

Nanokompozity na bázi termoplastických elastomerů

Miroslav Mrlík

Bakalářská práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Miroslav MRLÍK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Nanokompozity na báze termoplastických elastomerů**

Zásady pro vypracování:

**Vypracujte literární rešerši na dané téma.
Uvedte změny vlastností v porovnání s neplněnými termoplast. elastomery.
Dále uveďte aplikace nanokompozitů a možný vývoj.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WEISS, Zdeněk. Jílové minerály: jejich struktura a využití. Vyd. 1., Praha: Karolinum 2005, 281 s., ISBN 8024608685 (Brož.)

DELPHINE, L. Tiller; MEUDIJK, Jan; HÖHNE, Günther W.H. About morphology in ethylene-propylene-(diene)copolymers based latex. June 2005. Dostupné na WWW: <http://sciencedirect.com>

AHMADI, Seyed Javad; HUANG, Yudong; LI, Wei. Fabrication and physical properties of EPDM-organoclay nanocomposites. January 2005. Dostupné na WWW: <http://sciencedirect.com>

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Hana Kubišová

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. listopadu 2006

Termín odevzdání bakalářské práce:

21. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

Ke děkan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo zjistit změnu mechanických, chemických, tepelných a vlastností a také vliv na propustnost plynů v EPDM s použitím nanoplňiva - montmorillonitu. Na základě článků a další literatury byla vytvořena práce, která zhodnotila celkový vliv nanoplňiv na EPDM materiály.

Klíčová slova: EPDM, Montmorillonit, Nanokompozity , Nanoplňivo

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce

The aim of this work was to find out the change of mechanical, chemical and thermal properties and also influence on permeability of gases in EPDM using nanofiller – montmorillonite. According to the article and other literature create the study, which evaluated overall influence of nanofiller in EPDM materials.

Keywords: EPDM, Montmorillonite, Nanocomposites, Nanofiller

Děkuji vedoucí práce Ing. Haně Kubišové za odborné vedení, poskytnutí konzultací, cenné rady a připomínky při zpracování mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat mé rodině za podporu a pochopení.

Motto : Z některých lidí se často stávají vědci jako z jiných vojáci jenom proto, že každý se hodí k něčemu jinému .

Lichtenber Goerg Christoph,

Ve Zlíně, 21. 5. 2007

.....

podpis bakaláře

OBSAH

OBSAH	7
ÚVOD	8
1.NANOKOMPOZITY	9
2.TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY	10
2.1STRUKTURA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERU.....	10
2.2SMĚSI ELASTOMERŮ S TERMOPLASTY.....	11
2.3VLASTNOSTI TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ.....	13
2.4APLIKACE TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ.....	14
3.ETHYLEN-PROPYLEN DIENOVÉ KAUČUKY (EPDM)	15
3.1VLASTNOSTI EPDM.....	16
3.2SKLADBA SMĚSÍ.....	17
3.3VULKANIZACE EPDM KAUČUKŮ	18
3.4APLIKACE EPDM	18
3.5EPDM KAUČUKY NA BÁZI LATEXŮ.....	19
4.JÍLOVÉ MINERÁLY	20
4.1VLASTNOSTI A POUŽITÍ JÍLOVÝCH MINERÁLŮ.....	22
4.2MONTMORILLONIT.....	22
4.2.1Vlastnosti montmorillonitu.....	23
4.2.2Organofilizace.....	24
5.KOMPOUNDACE	28
6.CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	30
7.METODY HODNOCENÍ	31
7.1RENTGENOGRAFIE (RTG)	31
7.2TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM).....	32
7.3SKANOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	32
7.4MECHANICKÉ ZKOUŠKY.....	33
7.5PROPUSTNOST PRO PLYNY	34
8.ZÁVĚR	36
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	42
SEZNAM TABULEK	43
SEZNAM PŘÍLOH	44
PŘÍLOHA PI:	45

ÚVOD

Nanotechnologie je proces, jenž zahrnuje široké spektrum přesně stanovených postupů, které vedou k získávání speciálních materiálů s nadmolekulární strukturou. Pojem nanotechnologie se začal používat na začátku devadesátých let dvacátého století.(1)

Nanoplňiva jsou strukturální útvary, jejichž velikost se pohybuje v rozmezí jednoho nanometru až jednoho mikrometru. Tato oblast byla donedávna přehlížena, což bylo dáno nedostatkem vhodných experimentálních metod v závislosti na rozměrech a také obtížemi při řízené přípravě materiálu, které by nedosahovali potřebných rozměrů. Právě v tomto oboru jsou ukryty neprozkoumané možnosti materiálové technologie.(2)

Nanokompozity jsou materiály, které jsou předmětem intenzivního výzkumu. Nanoplňivo je materiál, který má rozměr v nanometrech, tedy 10^{-9} m. Můžeme je rozdělit na jehličkové – nanotubičky, vrstevnaté – destičky, kde tloušťka je v nanometrech a šířka a délka jsou v desetinách mikrometru až necelých mikrometrech. Destičky jsou mezi sebou přidržovány mezimolekulárními silami. V případě oslabení těchto mezimolekulárních sil dochází k interkalaci mezi vrstvy.

Termoplastické elastomery jsou polymery, jejichž hlavní složkou je elastomer, minoritní složkou je termoplast. Jejich výhodou je, že mají vlastnosti kaučuku, avšak zpracovatelské vlastnosti jako termoplast. Vulkanizace je dynamická a síťování probíhá během míchání směsi. Nejdůležitější vlastností termoplastických elastomerů je potlačení plastické deformace materiálu, vysoká viskozita a elasticita při nízké smykové deformaci, srovnatelná s nevulkanizovatelnou směsí při vyšších smykových deformacích. Důvod těchto vlastností jsou zapleteniny mezi uzly sítě s extrémně dlouhým relaxačním časem. (3)

1. NANOKOMPOZITY

V posledních letech se objevila poslední skupina materiálů, které se nazývají nanokompozity. Termín nanokompozit popisuje dvoufázový materiál, kde jedna z fází je rozptýlena do druhé na úrovni nanometru (10^{-9}). Tento termín je používán ve dvou rozličných oblastech materiálové nauky – keramice a polymerech .(4)

Nanokompozity se skládají z polymerní matrice a nanoplňiva. Tvar částic nanoplňiva použitých v nanokompozitech má destičkový charakter. Pro maximální vystužení v kompozitech obecně můžeme použít destičkové nebo vláknité částice, neboť účinnost vyztužení je vztahu k poměru L/d (5).

Vazby typu polymer-jíl byly studovány během šedesátých let. Avšak teprve na konci minulého se objevily výsledky výzkumů firmy Toyota, které odkryly možnost vybudovat nanostrukturu v polymeru a organickém jílu. Jejich nové materiály založené na polymerní matrici a organofilním montmorillonitu prokázaly prudké zlepšení mechanických vlastností, bariérových vlastností, tepelné odolnosti, a to i při nízkém obsahu jílu. (4)

2. TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY

Elastomer je makromolekulární látka, která se po podstatné deformaci malým napětím a následným uvolněním napětí při pokojové teplotě rychle vrací k přibližně původním rozměrům a tvaru.

Pryž je vulkanizovaný elastomer charakterizovaný chemickými příčnými vazbami, mezi polymerními řetězci, které tvoří uzly prostorové sítě.

Termoplast je za běžných podmínek tvrdá, často i křehká makromolekulární látka, jenž se při zvýšené teplotě stává plastickou, tvarovatelnou. Změna z plastického do tuhého stavu je vratná.

Termoplastický elastomer (TPE) je polymerní materiál, který při pokojové teplotě má vlastnosti elastomeru, resp. pryže, ale dá se zpracovávat jako termoplast. Ve srovnání s pryží pak odpadá vulkanizace při zachování analogicky uživatelných vlastností. V podstatě jde o polymerní materiál, který obsahuje tvrdé a měkké domény, charakterizované různými teplotami zesklnění T_g nebo tání T_m .(6)

2.1 Struktura termoplastických elastomeru

Hlavní rozdíl mezi TPE a pryžemi je dán rozdílem ve vlastnostech uzlů sítě, které jsou u TPE nikoli chemické, avšak fyzikální povahy. Z hlediska zpracování jsou vlastnosti TPE výhodné, protože přechod ze zpracovatelské taveniny na stav pevný, elastický je rychlý, vratný a nastává pouhým ochlazením taveniny. Při výrobě pryží musí kaučukové směsi k dosažení potřebných užitečných vlastností projít složitým vulkanizačním procesem. Uzly sítě TPE tvoří obvykle určité množství nemísitelných termoplastických domén, dispergovaných v kontinuální elastomerní fázi. Zatímco u konvenčních směsí polymerů působí na rozhraní fází poměrně malé síly, u TPE se vytvářejí fyzikální vazby, jejichž

energie je srovnatelná s energií kovalentních vazeb. Domény v TPE jsou samozřejmě daleko větší než chemické vazby tvořící uzly sítě v klasických pryžích.

Domény tvrdé fáze proto působí v TPE i jako plnivo a mohou mít příznivý ztužující vliv na mechanické vlastnosti, zejména při větších deformacích. Domény tvořící uzly jsou při pokojové teplotě tuhé a spojují elastomerní řetězce do trojrozměrné sítě. Při zahřátí tvrdé bloky změknu a TPE je schopen toku. Vícefázová doménová struktura TPE přetrvává i za zvýšených teplot v taveninách a komplikuje jejich reologické chování. Vlastnosti TPE závisí jak na vlastnostech elastomeru tak i na poměru mezi obsahem tvrdé a měkké fáze.

Zpracovatelnost TPE ovlivňuje také molární hmotnost a stupeň mísitelnosti mezi tvrdou a měkkou fází. Odolnost proti olejům a rozpouštědlům je obvykle lepší, je-li tvrdá fáze krystalická, nebo lze-li do TPE přimíchat polymer schopný krystalizace. Rychlost stárnutí závisí u TPE na termooxidačních a světelné odolnosti obou jeho složek. Protože tvrdé i měkké domény mohou být vytvořeny polymery různého složení struktury, vlastností a různého stupně vzájemné mísitelnosti, existuje mnoho materiálů, které lze na základě jejich vlastností mezi TPE zařadit. Je však zřejmé, že žádná ostrá hranice TPE z ostatních polymerních systému nevyčleňuje, a proto jejich klasifikace není jednoduchá.

2.2 Směsi elastomerů s termoplasty

Tyto polymerní směsi jsou vyráběny intenzivním mícháním elastomerů a termoplastu. V některých případech je elastomerní fáze vulkanizována při intenzivním smykovém namáhání a dává dobrou disperzi síťovaného elastomeru ve tvrdém termoplastu. Tento proces je znám jako *dynamická vulkanizace*. Daleko největší význam mají směsi síťovatelného ethylen propylen dienové kaučuky (EPDM) a polypropylenu (PP) často označovaného jako termoplastické olefiny (TPO), jejichž prototypem je Santoprene, (Monsanto) a Le vaflex EP, (Bayer). Jejich cena je asi dvakrát vyšší než styrenových TPE. Nově jsou vyvíjeny TPE na základě chlorovaných chemicky síťovaných polyolefinů, např. Alcryn, (DuPont) nebo směsi polypropylenu s polyethylenem s dlouhými větvemi

(přibližně polovina délky základního makromolekulárního řetězce), prodávány např. pod označením Flexomer (Union Carbide Corp.). (4)

Polymer s reaktivními funkčními skupinami může také vytvořit jen část modifikačního systému, jako je tomu např. v tříložkové směsi polyamid-6 (PA-6) - rozvětvený polyethylen (PE) - kopolymer ethylenu s kyselinou methakrylovou, kde poslední složka plní úlohu tzv. kompatibilizátoru (5). Dalšími příklady polymerních směsí jsou ternární směsi polyamid - termoplastická pryskyřice – polyakrylonitril (6), ABS terpolymer - PA-6 - hydrogenovaný butadien styrenový kaučuk (SBR)¹¹ nebo binární směs¹² hydrogenovaný maleátový SBR - polyamid-6,6. V poslední době je veden výzkum i ve směru jednodušších binárních směsí, např. PA-6 s SBR(3).

Dělení podle fyzikálních vlastností ukázalo, že ačkoliv je rozdělení TPE podle chemické výstavby důležité, je samo o sobě problematické. Proto se nabízejí jako rozlišovací kritérium fyzikální vlastnosti TPE, zejména změna vlastností s teplotou, tvrdost při pokojové teplotě, nebo modul elasticity. Pokud by se přihlíželo k tomu, že hlavní aplikační oblast elastomerů se pohybuje v rozsahu tvrdostí okolo 85 Shore A, ev. 35 Shore D, potom by zde mohla být jedna praxi odpovídající hranice pro rozdělení TPE, jenž jsou blíže elastomerům a takové, které jsou blíže termoplastům. Dále je třeba pamatovat na to, že u tvrdších polymerů se při daném zatížení vyskytují jenom odpovídající malé deformace.

Poté získá na významu nový návrh, který rozděluje TPE do tří tříd směsí kaučuků a termoplastů:

- „směsné TPE“ (např. EPDM/PP),
- měkké blokové kopolymery - „víceúčelové TPE“ (např. SBS a SIS)
- tvrdé blokové kopolymery - „technické TPE“ (např. termoplastické polyurethany, kopolyestery apolyether amidy).

Zatímco první třída je ve středním a vyšším rozsahu tvrdosti blíže elastickým termoplastům než termoplastickým elastomerům, druhá třída obsahuje víceúčelové TPE. Takové výrobky, které jsou v teplotním rozsahu použití blízko elastomerům mohou být analogicky definovány jako elastomery. Název třetí třídy „technické TPE“ (také se označují jako konstrukční TPE) pochází z již mezi plasty zavedeného termínu „technické plasty“, nebo „konstrukční plasty“. Zavedení tohoto nového pojmu se bere jako ohraničení těchto ztužených produktů oproti měkkým elastomerům s tím, že mohou být užity pro četné konstrukční účely, a to i pro takové, kde nemohou být užity víceúčelové TPE.

Díky tomu lze snížit dělení skupin TPE na dvě skupiny:

- měkké víceúčelové TPE
- tvrdší technické TPE.

2.3 Vlastnosti termoplastických elastomerů

Na rozdíl od kaučukových směsí, ve kterých se vzhledem k možnosti navulkanizování sleduje maximální teplota během zpracování, u TPE musí technologický postup zajistit určitou minimální teplotu taveniny, aby v budoucím výrobku nevznikaly studené spoje. TPE jsou proto citlivější na rozdíly teplot během zpracování. Další rozdíl mezi TPE a kaučukovými materiály je daný konstrukcí formy, neboť kaučukové směsi mohou prostupovat i otvory menšími než 0,03 mm a vyžadují proto vysoce těsné formy ve srovnání s formami pro zpracování TPE.

Mezi další výhody TPE ve srovnání s klasickou pryží patří nižší cena hotových výrobků, širší možnost volby barvy materiálu podle požadavků aplikace a rovnoměrnější kvalita výrobků. TPE mají samozřejmě i své problémy a nedostatky. Největším problémem je již před začátkem zpracování obsah vlhkosti. Voda může při zpracování TPE vyvolat defekty na povrchu nebo uvnitř materiálů již v množstvích pouhých 0,2 až 0,3 %, které v kaučukových směsích nevadí. Pokud se TPE nezpracuje bezprostředně po otevření

originálního obalu, zajištěného výrobcem proti vlhkosti, je nutno materiál obvykle sušit 2 až 4 hodiny. Mezi nevýhody TPE v některých aplikacích patří horších vlastnosti za zvýšených teplot a větší trvalé deformace ve srovnání s pryží.

2.4 Aplikace termoplastických elastomerů

Díky své vysoké houževnatosti byly některé typy TPE použity k náhradě termoplastů. Avšak první oblast, ve které se TPE staly komerčně důležité a nahradily vulkanizované kaučuky je gumárenský průmysl. V tomto odvětví jsou i značné ekonomické úlevy, které jsou dány vyloučením přípravy směsí kaučuků s dalšími (vulkanizačními) přísadami, vyhnutí se drahému procesu vulkanizace, která je poměrně pomalá, ireverzibilní a probíhá prakticky vždy za vyšších teplot. Naproti tomu, přeměna TPE z kapaliny ke kaučukovitému výrobku je rychlá, reverzibilní a probíhá za chlazení. Tato schopnost TPE dává výrobě možnost produkovat výrobky podobné pryži užitím rychlých postupů výroby vyvinutých pro plastikářský průmysl, např. vstřikováním apod. Odpad z výrobního procesu lze recyklovat.

Měkké TPE má menší odolnost k rozpouštědlům a olejům, proto mohou být použity jen v oblastech, kde nejsou tyto vlastnosti tak důležité (např. obuvnictví nebo izolace vodičů) a dále jako adheziva a polymerní modifikátory.

Tvrší produkty, založené např. na polyurethanech, polyesterech a polyamidech, mají větší odolnost k olejům a rozpouštědlům. Proto je lze použít i pro výrobu brzdových hadic nebo těsnění a další součásti hnacích a řídicích systémů automobilů či lokomotiv.

3. ETHYLEN-PROPYLEN DIENOVÉ KAUČUKY (EPDM)

Ethylen-propylen dienové kaučuky (EPDM), s jejichž výrobou se začalo na počátku 60.let 20 století, se vyrábějí roztokovou polymerací s použitím Ziegler Naatových katalyzátorů. Terpolymery etylénu, propylénu a dienů mají zkratku EPDM, kde D značí dien. (10)

Obecně může být třetím monomerem při syntéze EPDM polyén. Základní požadavky na třetí monomer jsou následující:

- pouze jedna dvojná vazba z třetího monomeru by měla být schopna polymerace v dané systému
- žádné z vazeb nesmí vytvářet silné komplexy s katalyzátorem, aby nesnižovala jeho aktivitu
- zbývající dvojná vazba musí rychle a účinně reagovat v průběhu vulkanizace
- polyén by měl polymerovat s vysokou konverzí a měl by se snadno recyklovat
- neměl by podstatně ovlivňovat rychlosti polymerace etylénu a propylénu a ani distribuci těchto dvou monomerů podél řetězce
- největší význam má monomer, jenž poskytuje nejlevnější terpolymer (11) .

Při vývoji terpolymerů se obrací pozornost k nekonjugovaným dienům. Požadavkem je, aby kopolymerovala pouze jedna dvojná vazba. Druhá vazba poté zůstává v substituentu na řetězci a je k dispozici pro vulkanizační reakci. Ideální terpolymer pro EPDM by měl splňovat tyto požadavky:

- nízká cena
- kopolymerace by měla probíhat do 100% konverze

- průběh vulkanizace terpolymeru by měl být při použití běžných sirných systémů podobný jako u jiných uhlovodíků
- schopen vulkanizace s jinými uhlovodíkovými kaučuky
- dobrou konfekční lepivost a pevnost v nevulkanizovaném stavu

Dosud používané termonomery nesplňují požadavky na cenu, kopolymeraci a kovulkanizaci. 1-4 hexadien kopolymeruje svou monosubstituovanou dvojnou vazbou, jeho kopolymerační charakteristiky však nejsou příliš uspokojivé. Terpolymery bicyklického typu mají větší polymerační reaktivitu než 1-4 hexadien. Vstupují do řetězce reaktivní dvojnou vazbou obsaženou v napjatém kruhu bicyklického útvaru. Dicyklopentadien sice polymeruje snáze než 1-4 hexadien, ale vulkanizační schopnost jeho zbylé dvojně vazby obsažené v pětičlenném kruhu je menší než u 1-4 hexadienu. Nejrozšířenějším termonomerem je v současné době etylidennorbornen, jenž je desetkrát dražší než dicyklopentadien, avšak má lepší výsledky jak z hlediska kopolymerace, tak i z hlediska vulkanizace.(12)

3.1 Vlastnosti EPDM

EPDM kaučuky mají nízkou teplotu zesklenní, a proto jsou jejich dynamické vlastnosti dobré. Chemicky nasycené řetězce obsahují dvojně vazby jen v postranních substituentech a vyznačují se výbornou tepelnou odolností a zároveň i výbornou chemickou odolností. (12)

Homopolymery etylénu a propylénu, tj. polyetylén a isotaktický polypropylén, jsou krystalické nekaučukovité materiály, používané jako plastické hmoty. Nahodilá kopolymerace etylénu s propylénem poskytuje ve středním rozmezí jejich koncentrací nekystalické kopolymery, které mají dostatečně nízkou teplotu zesklenní a při normální teplotě jsou v kaučukovitém stavu. Hmotnostní poměr mezi etylénem a propylénem je u průmyslově vyráběných etylenpropylenových kaučuků zpravidla 50/50 – 75/25. Molární poměr etylénu k propylénu je od 60/40 do 80/20. S rostoucím obsahem propylénu se

zlepšuje zpracovatelnost na válcích, při větším obsahu etylénu se zlepšuje zpracovatelnost vytlačováním.

Průmyslově vyráběné kopolymery etylénu s propylénem nemají pravidelnou strukturu. Jsou to v podstatě kopolymery se statisticky nahodilým rozložením strukturních jednotek v řetězci, kde se však místy vyskytují kratší bloky etylénu a propylénu. Řetězce kopolymerů nejsou lineární, ale obsahují kratší a delší větve. Terpolymer s diem zvyšuje pravděpodobnost větvení. Střední relativní molekulová hmotnost a šířka distribuce je určena volbou katalyzátoru a polymeračních podmínek. Terpolymery EPDM sice obsahují dvojně vazby, ale tyto vazby jsou lokalizovány v postranných substituentech, takže hlavní řetězec je také plně nasycen a vnitřně odolný proti různým degradačním vlivům. Štěpné reakce, které proběhnou na dvojných vazbách nebo v okolí těchto vazeb terpolymeru EPDM neohrozí celistvost polymerních řetězců ani sítě pryží. Rychlost vulkanizace terpolymerů EPDM závisí na typu a obsahu dienu. Běžný obsah dienu je 4-5 %. Tam kde potřebujeme velmi rychlou vulkanizaci nebo kovulkanizaci s jinými uhlovodíkovými kaučuky je obsah 8-10% dienu.(12)

Jednou ze zajímavých vlastností EPDM ve směsích s jinými kaučuky je jeho schopnost fungovat jako fyzikální antiozonant. Nahrazením 20 – 30% základního kaučuku některými druhy EPDM se zlepší odolnost proti ozonu povětrnosti, čehož lze využít ve směsích pro bočnice. Zdá se, že v tomto případě nedochází ke kovulkanizaci. EPDM je ve směsi rozptýlen ve formě malých částic a způsob míchání musí být volen tak, aby taková dvoufázová struktura vznikla. Předpokládá se, že růst ozónových trhlinek se zakončuje na povrchu částic EPDM.(10)

3.2 Skladba směsí

Kaučukové směsi se obvykle skládají z následujících přísad:

elastomer, plniva a ztužovala, aktivátory a retardéry, antioxidanty a antiozonant, změkčovadla, pigmenty a organická barviva, zvláštní přísady, rozpouštědla, vulkanizační činidla, urychlovače a nadouvadla.

3.3 Vulkanizace EPDM kaučuků

Vulkanizační systém pro EPDM se skládá ze síry, základního urychlovače, jímž jsou nejčastěji thiazoly nebo sulfonamidy a ultra urychlovače (thiuram, dithiokarbamát).

Základním vulkanizačním systémem pro rychle vulkanizující druhy EPDM je systém na bázi tetramethylthiuramdisulfidu TMTD, aktivovaný 2-merkaptobenzthiazolem. Nemá-li docházet k vykvétání, tj. k pronikání na povrch polymeru, je nutno udržovat koncentraci jednotlivých chemikálií pod hranicí jejich rozpustnosti v EPDM. Kaučuky typu EPDM lze také vulkanizovat peroxidy nebo pryskyřicemi. Tyto systémy zabezpečují dobrou tepelnou odolnost a odolnost proti trvalé deformaci. (12)

3.4 Aplikace EPDM

Přestože etylén a propylén jsou levné výchozí suroviny, přítomnost termonomeru cenu zvyšuje, což brání jeho všeobecnému využívání např. při výrobě pneumatik. Nejvíce EPDM se používá v automobilovém průmyslu (hadice, těsnění, bočnice). Dále je EPDM používáno k výrobě technické pryže, mechové pryže, na výrobky lisované, vytlačované, kalandrované i vstříkované. EPDM na kabely nízkonapěťové. Odolnost proti ozonu, ultrafialovému záření a proti praskání vlivem povětrnosti předurčuje EPDM k použití na výrobu střešní krytiny a pro jiné venkovní aplikace.

Teplovzdornost EPDM umožňuje jeho použití na výrobky trvale vystavené 100°C, v prostředí obsahujícím kyslík a teplotě 160°C v prostředí bez kyslíku, např. v páře.

Ethylen-propylenovými kaučuky se vykládají nádoby, které jsou používány v chemickém průmyslu na ochranu proti kyselinám alkáliím, horkým smáčedlům, solným a oxidačním prostředkům, syntetickým hydraulickým kapalinám, živočišným tukům i polárním rozpouštědlům. Etylenpropylenové kaučuky spojují výbornou teplovzdornost s velice dobrou odolností proti nízkým teplotám, což stále rozšiřuje jejich aplikační možnosti. Dále se z etylenpropylenové pryže vyrábějí dopravní pásy, parní, svářecí i zahradní hadice, obklady válců, těsnění obuv podložky pod koberce, těsnící tmely. (13)

3.5 EPDM kaučuky na bázi latexů

Plastické nátěry často vyžadují vysokou rázovou stabilitu, která může být zabezpečena houževnatostí. Pro tzv. core-shell rázové modifikátory, které byly syntetizovány EPM, EPDM jako (core) jádrového materiálu a PMMA jako (shell) obalového materiálu.

EPDM polymery jsou dispergovány ve vodě použitím Ultra-Turrax a vysokotlakým homogenizérem. Připravený latex se používá buď bez dalšího ošetření, nebo po síťování, jako nasazený latex v emulzní polymeraci MMA. Volný radikál nasazený emulzní polymeraci MMA zjišťuje, zda je přítomen v oleji rozpustný iniciátor, např. kumén hydroxy peroxid kombinovaný s redox systémem, nebo sodnou sůl etylendiaminu tetraacetylové kyseliny EDTA či síran železnatý. Uvedené iniciační systémy podporují polymeraci MMA vedle povrchově nastavených částic, částečně potlačujících homogenní sekundární nukleaci a polymeraci ve vodné fázi.

Experiment ukázal, že emulzní polymerace MMA na EPDM není jenom výsledkem pohlcování EPDM zrnitých částic za růstu polymerního řetězce PMMA, ale může být výsledkem kompletního pohlcování core-shell, nebo převráceného core-shell částic. (14)

4. JÍLOVÉ MINERÁLY

Podle dostupných pramenů vznikla definice jílu, kterou podala Agricola, a to již v roce 1546. Od té doby byla pochopitelně mnohokrát obměňována, ale hlavní rysy, které jsou využitelné pro popis jílu, a jenž vycházejí z jejich základních vlastností (jako plasticita, malá velikost částic a kvalita keramického střepu po vypálení, zůstávají více – méně zachovány od středověku až do současnosti. (15)

S definicí jílu je také pochopitelně spojena definice jílového minerálu. Při její specifikaci však narážíme na jisté problémy. Obecně z mineralogického hlediska se nemůžeme při definici minerálů opírat o klasifikační kategorie, jako jsou velikost částic a míra plasticity, neboť mezi ně nepatří. Ztotožňovat pojem jílové minerály s minerály, které jsou obsaženy v jílech je také nepřijatelné, a to nejen proto, že v jílech může být obsažena celá řada minerálů patřících do různých skupin platného mineralogického systému, ale také proto, že to odporuje dosavadnímu chápání pojmu jílový minerál odbornou komunitou. Z tohoto pohledu by bylo například velmi obtížné akceptovat zařazení křemene mezi jílové minerály, a to i přesto, že se v jílech poměrně často vyskytuje. Přes tyto problémy se spojená nomenklaturní komise AIPEA a CMS (Guggenheim a Martin, 1995) dohodla, že minerály v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin :

1. Jílové minerály – patří zde nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály jako například minerály skupiny alofanu či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy. Tvoří pouze minoritními složkami jílu.

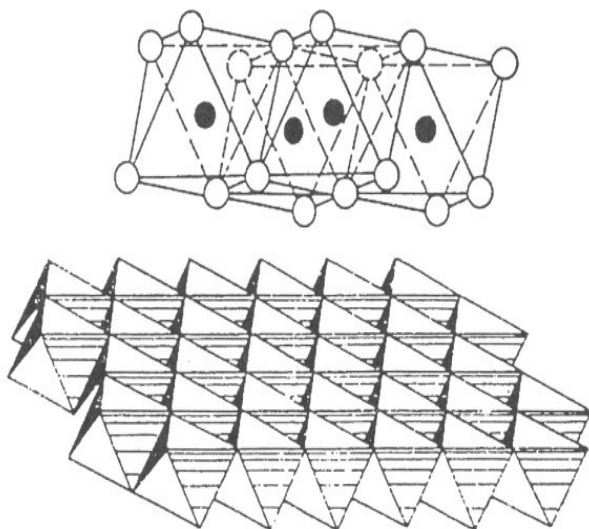
2. Doprovodné minerály – jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály.

Skutečnost, že mezi jílové minerály jsou zařazeny i jiné minerály fylosilikáty znamená velký posun. Dříve byli jílové minerály definovány jako minerály patřící do skupiny fylosilikátů, obsahující spojitě dvourozměrně spojitě síť tetraedrů (s tetraedry

spojenými s třemi vrcholy), které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů, buď skupina kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationty.

Tetraedrická síť – představuje dvoj rozměrně periodické sítě tetraedrů v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. V idealizovaném případě mají hexagonální symetrii. Centrální kationty tetraedrů kromě nejčastějšího Si^{4+} také mohou být Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{3+}

Oktaedrická síť – je druhým základním stavebním prvkem struktury minerálů a je tvořena sítí oktaedrů, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran (obr.2). Centrálními kationty oktaedrů jsou nejčastěji Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}



Obr.1. Oktaedrická síť v atomárním(nahoře) a polyedrickém (dole) zobrazení (15)

Oktaedrická a tetraedrická síť spolu s dalšími chemickými vazbami vytvářejí základní strukturní jednotky o tloušťce 0,7 – 1,4 nm. Pomocí vazeb jsou základní strukturní jednotky v pravidelném vrstevnatém uspořádání s periodou pro daný materiál.

Tato pravděpodobnost však není nekonečná, dochází ke vzniku tzv. taktoidů, které vytváří porézní strukturu zrn.

4.1 Vlastnosti a použití jílových minerálů

Důvod současného zájmu o jílové minerály vyplývá z jejich pozoruhodné vlastnosti přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty.

Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes uplatňují v i papírenství gumárenství a při výrobě plastů, farmacii a kosmetice. Mezi nejnovější trendy patří selektivní sorbenty a katalyzátory a nové konstrukční materiály. Zabudováním molekul do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zajímavými fyzikálními i chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat a doladovat dle potřeby. Výhodou je nízká cena oproti obdobným materiálům.(16)

4.2 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je aluminosilikát ze skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Minerál se skládá ze dvou vrstev tetraedrů $SiO_4(T)$ a jedné vrstvy oktaedrů $Al_2(OH)_6(O)$ v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálů periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se třívrstevnými je mezivrstevový prostor (interlayer area) vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrsteví vyskytují, protože vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+}, Mg^{2+} za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou nerovnováhu náboje v mřížce.

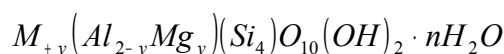
Mezivrstva je z hlediska obecných i speciálních přeměn montmorillonitu (betonitů) velmi zajímavá jak prostorem pro umístění anorganických i organických struktur, tak i možností své expanze a smršťování. Velkou roli zde hraje přítomná voda a její vodíkové vazby.

4.2.1 Vlastnosti montmorillonitu

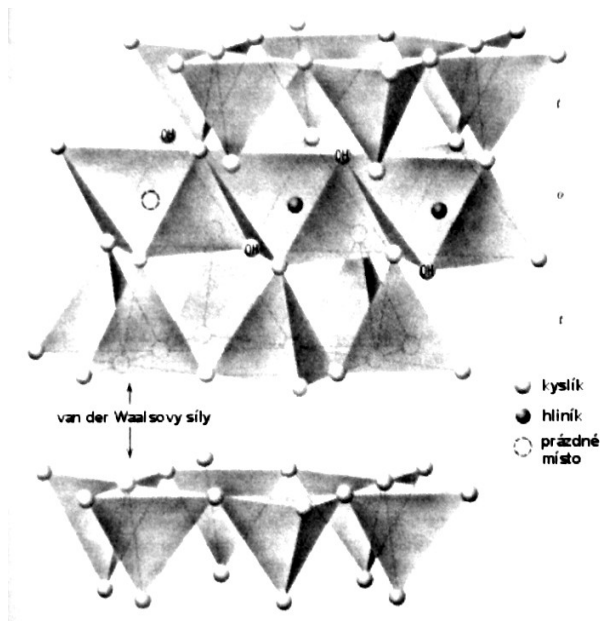
Mezi nejvýznamnější vlastnosti montmorillonitu patří:

- jemnost částic (větší než 2 μm , přičemž většina částic má plošné rozměry 200-500 nm)
- struktura balíčku karet (využitelnost v hybridních systémech polymer-montmorillonit)
- iont výměnná schopnost (v mezivrstvách výměna kationtů vč. organických)
- vysoký povrchový náboj montmorillonitu
- aktivní místa na povrchu mm (OH- skupiny na Si, Al)
- kyselost ve smyslu Lewisovy/ Bronstedovy teorie (17)

Teoretická rovnice a struktura montmorillonitu :



Tato přesná rovnice se však v přírodě nevyskytuje, protože centrální kovové ionty (Al^{3+} a Si^{4+}) ve vnitřní krystalické mřížce bývají substituovány za ionty s nižší valencí jako například ionty Fe, Mg, Mn a příležitostně i lithia. Substitucí vzniká nábojová nerovnováha na rovném povrchu každé destičky. Tato rovnováha se neutralizuje adsorbci hydratovatelných kationtů, nejvýznamnější jsou kationy vápníku a sodíku. (18)



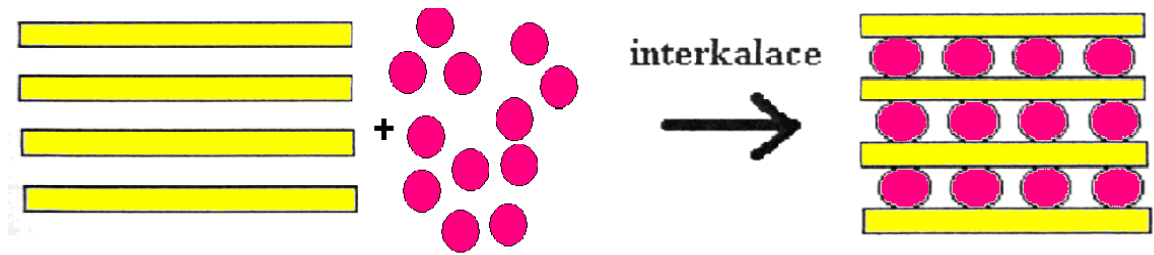
Obr.2. Teoretická struktura montmorillonitu (18)

4.2.2 Organofilizace

Organofilizace je proces, při kterém dochází k úpravě povahy montmorillonitu – jeho polarity. Během organofilizace je montmorillonit smíchán s organickou látkou, čímž dojde k interkalaci organické sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy. (19)

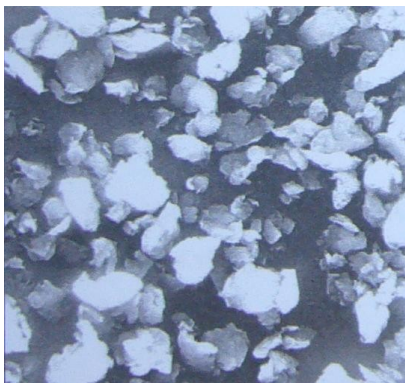
Organofilizace se provádí z důvodu kompatibilizace organického plniva s polymerem, neboť pokud bychom se pokusili smíchat neupravený MMT s EPDM dosáhli bychom podobného efektu jako při míchání vody s olejem.

Vmezeření atomů nebo molekul do krystalické struktury se obecně nazývá interkalace a výsledná struktura interkalát. Princip interkalace je názorně zobrazen na (obr. č.3). (18,19)

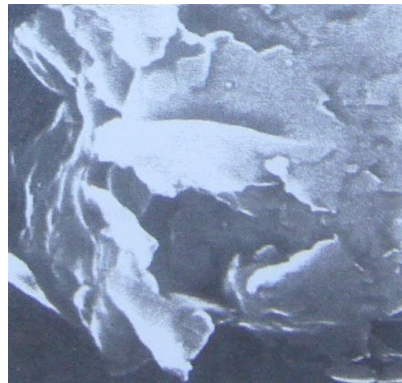


Obr. 3. Schéma interkalace, tj. vpravení dodatečných atomů nebo molekul (růžové kruhy) mezi vrstvy hostitelské struktury. (20)

V normálním stavu je vzdálenost mezi vrstvami nanoplniva MMT 3-5 Å. Přídavkem molekul vody může snadno rozevřít strukturu, kdy dojde k interakci molekul vody s mezivrstevovými ionty, zvětší se prostor mezi jednotlivými deskami MMT, čímž se zvyšuje možnost interkalace vhodné organické sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy MMT. Dochází k zvětšení vzdáleností mezi vrstvami MMT, které přispívá k lepší dispergaci k polymerní matici.(21)



Obr.4. Snímek SEM MMT
zvětšeno 1000krát (21)



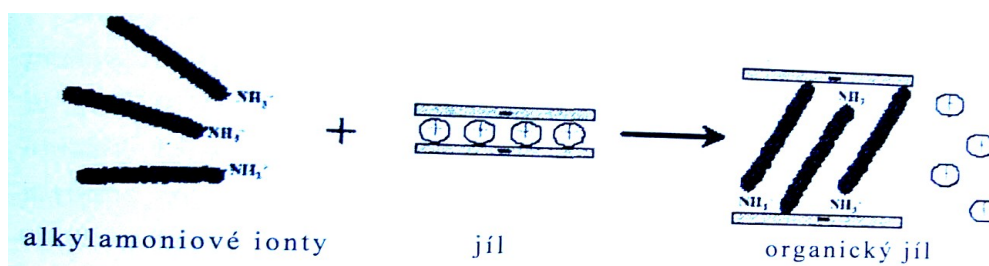
Obr.5. Snímek SEM MMT
zvětšeno 20 000krát(21)

Organofilizaci lze provádět dvěma způsoby:

1. *Ion-výměnnou metodou* – využívá schopnosti montmorillonitu vstřebávat kationy a udržet je ve stavu, který umožňuje jejich výměnu. Kationy mohou být vyměňovány působením jiných kationů ve vodném roztoku. Po této úpravě je výsledný produkt promýván, aby se odstranila vzniklá sůl.

Důležitý ukazatel je kapacita kationtové výměny. Jedná se o maximální množství iontů, které mohou být vyměněny. Kapacita kationtové výměny se měří v neutrálním roztoku o $\text{pH}=7$ a udává se miliekvivalentech na 1 gram (meq/g) nebo na 100g (meq/ 100g) jílu. Pro montmorillonit se udává v rozsahu od 80 do 150 meq/ 100g . Měření je většinou prováděno nasycením montmorillonitu NH_4 nebo Ba^{2+} a konduktometrickou titrací probíhá stanovení jejich množství.

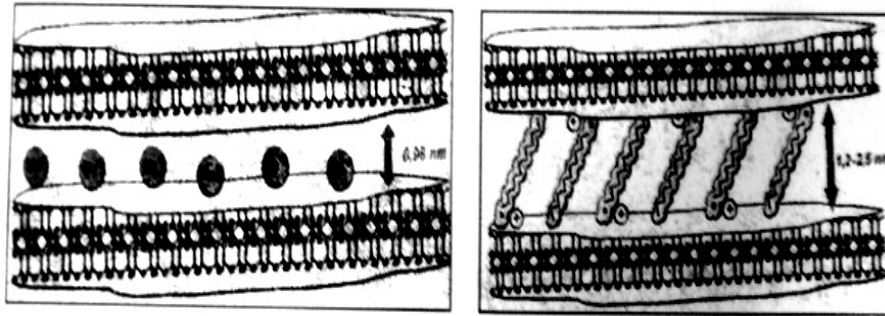
Montmorillonit má hydrofilní charakter, za použití organofilizačního činidla se změní na organofilní. To umožní snadnější mísitelnost montmorillonitu s termoplastickým polymerem. Často používané činidla jsou aminokyseliny a alkyl-amoniové soli.



Obr.6. Princip organofilizace jílu metodou kation – výměnné interkalace. (16)

Kationtová výměna na obrázku je závislá na hustotě náboje vrstvy jílu. V mezivrstvích jílu mohou vznikat monovrstvy, dvojité vrstvy, pseudotrimolekulární vrstvy či parafinový typ monovrstev. Na základě této struktury se volí další vhodné modifikační činidla a kompundační proces.

2. *Ion-dipólovou metodou* - tato metoda je dobře srovnatelná s ostatními povrchovými úpravami jílu. Jejím principem je využití vzájemného působení interakce dipólů organických sloučenin a mezivrstevního kationtu obr.6 . Při této metodě odpadá vymývání vedlejšího produktu. (16)



Obr. č.7. Princip ion-dipólové metody, struktura s Na^+ ionty v normálním stavu, mezivrstvi má 0,98 nm(vlevo)a montmorillonit s alkyl amoniovými ionty,mezivrstvi se zvýší na 1,2 až 2,5 nm(vpravo) (16)

5. KOMPOUNDACE

Je jeden s nejdůležitějších kroků v postupu přípravy nanokompozitního materiálu. Při získávání požadovaných vlastností konečného produktu je důležité zvolit si vhodný způsob míchání – kompondace. Kompondace by měla na jedné straně vést k co nejlepší dispergaci nanoplňiva, a současně během míchání vyvolat co největší míře exfoliaci organofilizovaného plniva. Na druhou stranu bychom měli stanovit podmínky během procesu tak, aby došlo k co nejmenší degradaci jak polymeru, tak interkalantu, který montmorillonit obsahuje.

Hlavním krokem pro dosažení vyššího stupně exfoliace v průběhu je rozpracování postupu míchání jednotlivých složek a používaného zařízení. První krok je úprava montmorillonitu organickou sloučeninou, který je poté smíchán na kompondačním zařízení společně s EPDM při teplotě která je vyšší než T_m EPDM. Tímto postupem nastává oddálení vrstev montmorillonitu, což je důsledkem vmezeření nízkomolekulárního polymeru do minerálu. Tento postup je mnohem účinnější než při kompondaci všech 3 složek najednou. Hodnocení stupně exfoliace/interkalace se provádí technikou s XRD měřeními, které bývá podpořeno TEM a SEM snímky.

Výsledek exfoliace je ovlivňován také druhem zvoleného kompatibilizátoru. Dosažený stupeň interkalace je závislý na charakteristikách kompatibilizátoru. Jedná se o obsah polárních skupin v řetězci a molární hmotnost.

Další činitel, který ovlivňuje stupeň rozdispergovaného montmorillonitu je typ použitého zařízení. Aby došlo k rozpadu takto taktoidů montmorillonitu je potřeba dodat energii, která překoná vazebné síly mezi sítěmi montmorillonitu. Hodnota energie je zmenšována oddálením sítí mezi interkalací, která může být odlišná podle postupu organofilizace. Vyššímu stupni rozdispergování částic plniva může dojít při vyšším namáhání systému v kompondačním procesu. Vyššího stupně interkalace/exfoliace

dosáhneme také zvýšením počtu otáček. Větší tření a smykové síly způsobují dosažení vyššího počtu částic, které se svými rozměry blíží k nanorozměrům. (22,23,24)

6. CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na zadané téma. Práce se zaměřila na následující body:

- charakteristika EPDM termoplastů a jílových minerálů
- na základě literární rešerše zjistit, zda došlo k interkalaci/exfoliaci nanoplňiva
- sledování změny mechanických vlastností a propustnosti pro plyny plněného EPMD

7. METODY HODNOCENÍ

Hodnocení stupně interkalace/exfoliace a změny vlastností připravených směsí se provádí nejčastěji následujícími metodami – rentgenografií, transmisní elektronovou mikroskopií, skanovací elektronovou mikroskopií. Dále jsou pak sledovány pomocí mechanických zkoušek změny v pevnosti v tahu, tažnost. Vzhledem k tomu, že EPDM se často zpracovává na výrobu střešních fólií lze sledovat také změny propustnosti pro plyny a vodní páry v porovnání s čistým EPDM.

7.1 Rentgenografie (RTG)

Umožňuje přenášet bezprostřední informaci o vzdálenostech mezi jednotlivými elementárními vrstvami a o pravidelném uspořádání vrstev. Touto metodou můžeme vyčíst stupeň exfoliace výsledného nanokompozitu. Vyznačuje se snadnou přípravou vzorků.

Při průchodu záření krystalickým vzorkem dochází k difrakci. Z těchto difrakcí je možné na základě symetrie a vnitřního uspořádání krystalické fáze zjistit strukturu zkoumané látky. Základním matematickým vztahem pro vznik difrakce je Braggova rovnice

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

n – index lomu

λ – vlnová délka

d – tloušťka vrstvy

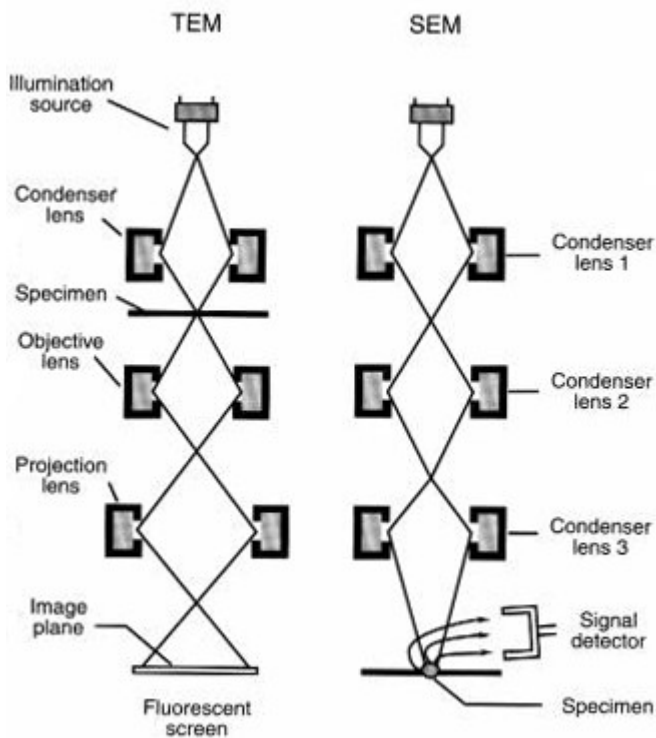
θ – úhel odrazu

7.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop lze popsat jako složité zařízení, které nám umožňuje pozorovat preparáty o tloušťce 100 nm při vysokém zvětšení a velkou rozlišovací schopností. Jako zdroj je u TEM kovová katoda, která může po rozžhavení vysílat elektrony dosahující napětí 50 -200 kV. Proud prochází elektronovou čočkou. Čočka soustřeďuje elektrony na pozorovaný vzorek. Vzorek musí mít tloušťku přibližně 1 μm . Tato tloušťka se musí dodržovat jinak by nám vrstva nepohlcovala elektrony. Proud elektronů prochází další čočkou – objektivem a tím dochází k vytvoření obrazu.

7.3 Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop je používán pro svou schopnost vytváření ostrých jasných trojrozměrných obrazů. Tento mikroskop může zkoumat strukturu objektů, jejichž struktury můžeme jen odhadovat. Princip metody jen ten, že v komoře preparátů dochází k interakci urychlených elektronů s hmotou. Po jejich detekci pak můžeme určit prvkové složení a kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Rozlišovací schopnost je dána průměrem ohniska paprsku elektronů. (1)



Obr.č.8. Srovnání transmisního a skanovacího
elektronového mikroskopu (25)

7.4 Mechanické zkoušky

Materiál je namáhám silou tak, že dojde k jeho porušení. Kdyby byl materiál izotropní (v reálu nenastává), bylo by napětí rovnoměrně rozložené v celém průřezu vzorku. Průběh zkoušky charakterizuje **tahová křivka** (závislost působícího napětí na deformaci). Při působení síly F na vzorek o průřezu S bude osové napětí σ :

$$\sigma = (dF / dS) \quad (2).$$

Průřez tělesa se při zkoušce mění až do okamžiku vzniku rovnováhy mezi deformací a napětím. Při dalším působení síly se těleso přetrhne. Rovněž dochází k prodlužování tělesa z původní délky l_0 na l , což vyjádříme jako relativní prodloužení:

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0 \quad (3).$$

V lineární části tahové křivky platí Hookův zákon - deformace je přímo úměrná síle, konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu E:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (4). (26)$$

7.5 Propustnost pro plyny

Propustnost látky závisí na schopnosti molekul plynu procházet materiálem. Difúze těchto plynů je popsána Fickovými zákony (viz níže).

V polymerních systémech je difúzní koeficient závislý na koncentraci difundující látky. Zjednodušeně lze říct, že čím delší dráhu musí látka překonat, tím má dané prostředí nižší propustnost. Důvod snížení propustnosti pro plyny u nanoplňiv je právě destičkovitý tvar nanoplňiva s velkým aspektálním poloměrem a orientovaným uspořádáním ve směru namáhání.

Fickovy zákony jsou dvě rovnice, které popisují difúzi. Podle prvního Fickova zákona je rychlost přenosu látky difúzí úměrná spádu (gradientu) koncentrace v uvažovaném místě. Podle druhého Fickova zákona je rychlost změny koncentrace v daném místě, způsobená difúzí, úměrná změně gradientu koncentrace v tomto místě. Konstanta úměrnosti se nazývá difúzní koeficient.

I.Fickův zákon

$$J_i = - D_{ij} \nabla c_i \quad (5)$$

D – difúzní koeficient

∇c_i - koncentrační gradient

J – difúzní tok

II.Fickův zákon

$$\frac{dc}{dt} = D_{ij} \nabla^2 c_i \quad (6)$$

$\frac{dc}{dt}$ - změna koncentrace za čas

D- difúzní koeficient

$\nabla^2 c_i$ - koncentrační gradient v daném místě

8. ZÁVĚR

Na základě literární rešerše byly zjištěny následující změny vlastností plněného EPDM v srovnání s čistým EPDM. Jako nanoplnivo byl použit montmorillonit Na^+ . (27)

Tažnost se značně zlepšuje se zvyšováním plniva obecně do pěti hmotnostních procentech (5phr), avšak při obsahu vyšším než je 5 phr dochází k tomu, že se tažnost mírně snižuje. EPDM nanokompozity mají daleko lepší tažnost než EPDM bez plniva. To souvisí s uniformitou dispergovaných nanočástic jílu v kaučukové matici exfoliovaném EPDM řetězci. Prodloužení při přetržení EPDM /MMT se snižuje se zvyšujícím se obsahem jílu. Můžeme to připsat skutečnosti, že poddajnost se snižuje, když je tuhost zvyšována výztuží. Větší zdokonalení pevnosti je pozorováno se zvýšením obsahu jílu pro EPDM nanokompozity připravené z organojílů než u obecného EPDM. Uniformní distribuce exfoliovaných destiček zlepšují tuhost EPDM. Přítomnost tuhých jílovitých destiček a zapletení polymerních řetězců dělají EPDM nanokompozity pevnější.(27)

Nanokompozity vykazují nejenom kvalitní mechanickému vlastnosti, ale taky výjimečné chemické vlastnosti, koeficient vstřebávání kapaliny EPDM-nanokompozity je nižší než u obyčejného EPDM, např. koeficient vstřebávání EPDM-CN5 je vyšší než v porovnání s čistým EPDM. Tenhle fenomén může být vyložen jako fakt, že stupeň rozdispergování silikátové vrstvy v polymerní matici zlepšuje bariérové vlastnosti nanokompozitů. Nepatrné zvyšování vodní absorpce nanokompozitů s vysokým obsahem jílu může být připsaný nahromaděním některé ze silikátových vrstev.(27)

Propustnost plynů je odlišná pro různě upravené MMT v PP/EPDM směsích a názorně nám to ukazuje tab.1, která je uvedena v příloze. EPDM bez plniva má větší propustnost než EPDM s plnivem, což je způsobeno tím, že destičky nanoplniva způsobují zhoršení difúzi plynu ve směru proudění. Přidáním kompatibilizátoru se propustnost snižuje. Výrazný rozdíl je při porovnání propustnosti O_2 a CO_2 . Tato skutečnost je zapříčiněná rozdílnou strukturou molekul plynů procházejících materiálem. Nejmenší

propustnost je u EPDM plněno 5 hm.% nanoplňiva. Avšak přidáním více než 5 hm% nanoplňiva propustnost roste. Důvodem je to, že krystalická část je méně propustná než amorfní oblast, krystalinita klesá přidáváním jílu a proto je optimální obsah nanoplňiva právě 5 hm%. Tabulka č.1 s hodnotami je uvedena v příloze č.1.

Úbytek jílu z mezivrstvy nám ukazuje odchýlení píku, který potvrzuje úspěšnou exfoliaci jílových destiček. Rozšířený pík je považovaný za výsledek parciální exfoliace. RTG spektrum PP/EPDM nanokompozitů obsahujících různé frakce jílu s antioxidantem jsou vidět na grafu v příloze 2.(28)

Vliv nanoplňiva na tepelné vlastnosti je studován pod Ar plynem a zahříván 20°C/min. Tepelná stabilita EPDM vzrůstá se zvyšující se obsahem jílu a teplota rozkladu je vyšší než u neplněného EPDM, což může to být způsobeno snižováním difúze prchavých plynů z polymerní matrice a homogenní distribucí nanočástic. (27)

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [0]. KUBIŠOVÁ, HANA.:BP, PE-Jíl Nanokompozity v obalové technologii, BP, 2004
- [2]. RAAB.M., Křesílek,v., SOVA, M.: Plasty a kaučuk 36, 1999, č.5,s. 132-137
- [3].FORTELNÝ, IVAN.: Přednášky z Aplikované Makromolekulární Chemie
- [4]. KORNMANN, X.: Synthesi and Characterisation of Termoset-Clay Nanokomposites, Division of polymer Engineering Lulea University of Technology , 2000
- [5]. MIKULA, J., DORAZILOVÁ, M.: Něco o nanokompozitech, Aliachem a. s. , o.z. Fatra Napajedla (firemní literatura) Napajedla 1999
- [6]. DUCHÁČEK V., SOU4KOVÁ M: J. Polym. Eng. 13, 305 (1994).
- [7]. TOENSMEIER P. A.: Mod. Plast. Int. 24(10), 19 (1994).
- [8]. MIŠČEVIČ M., Makinčič A.: Plast. Rubber Proces, Appl. 6, 281 (1986).
- [9]. FoxD. N., ShaferS. J., Marečsca L. M., ClagettD. C: Eur. Pat. Appl. EP 322,558 (1989)
- [10]. FRANTA, I. a kol. : Gumárenská technologie I. Gumárenské suroviny. 3ed. SNTL, Praha, 1979
- [11]. ŠPAČEK, J. : Technologie gumárenská a plastikářská II. 2ed. Brno, VUT Brno, 1987
- [12] DP NOVOTNÝ, P. : Studium vlastností a směsí ethylen-propylenového kaučuku s polyetylénem.,1993
- [13] FRANTA, I. a kol. : Gumárenské suroviny, Praha, 1978
- [14] Delphine L. Tillier, Jan Meuldijk, Günther W.H. Höhne, Peter M. Frederik,e a, About morphology in ethylene-propylene(-diene) copolymers-based latexes Oren Regev , Cor E. Koning *str. 1 9 May 2005
- [15] Weiss Zdeněk, Kužvart Miloš; Jílové minerály : jejich nanostruktura a využití ; Praha, Karolinum, 2005
- [16] BP LENKA ŠKRABALOVÁ.: Nanokompozitní materiály polyolefin- jíl, 2003
- [17] DUCHEK, P.: Nanostruktury na bázi vícevrstevných jíílů, konference NANO 02, Brno 2002

- [18] DP KRISHKE, J.: Polymerní nanokompozity typu Surlyn/jíl 2003
- [19] ŠIMONÍK, J. a kol.: Závěrečná zpráva za rok 2001 (projekt FD-k/109), Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2002
- [20] LAPČÍK L, RAAB M.: Nauka o materiálech II, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2000
- [21] KUTĚJOVÁ L., VACULÍK J., MALÁČ Z., ŠIMONÍK J.: Morfologie polymerních nanokompozitů, konference Juniormat, str. 59-62, Brno, 2001
- [22] Ing. DAGMAR MĚŘÍNSKÁ Ph.D.: Polymerní Nanokompozity na bázi organofilizovaných jílů – teze ke státní doktorské zkoušce
- [23] MICHAEL ALEXANDRE, Polymer, vol 43, Duben 2002
- [24] MIKHAIL DOGLOVSKIJ.: Department of Chemical Engineering and Materials Science, Antec 2003/2255
- [25] <http://www.uiowa.edu/~cemrf-methodology-tem-index.htm>
- [26] www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha6.doc
- [27] Fabrication and physical properties of EPDM–organoclay nanocomposites, Seyed Javad Ahmadi, Yudong Huang, Wei Li, 12 January 2005
- [28] Gas barrier properties of PP/EPDM blend nanocomposites, Masoud Frouchi, Susan Dadbin, Zahra Salehpour, Mohsen Noferesti, 16 May 2006

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EPDM	- Etylén- propylén – dienový kaučuk
PP	- Polypropylén
MMT	- Montmorillonit
TPE	- Termoplastické elastomery
TPO	- Termoplastické olefiny
T_g	- Teplota zesklnění
T_m	- Teplota tání
PA-6	- Polyamid 6
PE	- Polyethylen
ABS	- Akrylonitril butadien styren
SBR	- Styren butadienový kaučuk
SBS	- Styren butadien styren
SIS	- Styren isopren styren
TMTD	- Tetramethylthiuramdisulfidu
MMA	- Methylmetakrylát
PMMA	- Polymethylmetakrylát
EDTA	- Etylendiaminu tetraacetylové kyseliny
RTG	- Rentgenografie
SEM	- Skanovací elektronová mikroskopie
TEM	- Transmisní elektronová mikroskopie
μm	- Mikrometr
nm	- nanometr
σ	- Osové napětí
F	- Síla
S	- Průřez

ε	- Prodloužení
l	- Skutečná délka
l_0	- Původní délka
E	- Youngův modul pružnosti
J	- Difúzní tok
D	- Difúzní koeficient
∇c_i	- Koncentrační gradient
c	- Koncentrace
t	- Čas

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č.1 *Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení*

Obr.č.2 *Teoretická struktura montmorillonitu*

Obr.č.3 *Schéma interkalace, tj. vpravení dodatečných atomů nebo molekul (ružové kruhy) mezi vrstvy hostitelské struktury*

Obr.č.4 *Snímek SEM MMT zvětšeno 1000krát*

Obr.č.5 *Snímek SEM MMT zvětšeno 20 000krát*

Obr.č.6 *Princip organofilizace jílu metodou kation – výměnné interkalace*

Obr.č.7 *Princip ion-dipólové metody, struktura s Na^+ ionty v normálním stavu, mezivrství má 0,98 nm(vlevo)a montmorillonit s alkyl amoniovými ionty,mezivrství se zvýší na 1,2 až 2,5 nm(vpravo)*

Obr.č.8 *Srovnání transmisního a skanovacího elektronového mikroskopu*

SEZNAM TABULEK

Tab. č.1 Naměřené výsledky propustnosti O₂ a CO₂ pro EPDM plněné montmorillonitem a srovnání vlivu kompatibilizátoru

SEZNAM PŘÍLOH

Tab. č.1 Naměřené výsledky propustnosti O₂ a CO₂ pro EPDM plněné montmorillonitem a srovnání vlivu kompatibilizátoru

Propustnost pro O ₂ (m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)			
hm. % jílu	obj. % jílu	Přídavek 0,5 phr kompatibilizátoru	bez kompatibilizátoru
0	0	9,04	9,03
3	1,46	4,23	4,94
5	2,55	3,4	3,89
7	3,61	5,02	6,04
Propustnost pro CO ₂ (m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)			
0	0	40,11	40,35
3	1,46	15,59	22,87
5	2,55	12,67	21,07
7	3,61	16,59	24,62

PŘÍLOHA P I:

RTG záznam jednotlivých nanokompozitů typu EPDM/MMT

