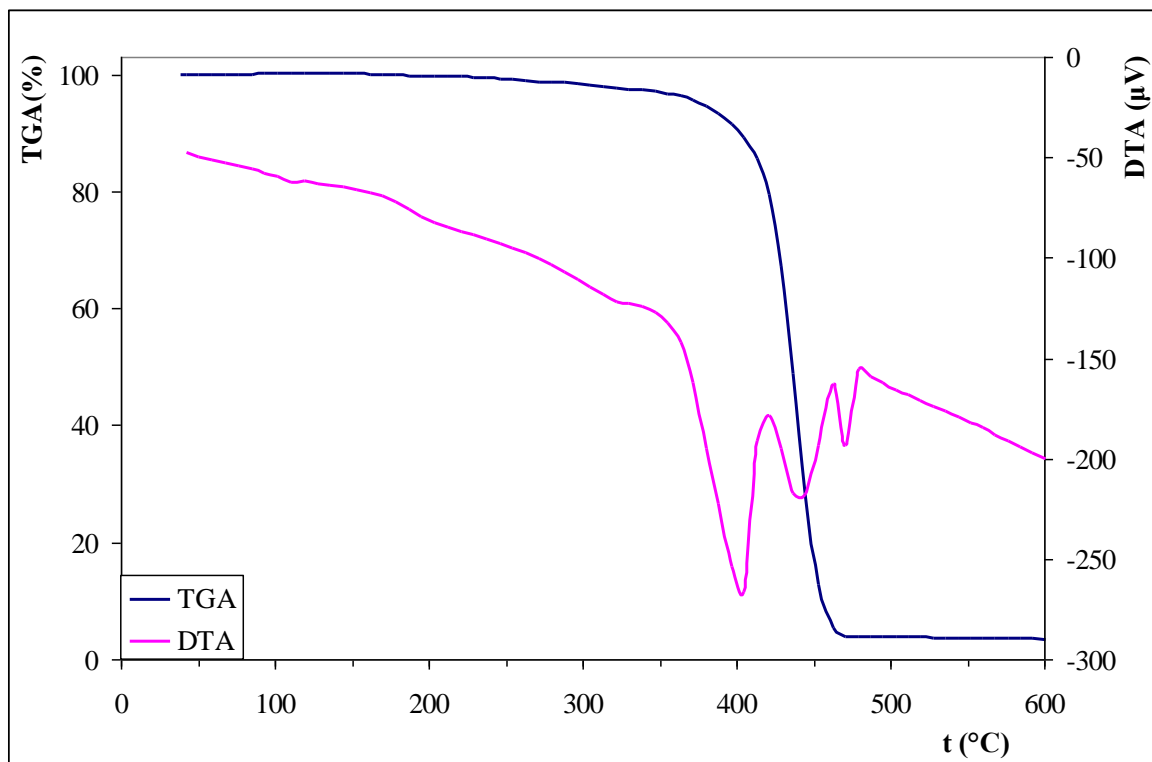
Obr. 48: TGA/DTA křivky pro PS+N5 5%.



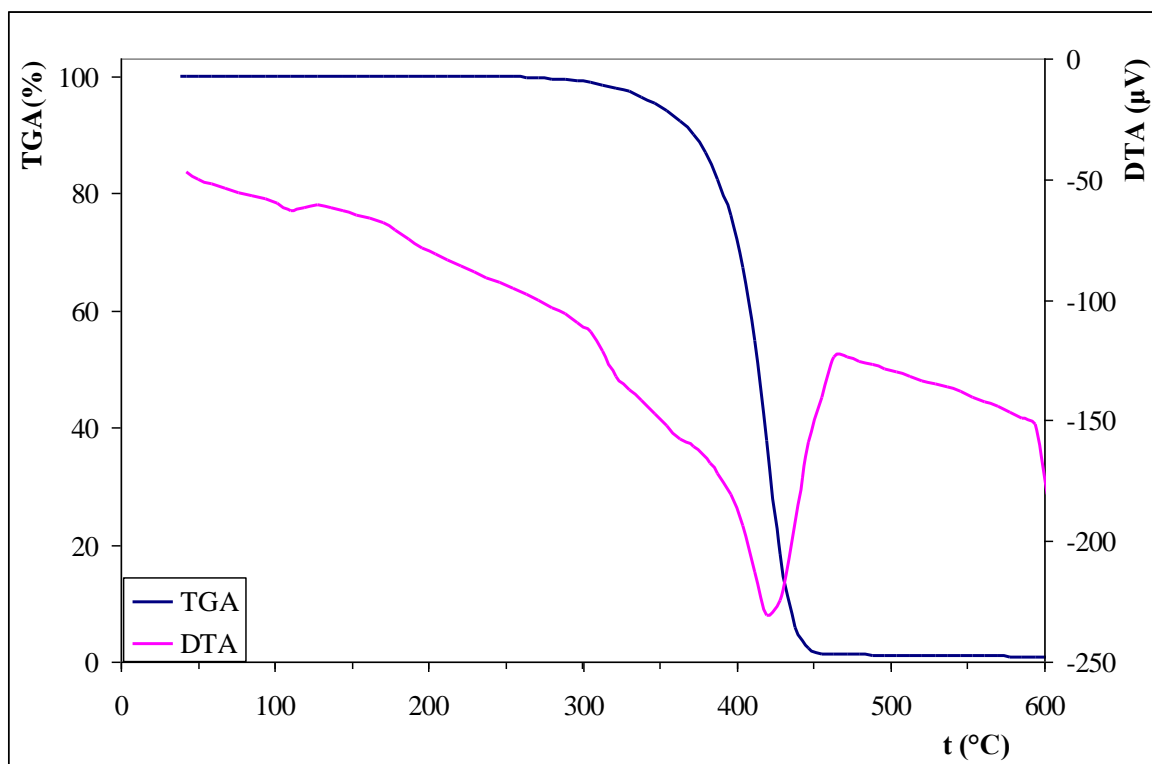
Obr. 49: TGA/DTA křivky pro PS+N9 1%.



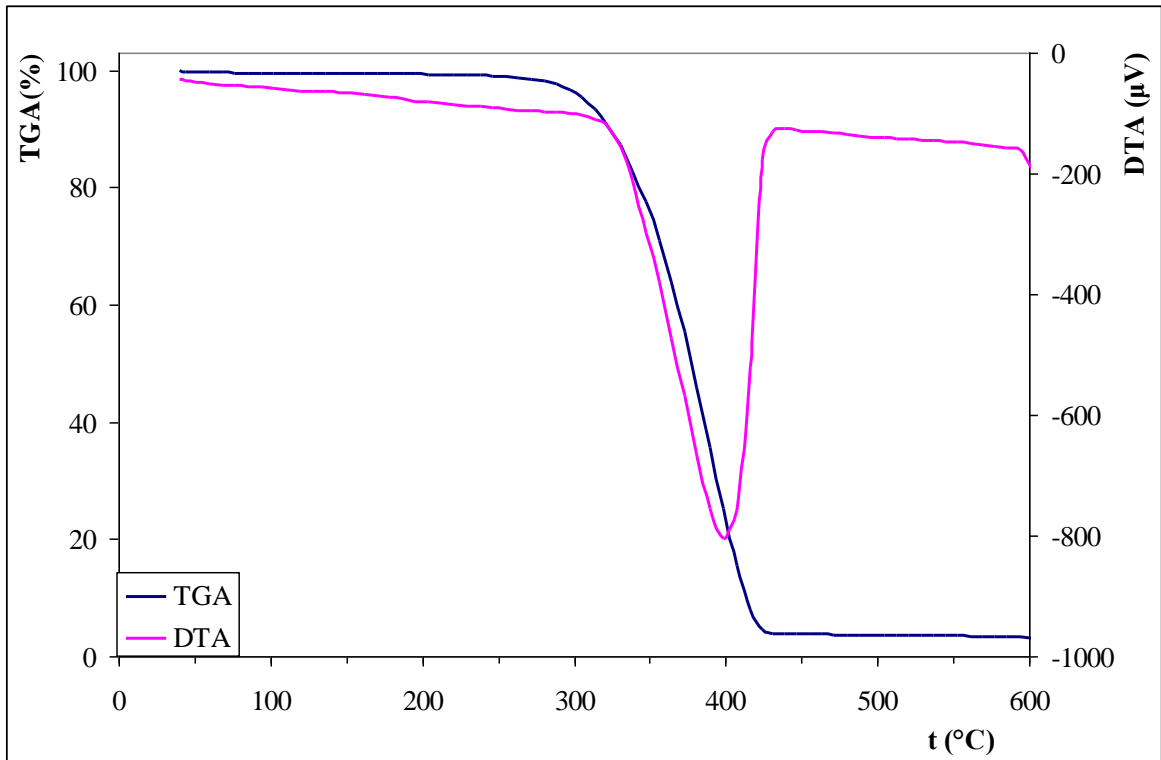
Obr. 50: TGA/DTA křivky pro PS+N9 3%.



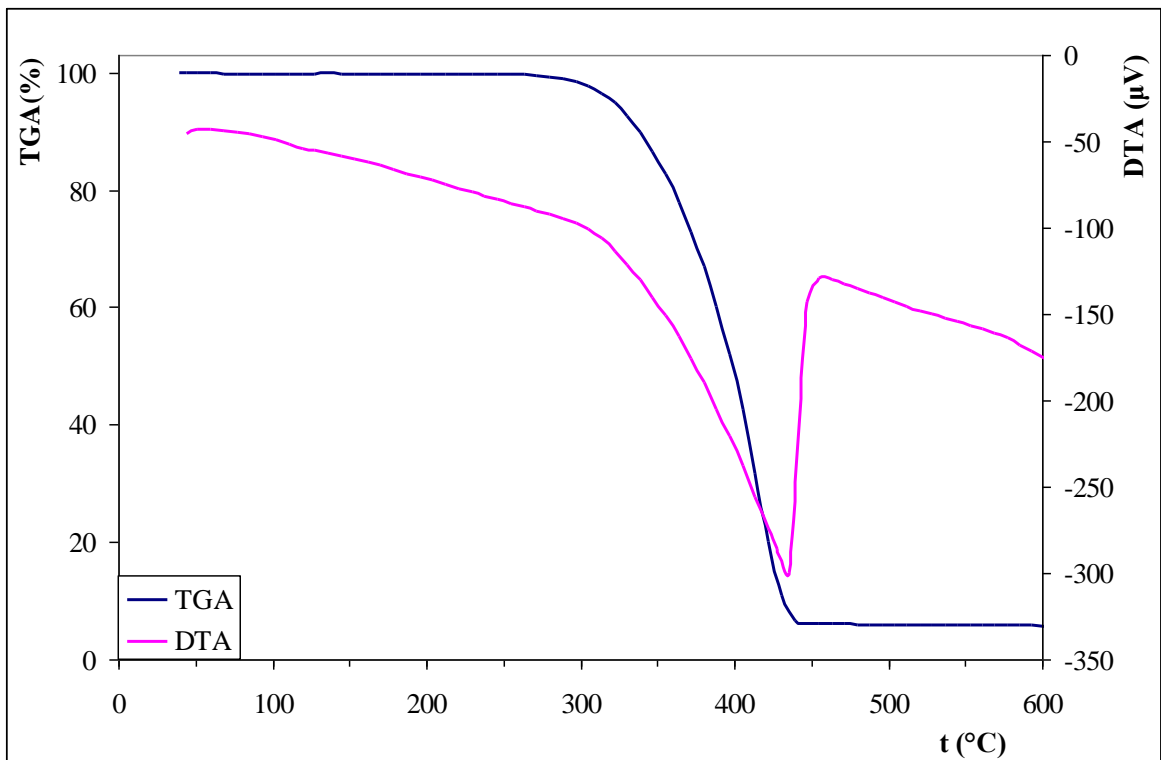
Obr. 51: TGA/DTA křivky pro PS+N9 5%.



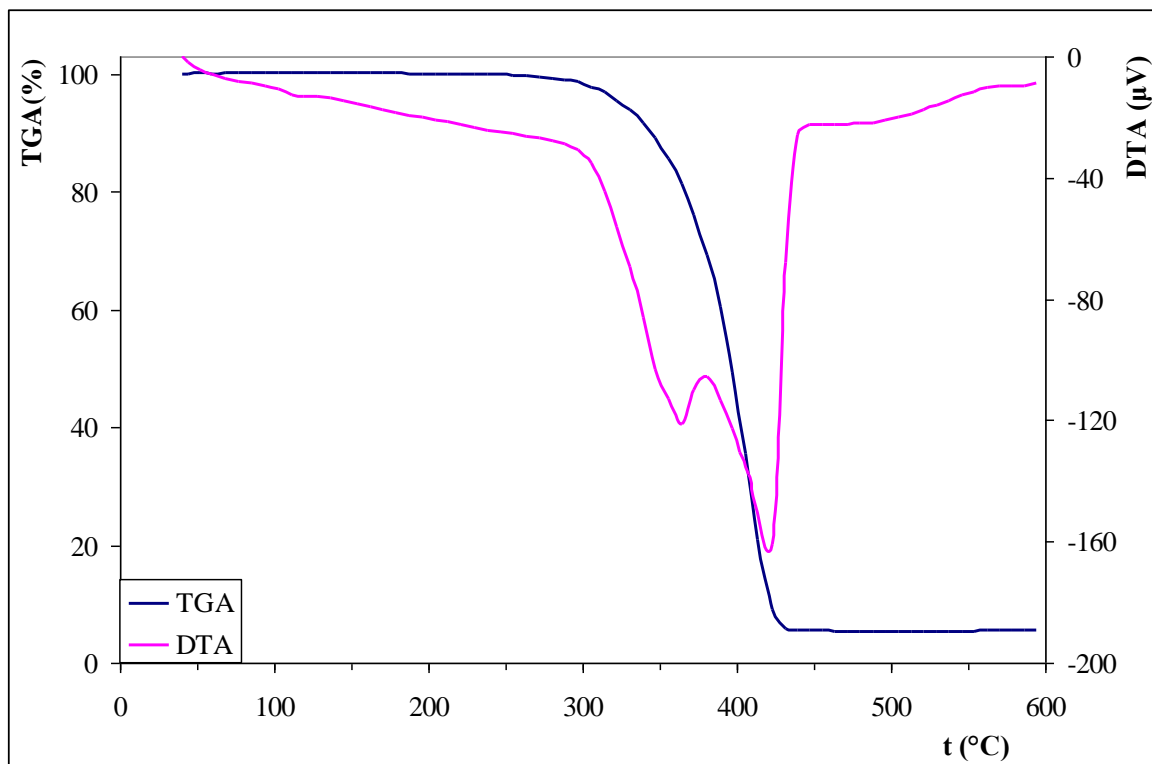
Obr. 52: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 1%.



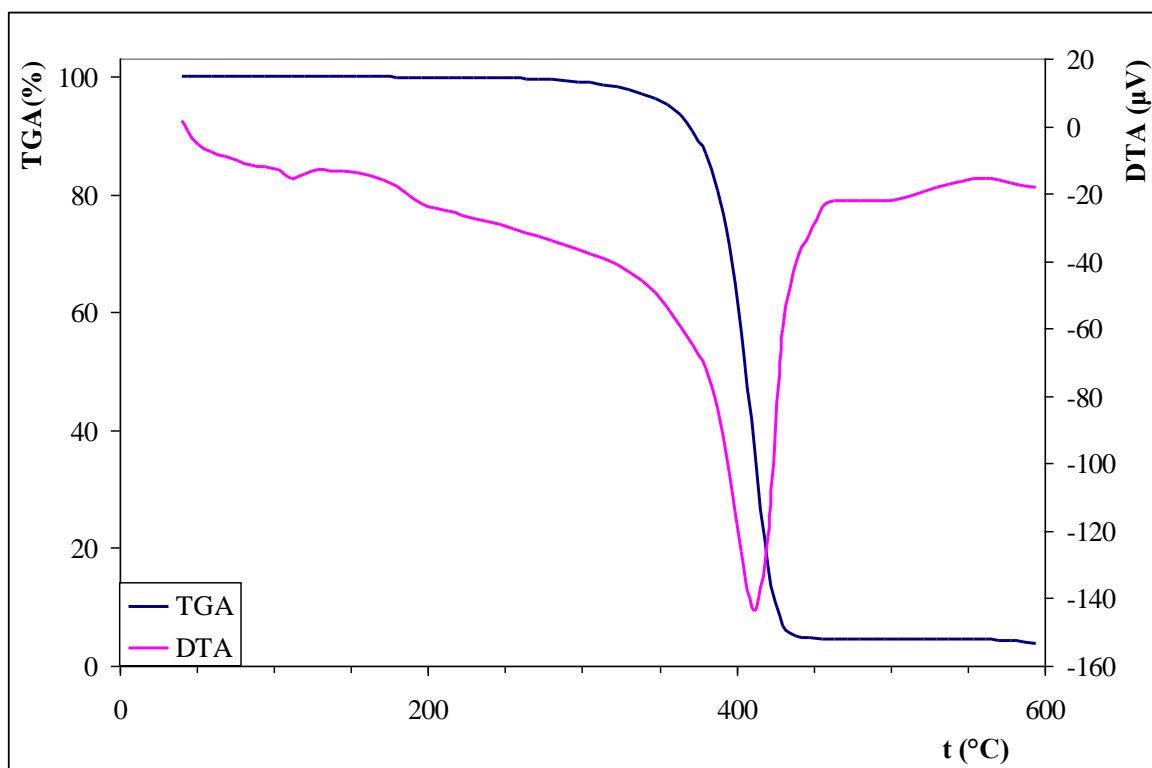
Obr. 53: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 3%.



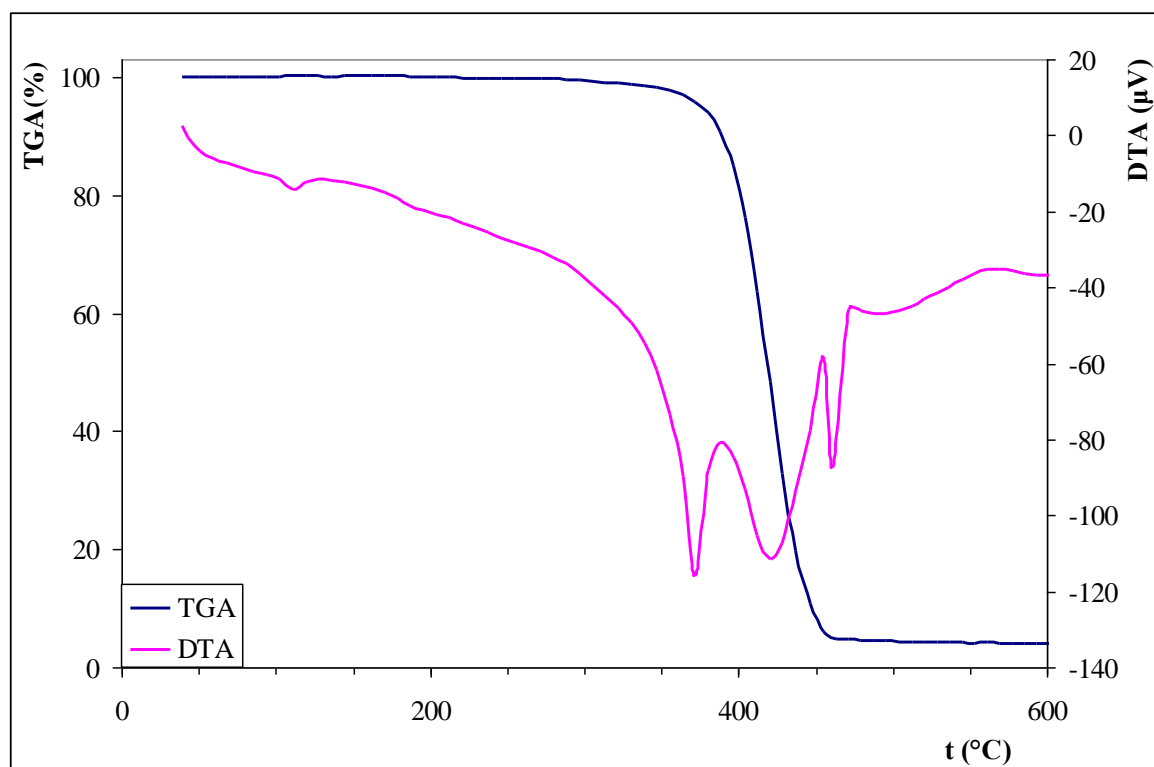
Obr. 54: TGA/DTA křivky pro PS+CLNa 5%.



Obr. 55: TGA/DTA křivky pro PS+A 5%.

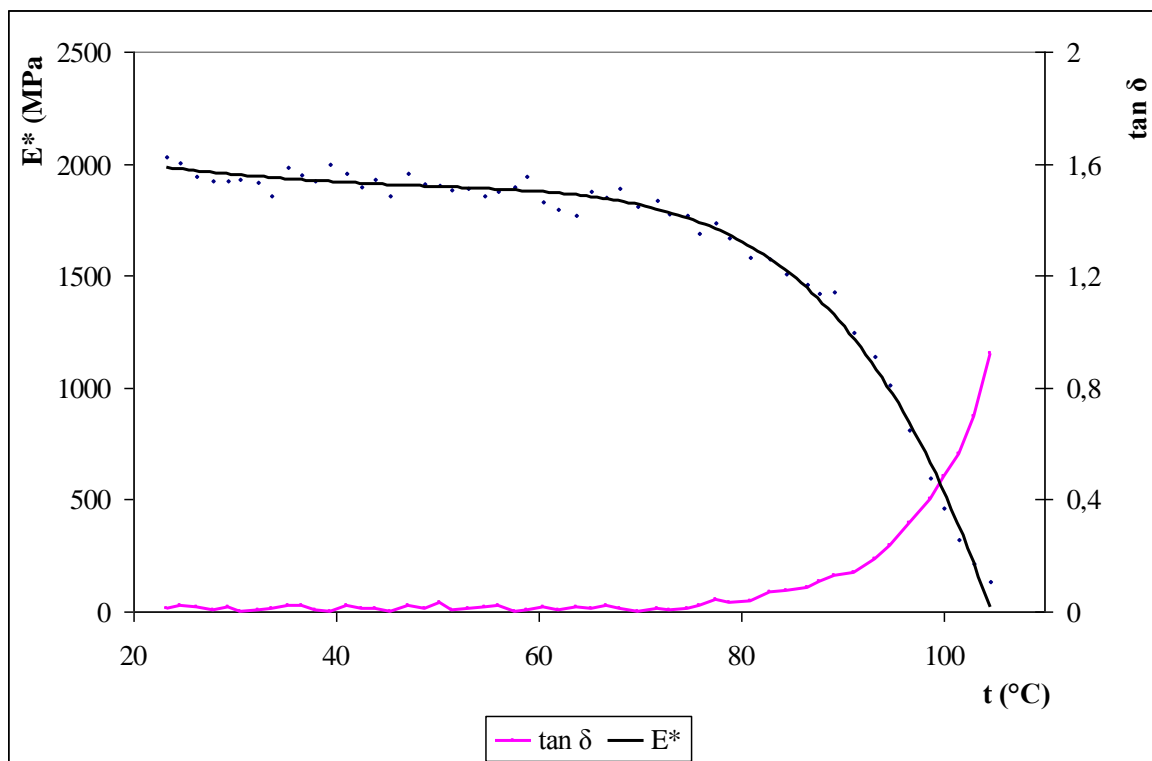


Obr. 56: TGA/DTA křivky pro PS+V 5%.

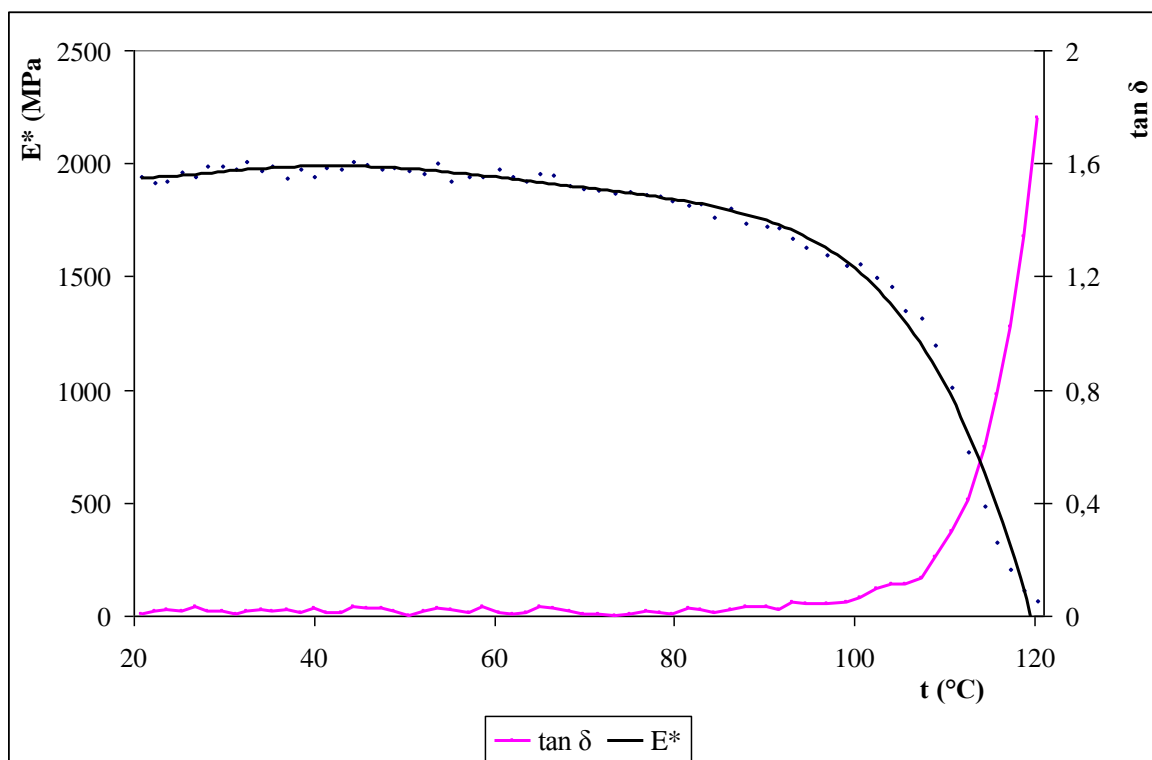


Obr. 57: TGA/DTA křivky pro PS+H 5%.

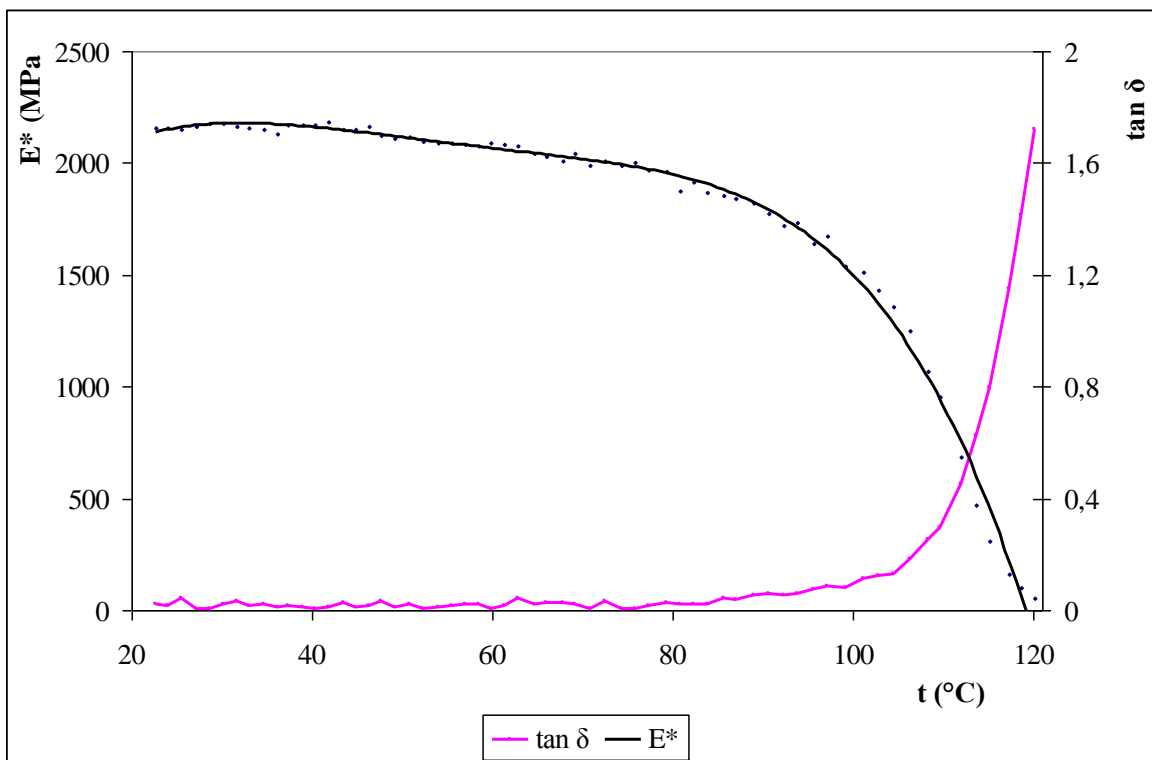
PŘÍLOHA II: DMA GRAFY JEDNOTLIVÝCH NANOKOMPOZITŮ



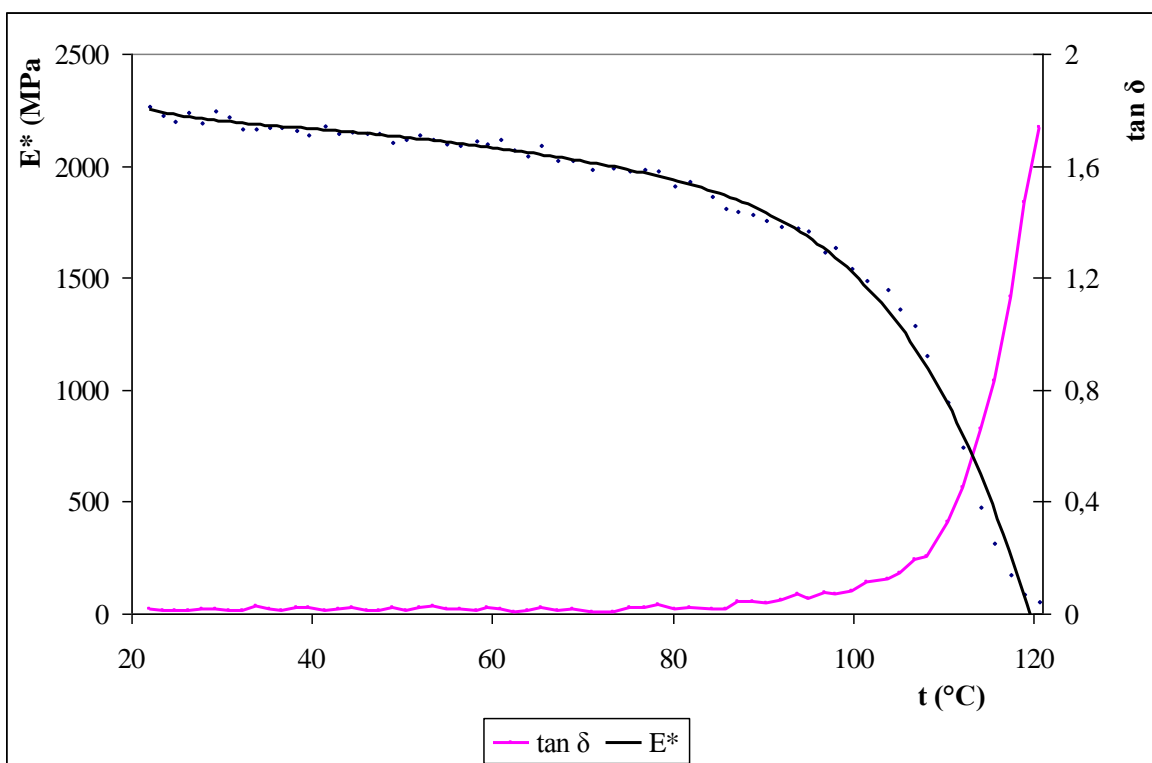
Obr. 58: DMA křivky čistého PS.



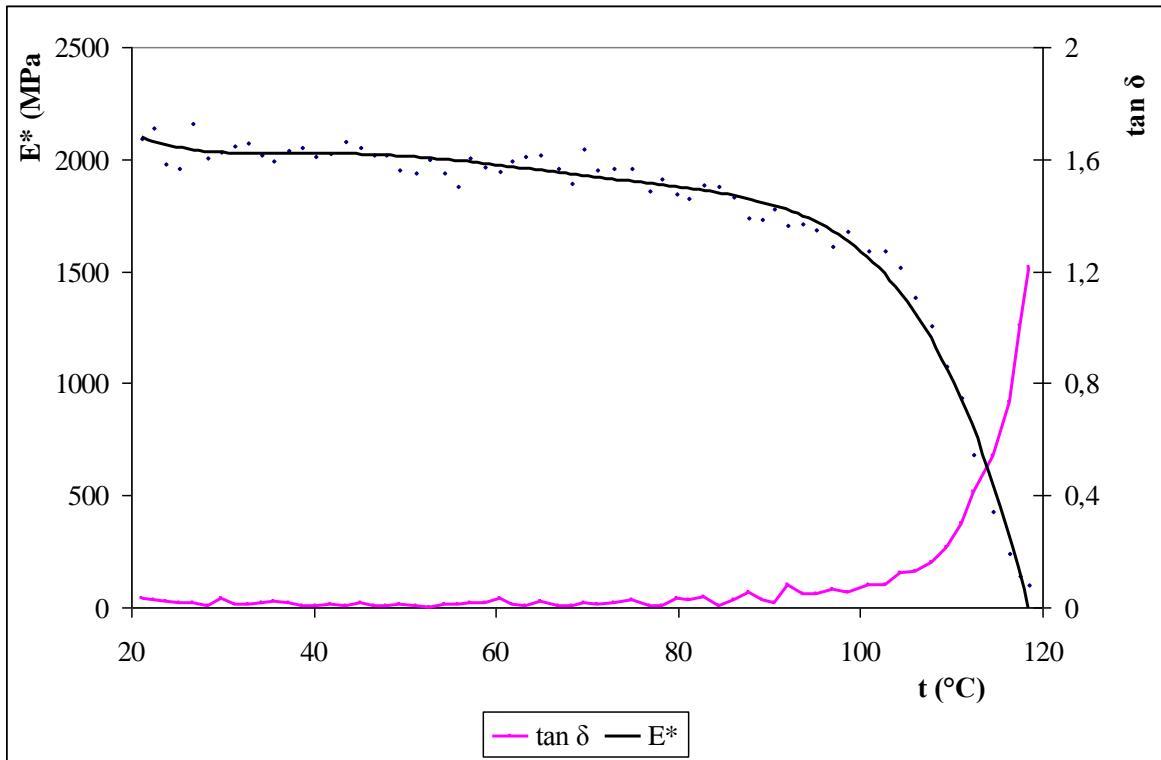
Obr. 59: DMA křivky pro PS+N5 1%.



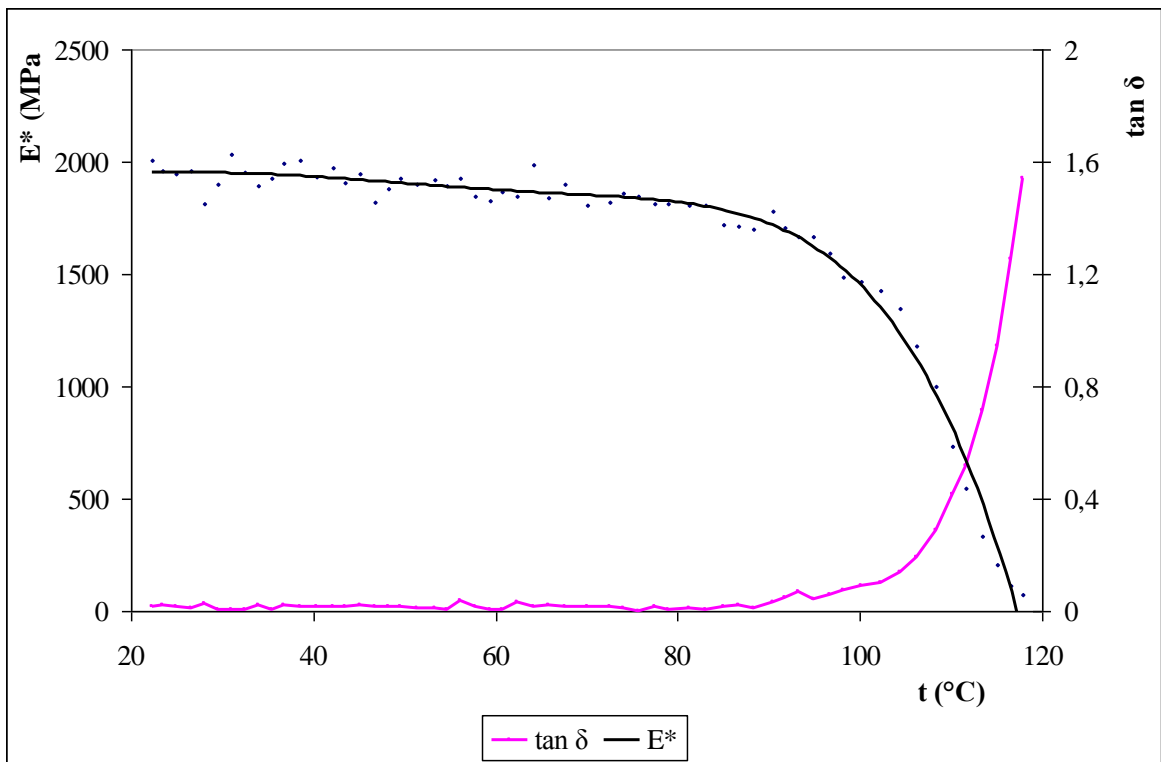
Obr. 60: DMA křivky pro PS+N5 3%.



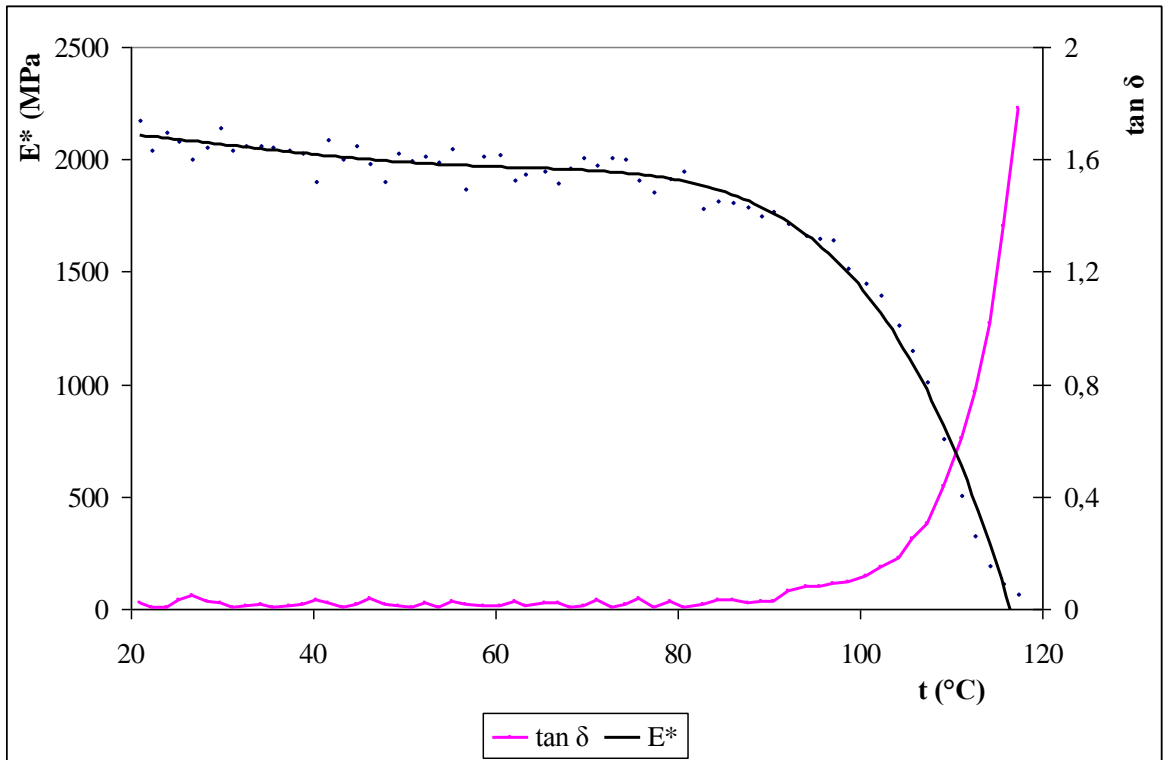
Obr. 61: DMA křivky pro PS+N5 5%.



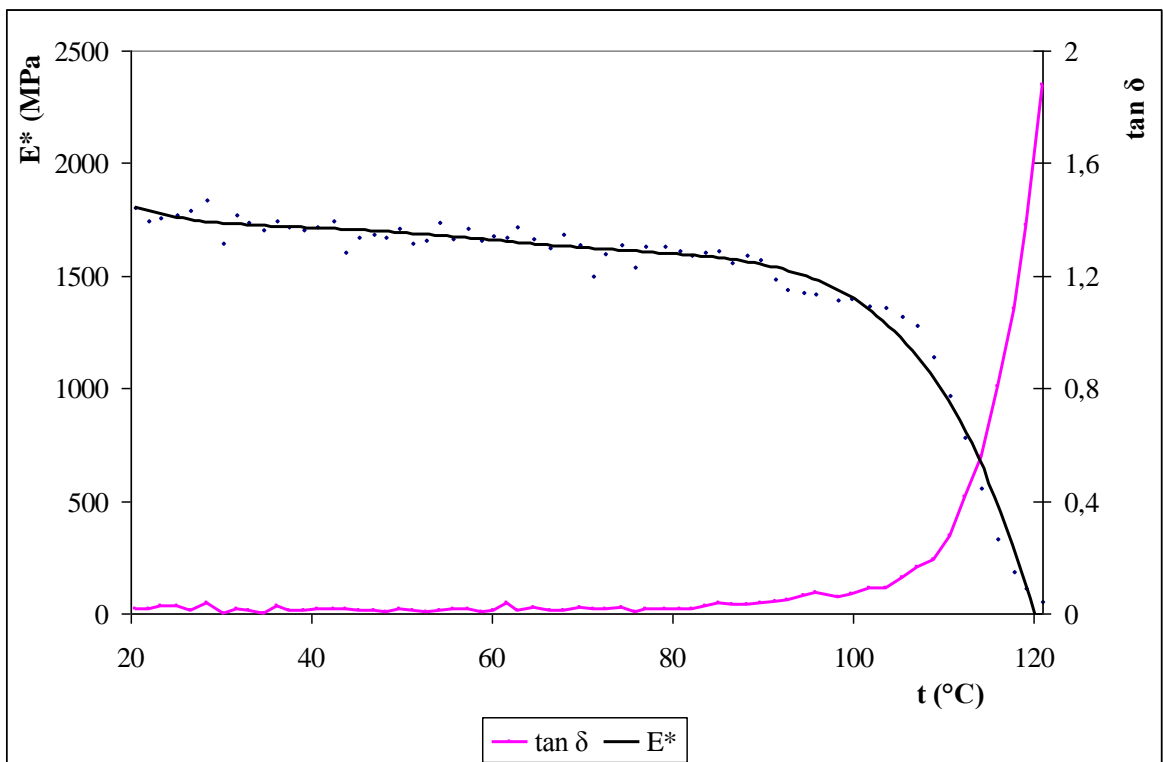
Obr. 62: DMA křivky pro PS+N9 1%.



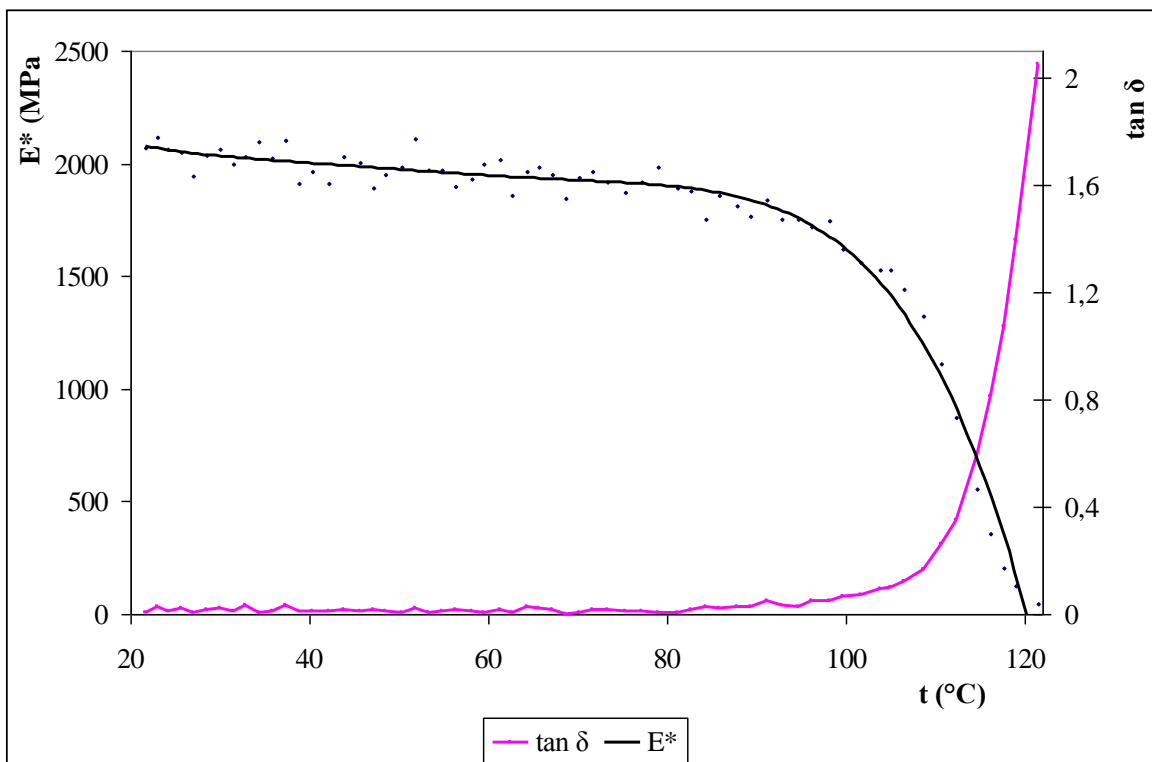
Obr. 63: DMA křivky pro PS+N9 3%.



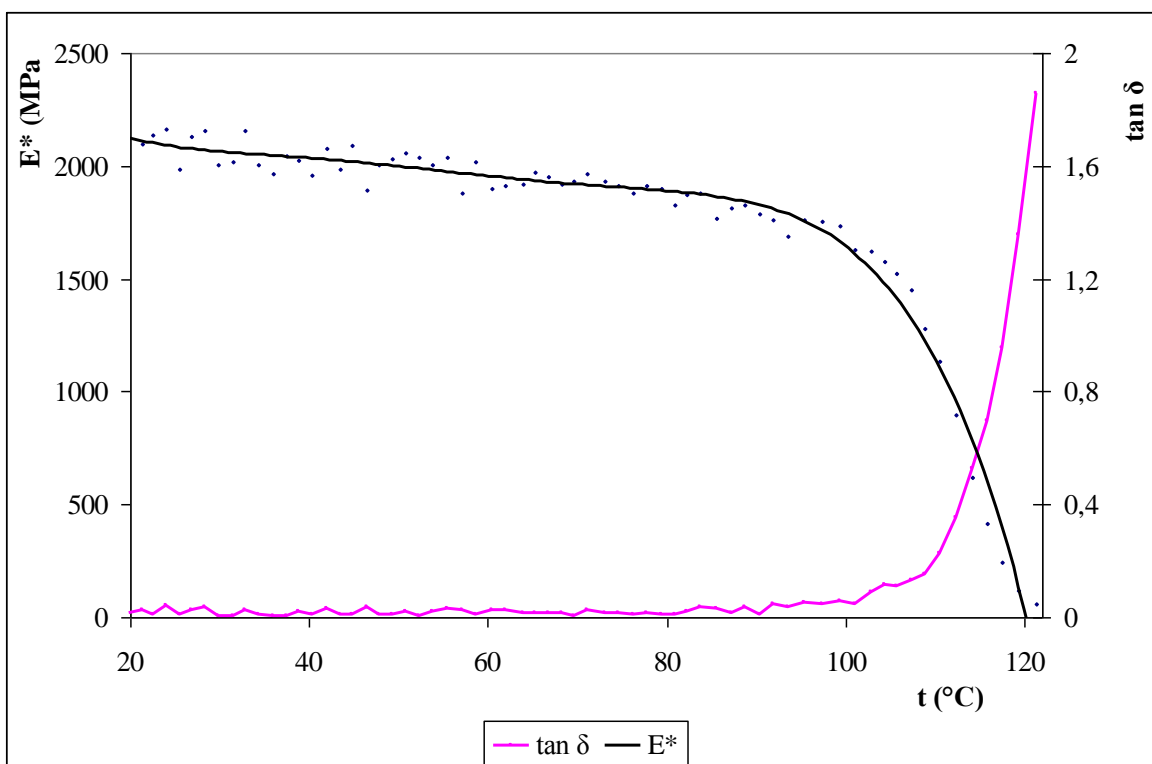
Obr. 64: DMA křivky pro PS+N9 5%.



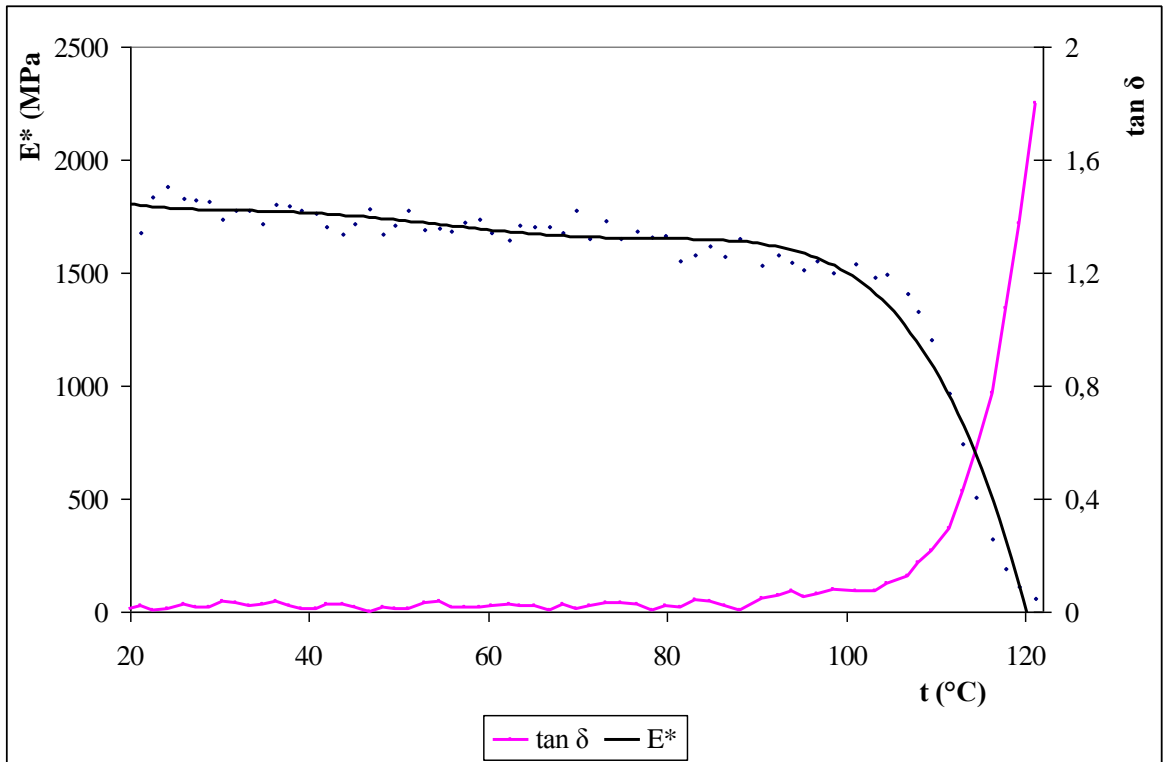
Obr. 65: DMA křivky pro PS+CLNa 1%.



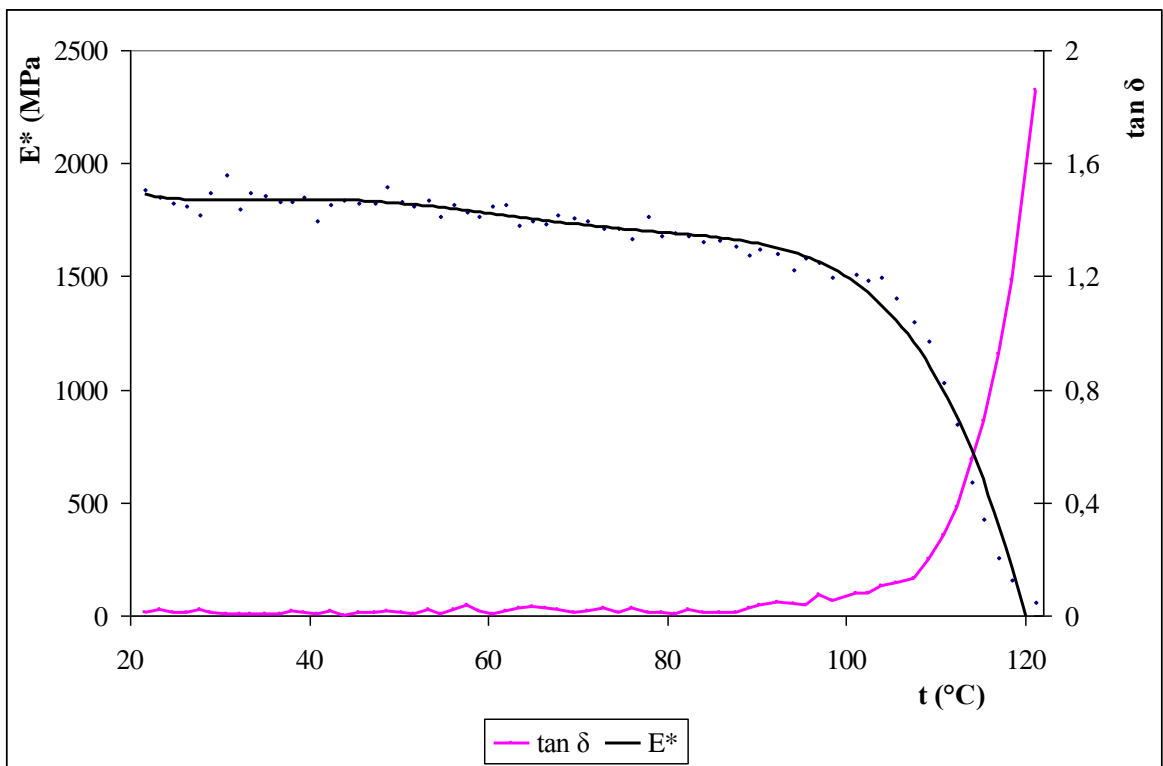
Obr. 66: DMA křivky pro PS+CLNa 3%



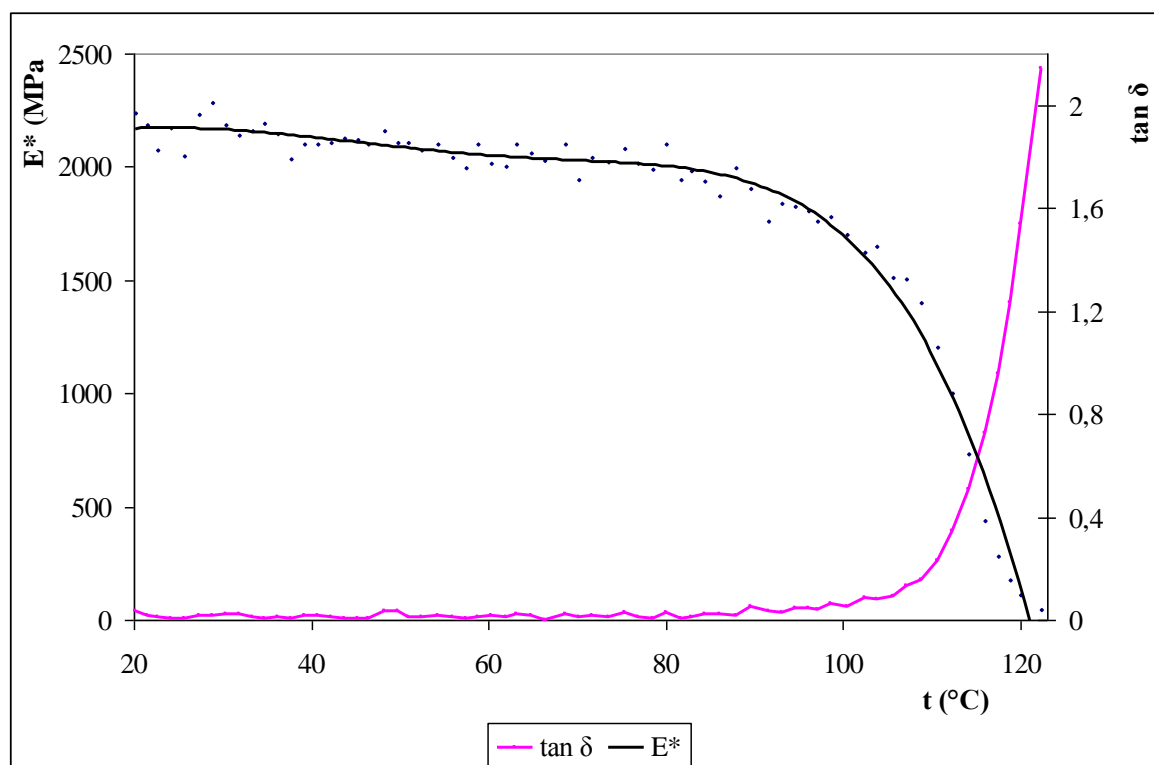
Obr. 67: DMA křivky pro PS+CLNa 5%.



Obr. 68: DMA křivky pro PS+A 5%.

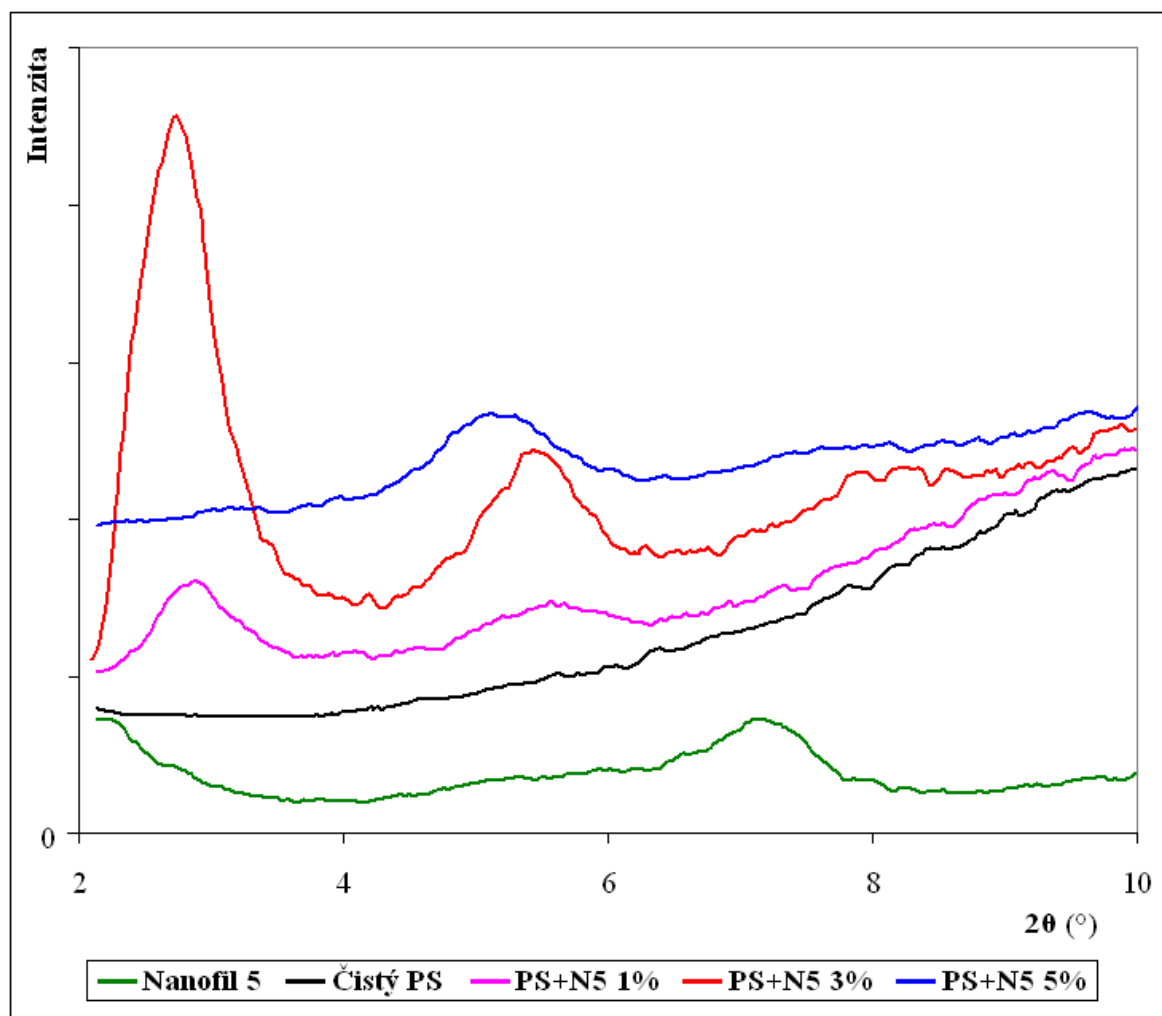


Obr. 69: DMA křivky pro PS+V 5%.

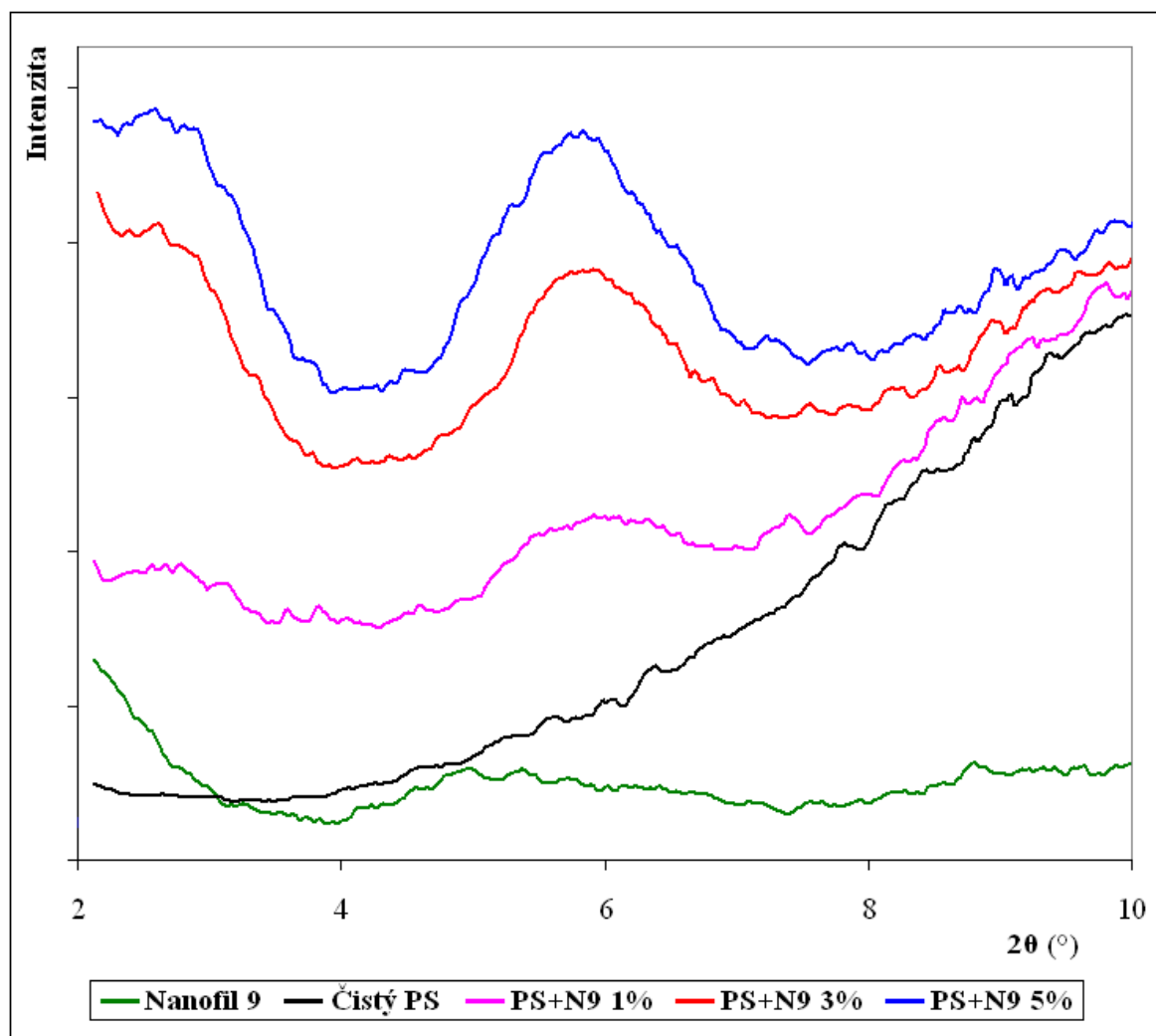


Obr. 70: DMA křivky pro PS+H 5%.

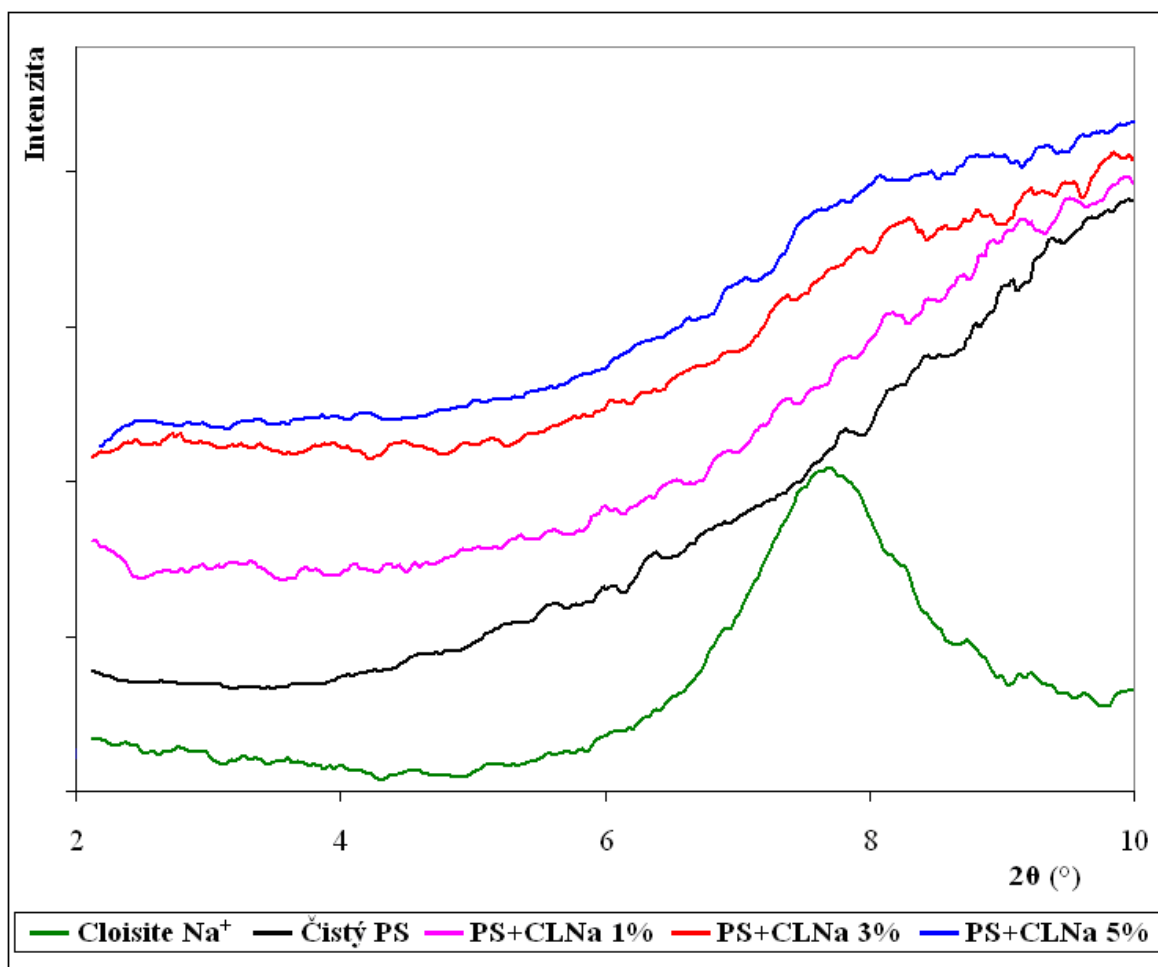
PŘÍLOHA III: XRD SPEKTRA STUDOVANÝCH NANOKOMPOZITŮ



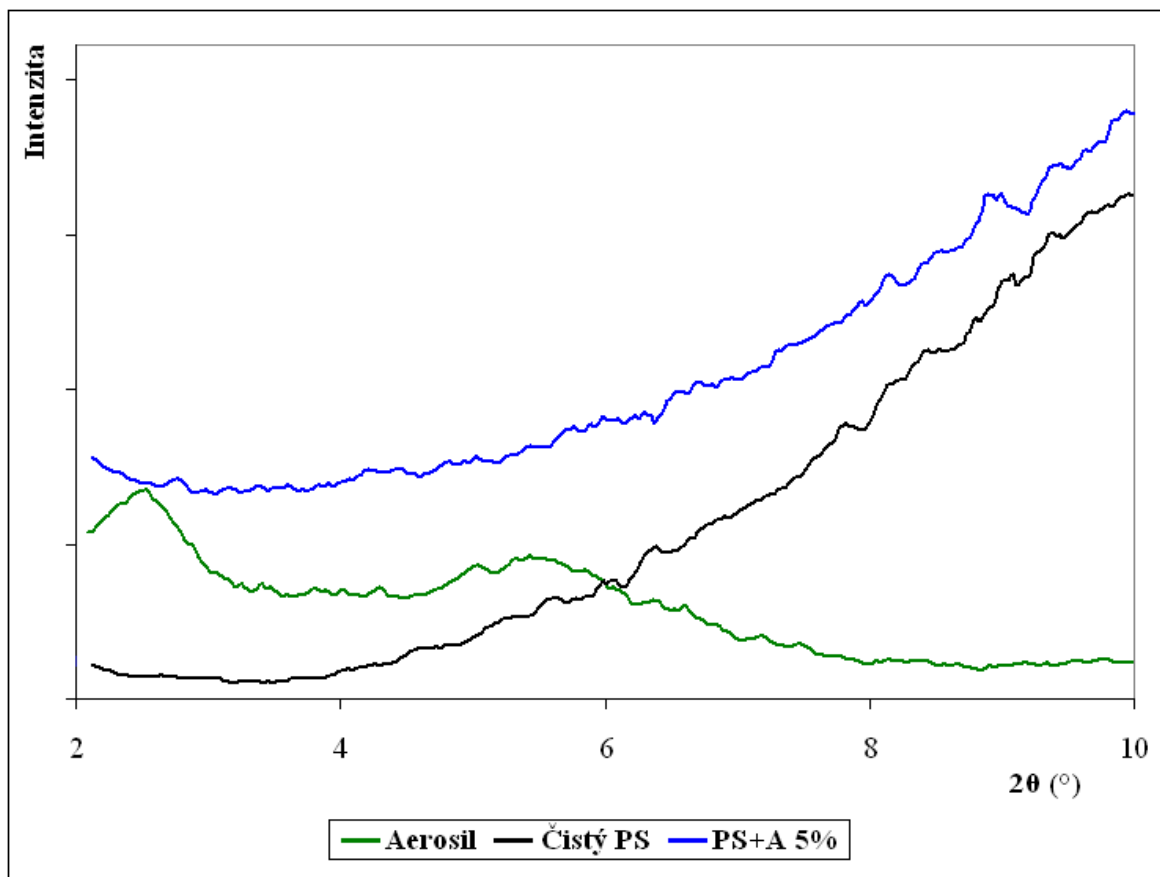
Obr. 71: XRD spektra pro Nanofil 5.



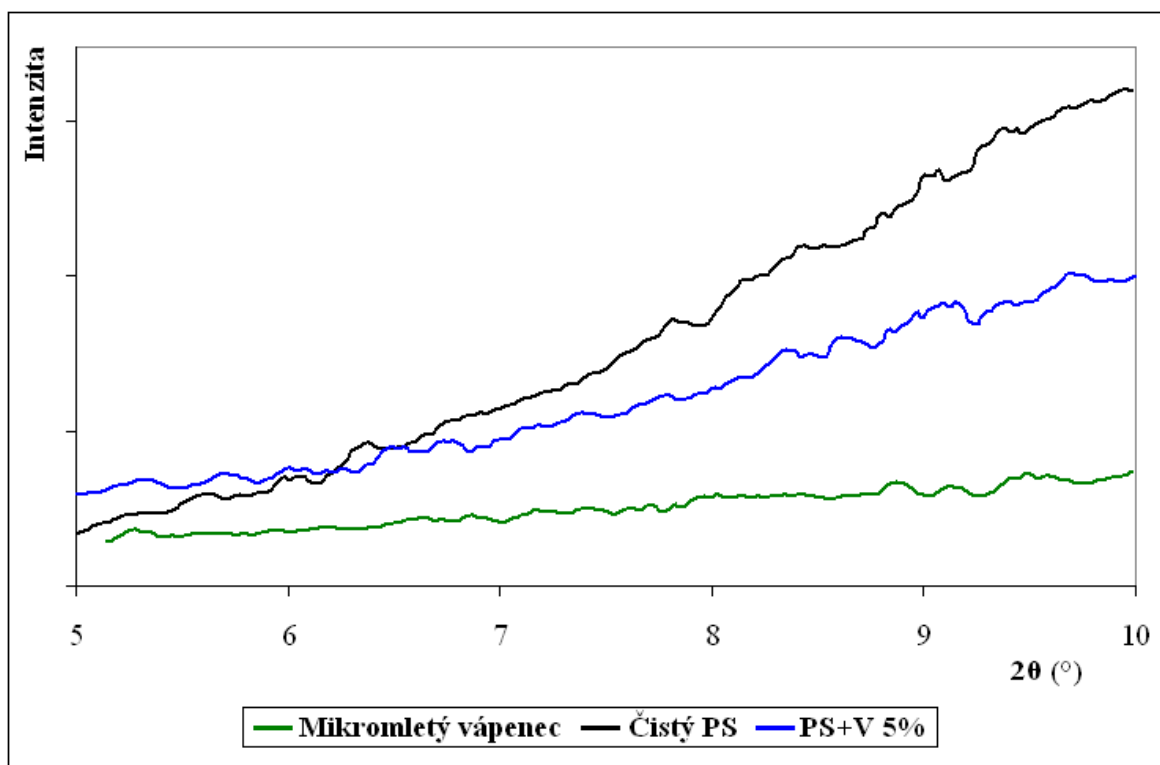
Obr. 72: XRD spektra pro Nanofil 9.



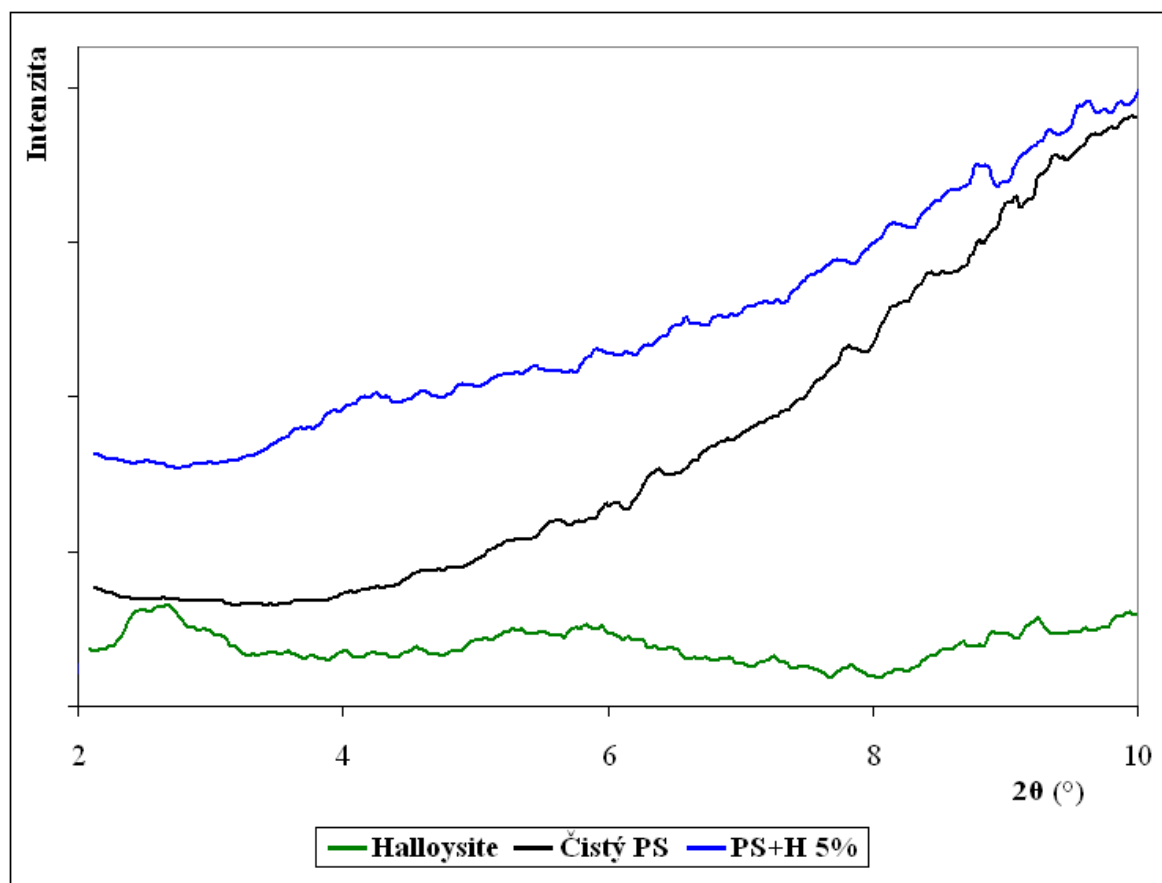
Obr. 73: XRD spektra pro Cloisite Na⁺.



Obr. 74: XRD spektrum pro Aerosil.



Obr. 75: XRD spektrum pro Mikromletý vápenec.



Obr. 76: XRD spektrum pro Halloysite.