

Využití kompatibilizátorů pro styrenové kompozity

Kateřina Gabrhelíková

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina GABRHELÍKOVÁ**
Osobní číslo: **T06477**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Využití kompatibilizátorů pro styrenové kompozity**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na dané téma
2. Uvedte příklady používaných kompatibilizátorů pro styrenové plasty a jejich vliv na výsledné kompozity
3. Připravte vzorky se styrenovou polymerní matricí, jílovým plnivem a vybraným kompatibilizátorem a zhodnoťte jejich morfologii

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Styren a jeho polymery: přel z franc. 1. vyd.. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960. 216 s.
2. Polystyren a jeho modifikace. Švec, Rosík, Horák, večerka. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
3. Databáze univerzitní knihovny — např. Web of Science, Science Direct

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Zuzana Dujková**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 3. 6. 2011

.....

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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). 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

Styrenové plasty jsou jedny z nejrozšířenějších plastů. Jejich produkce se stále zvyšuje a tím i nároky na jejich vlastnosti. Ty se dají zlepšovat například použitím plniv. Specifickou skupinu tvoří jíly – vrstevnatá plniva. Pro zlepšení disperze plniva v polymeru se přidávají do směsi kompatibilizátory. Tímto tématem se zabývá teoretická část této práce. Seznámíme se se styrenovými plasty, následně s jílovými nanokompozity a na závěr nahlédneme do problematiky kompatibilizátorů a jejich vlivu na vlastnosti styrenových plastů. V praktické části budou srovnány naměřené výsledky s publikovanými informacemi. Byl zjišťován vliv koncentrace kompatibilizátoru na výslednou strukturu směsi HIPS/jíl nanokompozitů. Vzorky byly připraveny s odlišnými koncentracemi nanoplňiv a dvěma druhy kompatibilizátoru. Jednotlivé vzorky byly hodnoceny pomocí RTG a TEM.

Klíčová slova: polystyren, jíl, nanokompozit, kompatibilizátor

ABSTRACT

Styrene plastics are among the most widely used plastics. Their production is increasing and thus the demands on their properties. You can improve the use of such fillers. A specific group consists of clay - layered filler. To improve dispersion of fillers in the polymer is added to a mixture of compatibilizers. This issue deals with the theoretical part of this work. We meet with styrenovými plastic, then the clay nanocomposites, and finally look into the issue of compatibilizers and their effect on properties of styrene plastics. The practical part of the measured results are compared with published information. Concentrations were studied compatibilizers on the structure of the resulting mixture of HIPS / clay nanocomposites. Samples were prepared with different concentrations of two types of nanofillers and compatibilizers. Individual samples were evaluated by XRD and TEM.

Keywords: polystyrene, clay, nanocomposite, compatibilizer

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zuzaně Dujkové za její odborné vedení, vstřícný přístup a dostatečnou trpělivost.

Motto

„Víte-li co chcete, určitě toho dosáhnete. Úspěchu dosáhne jen ten, kdo v úspěch věří.“

Napoleon Hill

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 STYRENOVÉ PLASTY	12
1.1 STYREN.....	12
1.2 POLYSTYREN.....	13
1.2.1 Výroba.....	14
1.2.2 Vlastnosti	14
1.2.3 Zpracování	15
1.2.4 Koncové úpravy	15
1.2.5 Použití	16
1.3 MODIFIKOVANÉ POLYSTYRENY.....	16
1.3.1 Houževnatý polystyren – (HIPS)	16
1.3.2 Kopolymer styren-akrylonitril – (SAN).....	16
1.3.3 Kopolymer akrylonitril-butadien-styren – (ABS).....	17
1.3.4 Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát – (ASA)	17
2 JÍLOVÉ MINERÁLY	18
2.1 STRUKTURA JÍLOVÝM MATERIÁLŮ	18
2.2 VLASTNOSTI JÍLŮ	20
2.3 MONTMORILLONIT (MMT).....	20
2.4 MODIFIKACE JÍLŮ	21
2.4.1 Ion-výměnná metoda	21
2.4.2 Ion-dipólová interakce	22
2.4.3 Chemická metoda (Roubování)	22
3 NANOKOMPOZITY	23
3.1 JÍLOVÉ NANOKOMPOZITY	23
3.1.1 Vlastnosti jílových nanokompozitů	24
3.1.2 Disperze jílu v polymerní matici	24
3.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	25
4 KOMPATIBILIZÁTORY	27
5 VLIV KOMPATIBILIZÁTORŮ NA VLASTNOSTI POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITŮ	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
6 CÍL PRÁCE	32
7 PŘÍPRAVA VZORKŮ	33
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	33
➤ Polymerní matrice	33
➤ Plniva	33
➤ Kompatibilizátory	34
7.2 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ	34
7.2.1 Příprava vzorků pro vyhodnocení	34
8 METODY PRO HODNOCENÍ VZORKŮ	35

8.1	RTG ANALÝZA.....	35
8.2	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	36
9	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	38
9.1	VYHODNOCENÍ RTG	38
9.2	VYHODNOCENÍ TEM	39
	ZÁVĚR	43
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	48
	SEZNAM OBRÁZKŮ	49
	SEZNAM TABULEK.....	50

ÚVOD

V posledních letech se stále zvyšuje výroba plastů a jejich použití v nejběžnějších aplikacích. Výrobky ze styrenových plastů jsou nedílnou součástí každodenního života.

Modifikace vlastností těchto plastů může být uskutečněna pomocí nanoplňiv. Jako nanoplňiva se nejčastěji používají jílové minerály. Polymerní nanokompozity s jílovými minerály ztělesňují aktuální trend v materiálových studiích. Kompozitní materiály jsou složeny z více složek, jejichž vlastnosti se navzájem doplňují a tvoří fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Nanokompozitem je označován kompozitní materiál, který má velikost částic v nano jednotkách. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, jež jsou interkalované pomocí interkalačního činidla nebo polymerními řetězci, obalené a stmelené polymerní maticí. [1]

Ideální nanokompozity jsou dva typy hybridů: interkaláty a exfoliáty. U interkalátů jsou mezi vrstvami jílu přítomné dlouhé polymerní řetězce, u exfoliátů jsou silikátové vrstvy zcela separovány a dispergovány v kontinuální matici polymeru. Snažíme se o dosažení co nejvyššího stupně disperze, jelikož právě nanokompozity s nejlepším stupněm disperze (exfoliace plniva) mají dle výsledků ze současných studií nejlepší dosažitelné vlastnosti. Dochází k ovlivnění např. odolnosti vůči hoření, mechanických a bariérových vlastností.

Právě pro zajištění co nejlepší disperze polymer/jílových nanokompozitů se pro některé systémy osvědčilo používání kompatibilizátorů. Zvolením správného typu kompatibilizátoru lze docílit vysokého stupně disperze (až exfoliace) nanoplňiva v polymerní matici. Tohoto dosahují tím, že sníží povrchové napětí a zajistí adhezi mezi fázemi. Nejpoužívanějšími kompatibilizátory jsou malein anhydrid kopolymery, které lze použít ve směsích jílových nanokompozitů např. pro polypropylen, polyetylen a polystyren.

V praktické části byl zkoumán vliv styren malein anhydrid kompatibilizátoru na morfologii HIPS/jílových nanokompozitů. Vzorky byly posuzovány pomocí rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STYRENOVÉ PLASTY

Styrenové polymery zaujímají velkou skupinu makromolekulárních látek, jejichž základní výchozí složkou je monomerní styren, popř. některé jeho homology. Současný vývoj v oblasti organických polymerů je možné kvalifikovat, jako přesun těžiště zájmu od problémů syntézy nových polymerů k polymerním modifikacím. Polystyrénové plasty v tomto ohledu představují velké možnosti. Jako polystyrénové plasty označujeme polymery s termoplastickým chováním, odvozené od homopolymeru styrenu, kde styrenová složka je většinou majoritní, nebo alespoň se zřetelem na vlastnosti polymeru nezastupitelná. Svým objemem výroby a šířkou sortimentu patří tyto plasty k nejvýznamnějším syntetickým polymerům jak ve světovém měřítku, tak i v ČR. [2] Objemem výroby zastupují 3. místo na světě, hned za polyolefiny a polyvinylchloridem.

Mezi polystyrénové plasty patří [3]:

- standardní plasty
- zpěňovatelné plasty
- houževnaté plasty
- kopolymery styrenu
- polymery ABS.

1.1 Styren

Styren je pojmenován po stromu Styrax, z jehož mízy byl původně získáván. Velký počet těchto stromů se nachází v Asii. [4] Poprvé byl objeven v roce 1831. Dnes se průmyslově vyrábí dehydrogenací etylbenzenu. Výroba se skládá ze dvou kroků. V prvním kroku se alkyluje benzen na etylbenzen a ve druhém proběhne dehydrogenace etylbenzenu na styren. [5]

Čistý styren je bezbarvá olejovitá kapalina se sladkým zápachem. Je špatně rozpustný ve vodě, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech (alkoholy, ethery, aceton...). Patří mezi těkavé organické látky. Styren podléhá procesu oxidace za vzniku peroxidů, které rovněž působí jako katalyzátor jeho polymerace.

Styren se používá zejména jako rozpouštědlo a jako surovina k výrobě polystyrenu, kopolymerů styrenu a nenasycených polyesterů. Tyto plasty se používají při výrobě např.

sklolaminátu, gumy, pneumatik, lepidel, elektrických izolací, obalových materiálů, plastového nádobí a lahví. [6]

Přítomnost vinylové skupiny umožňuje styrenu polymerovat.

U styrenu může polymerace probíhat bez přídavku iniciátoru, to ale znamená, že iniciátor není přítomen v reakčním prostředí. Polymerace může být způsobena sloučením vzdušného kyslíku se styrenem. Touto reakcí vznikají peroxidy. Iniciátor se přidává, aby byla reakce pravidelnější a rychlejší. Je třeba zabránit vzniku peroxidů styrenu v monomeru, jelikož způsobují zbarvení produktů.

V praxi se používají dva typy iniciátorů [2]:

1. Světlo nebo peroxydy, které zavádějí volné radikály do reakčního prostředí
2. Katalyzátory typu Friedelova-Craftsova, např. chlorid hlinitý

Polymerace s iniciátory prvního typu je poměrně pomalá. Friedel-Craftsovy katalyzátory urychlují reakci, ta poté trvá jen několik minut. Friedel-Craftsov postup přípravy etylbenzenu reakcí benzenu s etylenem v přítomnosti chloridu hlinitého v roce 1884 pak otevřel cestu průmyslové výrobě styrenu a tím i polystyrenu. [2]

1.2 Polystyren

Polymerace styrenu byla známa a publikována již v roce 1839. První polymerace styrenu v průmyslovém měřítku byla popsána teprve v roce 1900 a po jedenácti letech byl polystyren patentován jako termoplast připravovaný termicky a katalyticky iniciovanou polymerací. V roce 1930 zahájila výrobu polystyrenu postupem kontinuální polymerace styrenu v bloku tehdejší německá firma I. G. Farbenindustrie A. G. V období po druhé světové válce probíhal rozvoj styrenových polymerů především v USA. Svými vlastnostmi nevyhovoval v řadě aplikací a tak byl koncem čtyřicátých a počátkem padesátých let poznamenán snahami zlepšit jeho houževnatost, a to nejprve mechanickým směřováním s kaučuky a později polymerací roztoku kaučuku ve styrenu. [7]

Vývoj styrenových polymerů je spjat s vývojem zpracovatelských technologií pro termoplasty. Polystyren byl v roce 1930 prvním termoplastem zpracovávaným

vstřikováním. V současné době patří polystyren společně s polyolefiny a polyvinylchloridem k nejpoužívanějším polymerům. [7]

1.2.1 Výroba

Polystyren patří k polymerům, které lze připravit radikálovou, iontovou i stereospecifickou polymerací. Je to umožněno mimořádně silnou rezonanční stabilitou polystyrénového radikálu v přechodném stavu, která snižuje aktivační energii růstové reakce a dále nízkou polaritou styrenové molekuly, umožňující reakce s radikály, adici iontů s rozdílnými náboji i reakce s komplexy kovů. V průmyslovém využití je nejdůležitější radikálová polymerace, která se provádí nejčastěji suspenzní polymerací. [2]

Polymerace styrenu se může provádět blokově, v roztoku, v suspenzi i emulsi. [8]

1.2.2 Vlastnosti

Standardní polystyren se vyznačuje vodojasností, vysokým leskem a výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Je tvrdý, ale křehký. Za běžných podmínek je dostatečně odolný proti tepelné degradaci a oxidaci. Má velmi nízkou absorpci vody (< 0,1%). Polystyren se rozpouští v aromatických uhlovodících, vyšších ketonech, tetrahydrofuranu aj. Materiál není doporučován pro venkovní použití, protože fotooxidací žloutne a křehne. Odolává účinku alkoholů, vody, minerálních olejů a zředěných anorganických kyselin. Jeho hustota je ve srovnání s ostatními termoplasty relativně malá. Pohybuje se kolem 1050 kg/m^3 . [7]

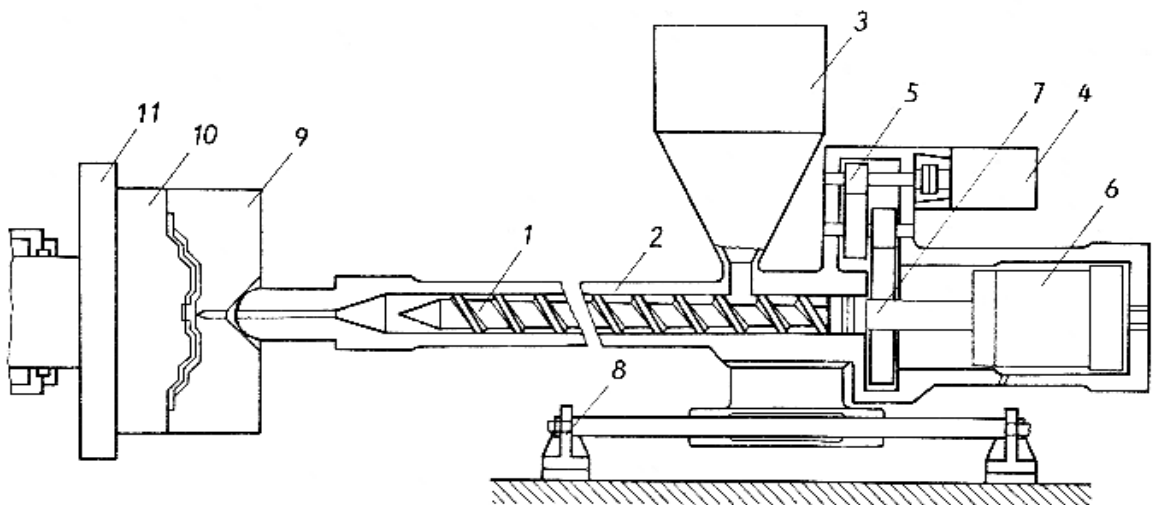
Standardní polystyren má ze všech styrenových polymerů nejmenší rázovou houževnatost ($13 \text{ až } 20 \text{ kJ/m}^2$). Hodnoty se blíží houževnatosti šedé litiny a jsou podstatně vyšší než u reaktoplastů. Tvarová stálost polystyrenu za tepla je silně ovlivněna přítomností nízkomolekulárních látek, a to tím více, čím snášenlivější jsou s polymerní maticí. Aplikace látek ovlivňujících tekutost polystyrenu vede ke snížení tvarové stálosti za tepla. Polymer je tepelně stálý maximálně do $90 \text{ }^\circ\text{C}$, poté měkne a taví se. Od $280 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází k jeho rozkladu. Při hoření se vytvářejí saze a hustý černý dým, mírně nasládlý, připomínající svítiplyn. [9]

Styrenové polymery patří svými elektroizolačními vlastnostmi k nejkvalitnějším polymerům. Souvisí to s jejich nepolární molekulární strukturou a relativně vysokou chemickou čistotou. Odolnost polystyrénových plastů proti působení chemického prostředí

je do značné míry ovlivňována jejich strukturou a polaritou prostředí. Amorfní styrenové polymery botnají a reagují s okolním prostředím rychleji než krystalické polymery. Nepolární charakter polystyrenu je příčinou větší botnavosti nebo lepší rozpustnosti v nepolárních rozpouštědlech a zároveň větší odolnosti k polárním rozpouštědlům. Styrenové polymery odolávají porušením koroze za napětí při styku s povrchově aktivními látkami. Projevem tohoto typu koroze jsou povrchové trhliny, pronikající hluboko do výrobku a orientované kolmo na směr působení napětí. [8]

1.2.3 Zpracování

Odhaduje se, že z celkového množství polystyrenu se zpracovává 75 až 85 % vstřikováním a zbytek vytlačováním. Pro vstřikování se používají většinou stroje se šnekovou plastikací, které jsou výkonnější než pístové stroje. Nenamáhají tolik tepelně materiál a zaručují homogenitu taveniny. Ukázka vstřikovacího stroje je na Obr. 1. [2]



1 - šnek s axiálním pohybem, 2 - tavný válec, 3 - násypka materiálu, 4 - motor,
5 - převodovka, 6 - hydraulický posunu, 7 - pístnice, 8 - uložení, 9, 10 - dvoudílná forma,
11 - uzavírací část formy

Obr. 1: Vstřikovací stroj [2]

1.2.4 Koncové úpravy

Polystyren se dá obrábět jako ostatní termoplasty. Díly z polystyrenu lze vedle běžných mechanických způsobů spojovat i lepením nebo svařováním. Povrch polystyrenových

výrobků je možno upravovat lakováním, pokovováním a čtyřmi základními postupy potisků, které jsou: tepelný potisk, flexografický potisk, suchý ofset a hlubotisk. [2]

1.2.5 Použití

Polystyren se používá zejména v průmyslu spotřebním, obalovém, potravinářském a hračkářském. V menším množství se používá pro výrobu polystyrénových nátěrových hmot odolných vůči kyselinám a zásadám. [10]

Typickým příkladem vstřikovacích výrobků jsou elektrotechnické detaily, detaily pro osvětlovací techniku, obkládačky apod. Polystyrenové izolační fólie o tloušťce 0,004 až 0,15 mm slouží k výrobě kondenzátorů, dielektrik pro kabely a ostatní prvky ve vysokofrekvenční technice. V oblasti spotřebního zboží je sortiment výrobků z polystyrenu velmi pestrý. Jeho převážnou část tvoří vstřikované výrobky jako nádobí, sanitární výrobky apod. [7]

1.3 Modifikované polystyreny

1.3.1 Houževnatý polystyren – (HIPS)

Houževnatý polystyren je heterogenní systém, obsahující ve spojitě polystyrenové fázi rozptýlené částice kaučuku, přičemž část styrenu je naroubována na kaučuk. Vlastnosti HIPS závisí na obsahu a dispergaci gelovité fáze, na způsobu přípravy a zpracování. Se zvyšujícím se množstvím kaučuku stoupá rázová houževnatost, klesá tvrdost, tepelná odolnost a bod měknutí. Používá se pro obalovou techniku, potřeby pro domácnost, hračky, elektrotechniku atd. [3]

1.3.2 Kopolymer styren-akrylonitril – (SAN)

Ve srovnání s polystyrenem má SAN vyšší tuhost a houževnatost, je tvrdý, dobře snáší změny teploty, dá se snadno barvit. Se zvyšováním obsahu akrylonitrilu klesá odolnost kopolymeru proti žloutnutí, zhoršují se jeho tokové vlastnosti a klesá jeho schopnost propouštět plyny. [11] Chemicky je nejodolnější ze všech styrenových plastů. Používá se na výrobky vyztužené skleněnými vlákny, dále na technické výrobky (součásti vnitřního

vybavení automobilů). Je používán jako organické sklo na součásti, které přicházejí do styku s benzínem a olejem. [7]

1.3.3 Kopolymer akrylonitril-butadien-styren – (ABS)

Polymery ABS představují kaučukem modifikovaný SAN (ve spojitě fázi styren-akrylonitrilového kopolymeru jsou rozptýleny malé částice butadienového kaučuku) a mají podobnou morfologickou strukturu jako houževnatý polystyren. [3] Kopolymer ABS jsou odolné vůči slabým kyselinám i zásadám. Jejich odolnost proti stárnutí není příliš vysoká, jelikož elastomerní složka snadno oxiduje. Nejvíce se používá při výrobě součástí karoserií dopravních prostředků, potrubí pro horkou vodu, domácích spotřebičů. [8]

1.3.4 Kopolymer akrylonitril-styren-akrylát – (ASA)

Jsou to kopolymer akrylonitrilu se styrenem a akrylovým kaučukem. Vlastnosti jsou velmi podobné ABS, má však podstatně vyšší odolnost proti UV záření, obzvláště s přídavkem stabilizátorů. Hlavním důvodem pro jejich výrobu je značná odolnost proti povětrnosti oproti kopolymerům ABS. Nejvíce se využívá pro výrobky vystavené povětrnosti např. dopravní signální svítidla, poštovní schránky, skříňky, úchytky. [10]

2 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jílové materiály patří mezi nejrozšířenější horniny nacházející se v zemské kůře. Jsou neodmyslitelnou částí půdního systému a také jednou z prvních surovin, které se lidstvo naučilo využívat. [12]

Jíl je směsný přírodní materiál, složený z jemně zrnitých minerálů. Je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a po vysušení či vypálení ztvdne. Součástí jílu bývají hlavně fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou. Kromě fylosilikátů jsou dále v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi takové minerály mohou patřit krystalické i nekystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, oxidy a hydroxidy železa a hliníku. [12]

Minerály nacházející se v jílech lze rozdělit do dvou skupin [12]:

1. Jílové minerály – mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také např. minerály skupiny alofánů, některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které poskytují jílu plasticitu a po vysušení a vypálení se vytvrzují.
2. Doprovodné minerály – tyto minerály mohou být obsaženy v jílech, ale nepatří mezi výše uvedené jílové materiály.

Podle složení jílových minerálů jsou jíly děleny na monominerální (např. kaolinitové, illitové aj.) a polyminerální (složené z více jílových minerálů). Mají různé barvy podle příměsí – bílé, šedé, žluté hnědé, fialové a další. [13]

2.1 Struktura jílových materiálů

Jílové minerály jsou s výjimkou amorfního alofátu krystalické a mají vrstevnatou nebo řetězovou strukturu.

Základními strukturními jednotkami jsou Si-O tetraedry a Al-O, OH-oktaedry. Ve vrstevnatých jílových minerálech tvoří Si-O tetraedry a Al-O, OH oktaedry šestiúhelníkové sítě. [14]

Podle stavby struktury lze jílové minerály rozdělit na dvojrvtvé a trojvrvtvé.

- dvojrvtvé

Jsou to tzv. kaolintové minerály. V jejich mřížce se pravidelně střídají vrstvy tetraedrů Si-O a oktaedry Al-(OH). Hlavním minerálem je kaolinit. [14]

- drojvrvtvé

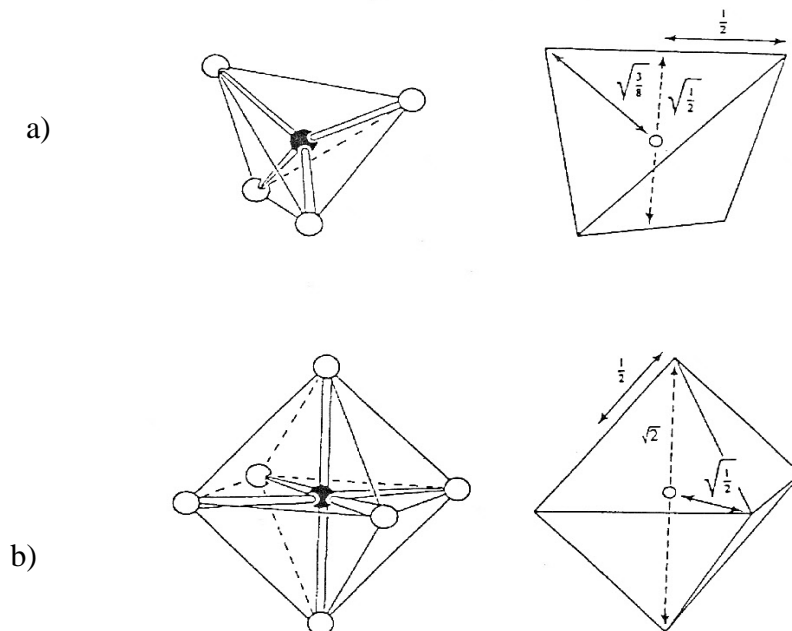
V mřížce se mezi dvěma vrstvami tetraedrů Si-O nachází vrstva oktaedrů Al-(OH). Mezi takové minerály patří např. Montmorillonit [15]

Tetraedr – je základní stavební jednotkou struktury silikátů. Je tvořen malým centrálním atomem (kationem), který je obklopen čtyřmi velkými atomy (anionty).

Oktaedr – jádro je tvořené kationem. Anionty jsou umístěny v rovině kationu, ale také nad i pod centrem. [12]

V konstrukci těchto minerálů má důležitou roli voda, která se nachází ve stavu molekulárním (H_2O) nebo iontovém (OH^{1-}) – mřížková voda.

Struktury jílovým minerálů se zjišťují pomocí rentgenometrické, elektronové nebo neutronové difrakce. [14]



Obr. 2: Schéma tetraedru a oktaedru: a)tetraedr, b)oktaedr [12]

Na Obr. 2 je zobrazeno schéma tetraedru a oktaedru. Černým kroužkem je označen centrální kation a prázdnými kroužky anionty. V pravé části obrázku jsou znázorněny geometrické relace mezi hranou a vzdáleností kation-anion. [12]

2.2 Vlastnosti jílu

Jílové minerály mají tendenci tvořit mikroskopické krystaly. Mohou absorbovat vodu nebo ztratit vodu při prosté změně vlhkosti. Ve směsi s omezeným množstvím vody se stávají jíly plastické a dají se snadno tvarovat. Při absorpci vody jíly zvětší svůj objem a voda vyplňuje prostor mezi naskládanými vrstvami silikátů. Vzhledem k absorpci vody, specifická hmotnost jílu je velmi proměnná a snižuje se ze zvyšujícím se obsahem vody. Tvrdost jílu je obtížné stanovit vzhledem k mikroskopické struktuře krystalů. Skutečná tvrdost je obvykle mezi 2–3 podle Mohsovy stupnice. Jíly jsou zřídka nacházeny samostatně, jsou většinou míchány nejen s jinými jíly ale i s mikroskopickými krystaly uhličitanu, živce, slídy a křemene. [16]

2.3 Montmorillonit (MMT)

V současné době nejvíce využívaným jílovým nanoplínivem je Montmorillonit (MMT). Montmorillonit byl objeven v roce 1847 ve francouzském Montmorillonu, podle kterého je pojmenován. Patří mezi minerály třídy smektitů. Skládá se ze dvou vrstev tetraedrů, které svírají vrstvu oktaedrů. Díky této struktuře je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (tří-vrstvá struktura). Chemický vzorec MMT je $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$. Krystaly MMT jsou složeny z kompaktních nebo lamelárních látek. Krystaly při míšení s vodou dokáží mnohokrát zvětšit svůj objem. [17]

Montmorillonit se většinou nachází v barvě bílé, šedé, růžové s odstíny žluté nebo zelené. Jeho lesk je matný. Jednotlivé krystaly jsou průsvitné a hmota neprůhledná. Tvrdost je 1–2 podle Mohsovy stupnice. Vzniká zvětráním hornin v alkalickém prostředí. [18]

Využívá se hodně při výrobě plastů, gumy a keramických materiálů. Dále nachází uplatnění jako nosič katalyzátorů, při výrobě syntetického kaučuku, ve farmacii jako lékotvorná a pomocná látka při výrobě léčiv. V omezené míře lze použít jako plnivo do

polyuretanu a polyesterových vláken pro výrobu textilií. Přidáním Montmorillonu k epoxidovým pryskyřicím se zvyšuje jejich skladovací stabilita. MMT má dobrý vliv na viskozitu kaučuků a rychlost jejich vulkanizace. [19, 20]

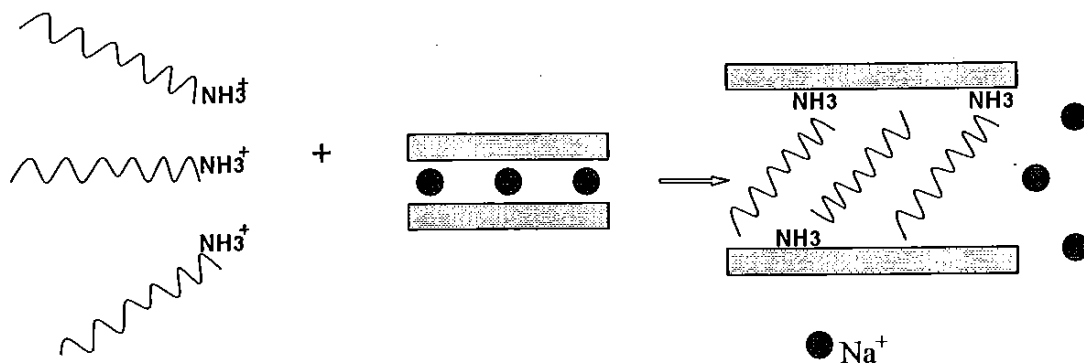
2.4 Modifikace jílu

Před použitím jílového minerálu v plastech, je třeba ho upravit, jelikož vrstevnaté silikátové jíly jsou hydrofilní. To způsobuje jejich špatné vzájemné působení s polymerními organickými matricemi. Tato úprava se nazývá organofilizace. [21]

Při organofilizaci dochází k úpravě jílového minerálu pomocí organické látky. Při této úpravě dochází k oddálení mezivrstvy jílového minerálu a současně k interkalaci (vmezeření) organické látky. Díky tomu se zvětšuje vzdálenost d mezi jednotlivými sítěmi. Prvotní vzdálenost d mezi destičkami je 9 – 12 Å. [17] V současnosti známe tři způsoby modifikace jílových plniv, z nichž dva jsou fyzikální a jeden chemický.

2.4.1 Ion-výměnná metoda

Tato metoda je založena na schopnosti MMT sorbovat určité kationty a současně je zadržet ve výměnném stavu. Reakce probíhá působením jiných kationtů ve vodném roztoku, z tohoto důvodu se často označuje jako „mokrý“ cesta. Má však nevýhodu, že je nutné výsledný produkt vymývat, aby došlo k odstranění soli, která se vytvořila v průběhu reakce. [17]

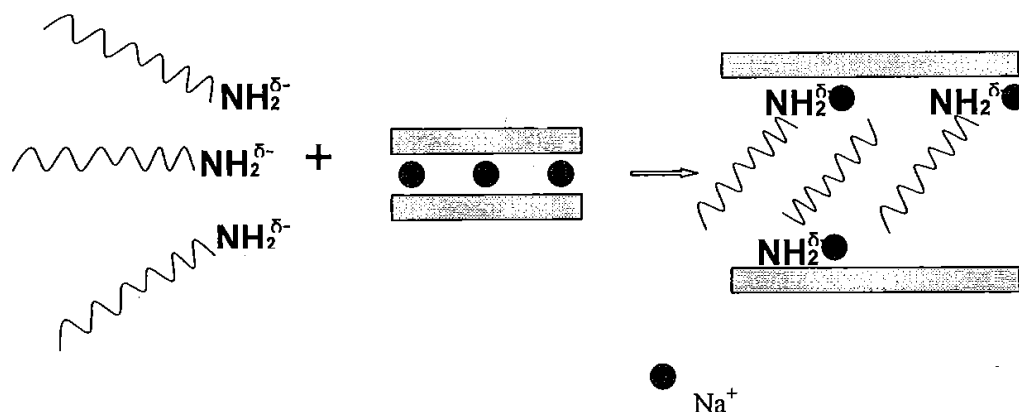


Obr. 3: Schéma průběhu ion-výměnné reakce [17]

Jako interkalační činidla se používají organické sloučeniny, mající afinitu současně k polárnímu minerálu a nepolárnímu polymeru. Obsahují hydrofobní část, zajišťující kompatibilitu s polymerem, a také hydrofilní skupiny s afinitou k povrchu jílu. Nejčastěji používanými sloučeninami jsou aminokyseliny, alkylamoniové organokationy, silany.

2.4.2 Ion-dipólová interakce

Mechanismus ion-dipólové interakce je založen na interakci dipólů daných organických sloučenin a mezivrstevného kationu. Ion-dipólová interkalace probíhá zpravidla v tavenině příslušného interkalačního činidla (neprobíhá vymývání vedlejšího produktu). Díky tomu se ion-dipólová interkalace označuje jako „suchá“ cesta. [17]



Obr. 4: Schéma průběhu ion-dipólové interkalace [17]

Organické sloučeniny používající se při této interkalaci bývají nejčastěji látky obsahující aminové skupiny (alkylaminy).

2.4.3 Chemická metoda (Roubování)

Při chemické modifikaci se navazují modifikující molekuly na povrch vrstviček jílu. Při této chemické reakci nastává zvětšování vzdálenosti dvou sousedních lamel vrstevnatého plniva a díky tomu dojde k separaci jednotlivých vrstev. Dopadem separace a dalších chemických modifikací molekuly polymeru snáze pronikají mezi jednotlivé vrstvy plniva. [22]

3 NANOKOMPOZITY

Nanotechnologie je vědní obor, zabývající se záměrným vytvářením a využíváním částic a struktur v měřítku 1 až 100 nm. S využitím nanotechnologie se setkáváme v elektronice, zdravotnictví, strojírenství, v chemickém i textilním průmyslu. [23]

Nanokompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více různých složek, z nich alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikosti jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Úlohou inertní matrice je nést a pevně spojovat jednotlivé nanočástice a zároveň bránit jejich přímému kontaktu mezi sebou.[24]

Nanokompozit je tvořen polymerní maticí a plnivem, tedy nanoplivem. Nejpoužívanějším nanoplivem jsou jíly. K získání nanokompozitu se musí nejdříve provést řada postupů, mezi nejdůležitějšími jsou organofilizace a kompondace. Organofilizace je úprava jílového minerálu pomocí organické látky za účelem oddálení mezivrstvy jílového minerálu (viz. kapitola 2.4). Během kompondace dochází ke smíchání již upraveného jílového minerálu s polymerní složkou, a současně k interkalaci popřípadě exfoliaci nanopliva. [17]

3.1 Jílové nanokompozity

V 80. letech minulého století se zjistilo, že přidavkem 5 % hmotn. jílu ve formě nanočástic se značně zlepšují mechanické a tepelné vlastnosti nylonů. Jako nanopliva se převážně využívají jílové minerály ze skupiny smektitů, hlavně montmorillonit (MMT). Následně se studovaly nanokompozity typu polymer/jíl, tj. skupina hybridních materiálů složených z organických polymerních matic a organofilních jílových plnidel. [25]

Aktuálním trendem v materiálovém výzkumu jsou polymerní nanokompozity s jílovými minerály. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z jílových částic, které jsou interkalovány polymerními řetězci a obaleny a stmeleny polymerní maticí. Jílové materiály mají schopnost přijímat do své vlastní krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. [26]

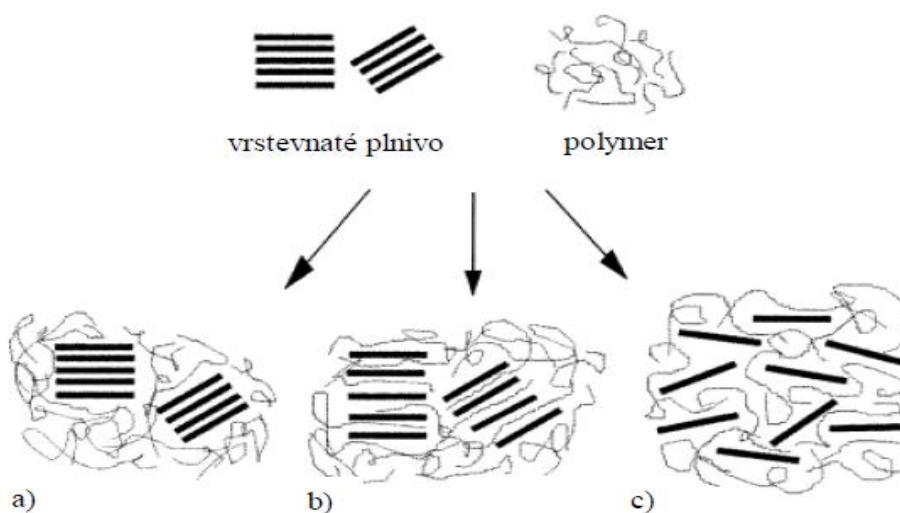
3.1.1 Vlastnosti jílových nanokompozitů

Nanokompozity polymer-jíl jsou hydrofobní, protože sodíkový ion uvnitř jílu je zaměněn za kation z polymerní matrice. Chování nanokompozitu závisí na velikosti desek jílu v plastu. Čím jsou desky tenčí a menší, tím větší je k dispozici povrch pro interakci s polymerní matricí. Charakter nanočástic jílu v polymeru ovlivňuje např.: bariérové a mechanické vlastnosti, čírost nebo také recyklovatelnost polymeru [27], dále zlepšují odolnost vůči hoření, tím že například zabraňují vzplanutí a odkapávání materiálu při hoření. [28] Ve srovnání s mikro- a makrokompozitními materiály mají menší hmotnost než klasické, konvenčně používaná plniva. Snižují rozpustnost a zvyšují UV stabilitu. [29]

3.1.2 Disperze jílu v polymerní matrici

Rozptýlení vrstevnatých plniv v polymerní matrici je jednoduše vyobrazeno na Obr. 5. Polymer-jílové nanokompozity můžeme rozdělit do skupin [30]:

- Konvenční kompozity – nacházejí se zde jílové částice v původním stavu bez vniknutí polymerní matrice do jílu. Částice jílu působí jako mikroplnivo.
- Interkalované kompozity – molekuly polymeru pronikají mezi jednotlivé vrstvy plniva, ty se díky tomu oddalují, ale stále zůstávají pohromadě
- Exfoliované kompozity – vlivem dosažení vysokého stupně interkalace došlo k exfoliaci jílu, díky tomu je vrstevnaté plnivo rovnoměrně rozloženo v polymerní matrici



Obr. 5: Možnosti rozptýlení vrstevnatých plniv v polymerní matrici [30]

Výsledné vlastnosti nanokompozitu závisí na disperzi plniva v matrici. Při dosažení exfoliaci plniva v nanokompozitu dochází ke zvýšení mechanických vlastností.

3.2 Příprava nanokompozitů

„In situ“ interkalační reakce

Neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabotnáno kapalným monomerem nebo jeho roztokem. Polymer vznikne mezi destičkami. Polymerace může být vyvolána teplem, zářením, difusí iniciátoru nebo fixací iniciátoru mezivrstvy během iontové výměny před botnáním monomerem. [28]

Interkalace v tavenině

Hlavním principem této metody je míchání plniva s roztavenou polymerní matricí. Když je povrch vrstev dostatečně vzájemně slučitelný s polymerní matricí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Parametry systému ovlivňují schopnost interkalace a také její kinetiku. Probíhá rychleji u polymerů s menší molární hmotností a za vyšší teploty. Čas interkalace lze ovlivnit mícháním. [28]

Interkalace z roztoku

V této metodě se používají polární rozpouštědla, jako je např. N, N-dimethylformamid, toluen nebo deionizovaná voda, kdy při syntéze polymer interkaluje mezi vrstvy jílového nanoplíniva. Největší předností tohoto postupu je možnost přípravy nanokompozitů z nízko polárních nebo nepolárních polymerů. [29]

Postup je podobný jako při polymeraci „In situ“, jen s několika rozdíly. Prvním krokem je vytvoření disperze jílu v polárním rozpouštědle. Jíl nabotná v roztoku a na jeho povrchu se vytvoří gelová struktura. Poté se polymer rozpustí v rozpouštědle, přimíchá se k roztoku jílu a následně začne interkalovat mezi vrstvy jílu. Rozpouštědlo se odstraní vypařováním nebo pomocí vakua. Tímto způsobem lze připravit nanokompozitní materiály s polymerní matricí z vysokohustotního PE nebo PA. [29]

Metoda sol-gel

Jedna z metod přípravy jílového nanokompozitu je také metoda, při níž se připraví tzv. sol-gel (hybridní organicko-anorganická matrice). Tento postup je složen ze tří stupňů.

První stupeň je složen ze dvou kroků. V prvním kroku vstupuje do přípravy sol-gelové hybridní matrice organický a anorganický prekurzor a rozpouštědlo. Oba prekurzory se míchají v přítomnosti rozpouštědla a vytvoří hybridní matici. Ve druhém kroku prvního stupně se připraví disperze jílu se stejným rozpouštědlem jako při přípravě hybridní matrice. [29]

Ve druhém stupni přípravy se oba připravené produkty z předchozího kroku smíchají. Pro podporu interkalace sol-gelové hybridní matrice do mezivrstevního prostoru jílu v roztoku lze užít vysokorychlostního míchání nebo ultrazvuku. [29]

V posledním stupni se vytváří nanokompozity buď ve formě filmu, nebo vlákna. Neorientovaný film vzniká například tak, že se vzniklý hybrid vylije na skleněný, čistý povrch a vysuší se volně proudícím nebo ohříváním vzduchem. [29]

4 KOMPATIBILIZÁTORY

Pro odstranění nedostatků nebo zlepšení zpracovatelnosti polymerů se do jejich směsi přidávají přísady – aditiva. Podle požadovaného efektu dělíme přísady na plniva, změkčovadla a plastifikátory, stabilizátory, mazadla a přísady zvyšující tekutost, retardéry hoření, barviva a pigmenty, nadouvadla atd. Ve směsích jsou obsaženy jen ve velmi malých koncentracích. [31]

Nejdůležitější přísadou ve směsi tvořené dvěma nebo více polymery jsou kompatibilizátory. Ty přímo podmiňují zpracovatelnost takových systémů a jejich vlastnosti. Z důvodu hydrofilnosti vrstevnatých silikátů bývá obtížné dosáhnout jejich dobré disperze v systému, proto se kompatibilizátory přidávají i v těchto případech. Jsou to látky zlepšující přilnavost komponent polymeru a původního nebo organicky modifikovaného jílu. [32]

Základní princip kompatibilizačního účinku u organicky modifikovaných jílu je založen na slabých a iontových interakcích. Při kompatibilizaci je část amfifilní molekuly hydrofobní a druhá část je hydrofilní. Hydrofobní část se fyzikálně poutá k polymerní fázi a hydrofilní část se iontovou interakcí váže k polárnímu povrchu vrstevnatého silikátu se záporným nábojem. [33]

Cílem kompatibilizace je získat ustálenou a stejnorodou disperzi, která bude mít požadovanou morfologii a vlastnosti. Konkrétně sníží povrchové napětí a tím umožní lepší dispergaci, zajistí adhezi mezi fázemi a díky tomulepší mechanické vlastnosti výrobku z polymerních směsí nebo polymerů s plnivou. Zabezpečí, že vzniklá struktura nebude zničena vysokým tlakem a namáháním během zpracování. Snižování povrchového napětí je vcelku jednoduché na provedení, avšak udržení struktury a zvýšení adheze mezi fázemi nelze snadno dosáhnout. Proto se využívá kombinace několika kompatibilizátorů, které zajistí všechny požadavky nebo alespoň jeden univerzální. [34]

Kompatibilizátory při vhodné koncentraci a chemické struktuře zlepšují mezifázovou adhezi a dispergaci složek a tím umožňují libovolné kombinace výchozích polymerů. Dále mění fázovou strukturu, snižují mezifázové napětí a tím zlepšují mechanické vlastnosti polymerů. [34]

V současnosti nejčastěji používanými kompatibilizátory pro kompozity (nanokompozity) polymer/jíl jsou kopolymery malein anhydridu. Konkrétně pro PP je to maleinovaný polypropylen (např. komerční Polybon), pro PE obdobně maleinovaný polyetylen (např. komerční Amplify) a pro PS pak styren malein anhydrid (např. SMA 1000P).

5 VLIV KOMPATIBILIZÁTORŮ NA VLASTNOSTI POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITŮ

Jak již bylo zmíněno, kompatibilizátory mají pozitivní vliv na disperzi vrstevnatých jílových plniv v polymerní matrici. V současné době se tomuto tématu věnuje několik vědeckých týmů.

V článku [35] se tým D. García-López zabýval vlivem kompatibilizátorů (dietyl maleat, komerční maleinanhydrid PP – Polybon 3200) na disperzi polypropylenových kompozitů s komerčně modifikovaným montmorillonitem I30.TC a bentonitem BC18. Z výsledků RTG a TEM lze usoudit, že disperze a mezifázová adheze plniva a polymerní matrice byla ovlivněna přidávkou kompatibilizátorů. Avšak nedošlo až k takovému zlepšení disperze a její homogenity, aby bylo možno vzorky považovat za nanokompozity. Pravděpodobně je toto způsobeno několika faktory, z nichž jeden může souviset s termodynamickými interakcemi mezi jednotlivými složkami systému. [35]

Tým Wang a spol. [36] se zabývá vlivem kompatibilizátoru – malein anhydritu na disperzi jílových částic v PP a PS. Z měření RTG a TEM lze usuzovat, že kompatibilizátor má vliv na zlepšení disperze plniva v matrici, větší v případě PS než PP. Při měření tepelné odolnosti však nebylo dosaženo takových výsledků, které by se daly očekávat od interkalovaného nebo exfoliovaného vzorku. Proto studie v závěru konstatuje, že u připravených materiálů zřejmě nebylo dosaženo rovnoměrné disperze, ale ani tento fakt by neměl zabránit považovat vzorky za nanokompozity. [36]

Článek [37] se především zabývá vlivem jílových plniv na reologické vlastnosti. Použitým polymerem byl PP, kompatibilizátor byl zvolen malein anhydrid PP (PP-MA), vrstevnatým plnivem pak byl komerčně upravený Cloisite 6A. Z měření lze soudit, že použité plnivo má zlepšující účinek na zkoumané veličiny, což je důsledek dosaženého stupně disperze, který výzkumný tým považuje za exfoliovanou a vliv přisuzuje přidanému kompatibilizátorům. [37]

Vědecký tým N. N. Bhiwankar a R. A. Weiss [38] se zabýval vlivem kompatibilizátoru, jímž byla kvarterní amoniiová sůl sulfonovaná polystyrenem (SPS), na disperzi sodného jílu v polystyrenové matrici. Zjistili, že délka alkylového řetězce použitá na kvarterní amoniiové soli pro sulfonování polystyrenem má hlavní vliv na výslednou disperzi plniva. [38]

Badatelé S. Hambir, N. Bulakh, a J. P. Jog zkoumali vliv dvou kompatibilizátorů malein anhydritu (MAH) modifikovaného PP, s obsahem 1% MAH, pod komerčním názvem Polybond 3150 (BP), a s obsahem 0,65% MAH komerční Vinbond (VB). Výsledky z měření RTG, dynamických mechanických vlastností a termální stability ukazují, že záleží na typu použitého kompatibilizátoru a pro zkoumaný systém se ukázal být lepší PB. [39]

Odlišnou myšlenkou než předchozí literatura se věnuje studie [40], a sice využitím jílových nanoplniv jako kompatibilizátorů pro směs PP a PS. Řešitelský tým poukazuje na novost této myšlenky a dosažené výsledky ukazují, že by princip mohl fungovat avšak za určitých kritérií. Jedním z nich je dosažení exfoliované struktury, kdy by podle nejlepších představ měla směs PP/PS existovat v mezivrstvi jílových destiček. [40]

Podobným tématem se zabývá i článek [41], kde je jako kompatibilizátor směsi PP/PS použit Cloisite 20A. Z měření mezifázového napětí a mechanických vlastností (značné zvýšení modulu) lze soudit, že jíl funguje zároveň jako nanoplnivo i jako kompatibilizátor pro směs polymerů. [41]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Cílem praktické části byla příprava kompozitních materiálů s polymerní matricí HIPS s přídavkem plniva o různých koncentracích a dvou druhů kompatibilizátorů a srovnat jejich vlastnosti se vzorky, které obsahovaly jen plnivo bez přídavku kompatibilizátoru. Metodami rentgenovou difrakcí a transmisní elektronovou mikroskopií byl posouzen stupeň disperze plniva v polymeru. Hlavním úmyslem bylo srovnat vliv kompatibilizátoru na morfologii HIPS/jílových nanokompozitů.

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ

K přípravě vzorků byl použit houževnatý polystyren Krasten[®] 552M, vybrané druhy nanoplňiva a kompatibilizátorů. Byly připraveny směsi vždy 5 % pliva a 1, 3, 5 hmot. % kompatibilizátoru. Celkem bylo připraveno 18 vzorků.

7.1 Použité materiály

Pro přípravu směsí byly použity následující látky.

➤ Polymerní matrice

Na polymerní matrici byl použit houževnatý polystyren Krasten[®] 552M od firmy SYNTHOS Kralupy a.s. Tento polystyren je díky vyvážené kombinaci reologických, mechanických a tepelných vlastností vhodný pro široké aplikační použití. Je to termoplastický materiál, který se zpracovává vstřikováním a vytlačováním. Materiál má podobu čokkového granulátu o průměru 2,5 až 4 mm. Krasten[®] 552M je neprůhledný plast. Vlastnosti tohoto polymeru jsou uvedeny v Tab. 1. [42]

Tabulka 1. Vlastnosti polystyrenu Krasten[®] 552M [42]

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

➤ Plniva

Použitými plnivými byly komerčně modifikované vrstevnatá jílová nanoplňiva Nanofil[®] 5 a Nanofil[®] SE3010 ze Südchemie, Německo. Obě ve formě bílého (běžového) prášku.

➤ **Kompatibilizátory**

Použitými kompatibilizátory byl nízkomolekulární styren malein anhydrid kopolymer od firmy Sartomer Company, Inc.

SMA[®] 1000 P – v poměru styren/anhydrid kyseliny maleinové 1/1, je k dispozici ve formě vloček nebo prášku

SMA[®] 3000 P – v poměru styren/anhydrid kyseliny maleinové 3/1

7.2 Příprava kompozitů

Kompozity byly připraveny smícháním nanoplniva s polymerní matricí v tavenině polymeru v hnětiči Brabender Plasti-Corder, při teplotě 200 °C po dobu 10 minut. Celková navážka materiálu byla 50 g. Byly připraveny směsi za použití jednotlivých druhů plniva a kompatibilizátoru, k porovnávání vlastností se připravily vzorky bez přídavku kompatibilizátorů.

7.2.1 Příprava vzorků pro vyhodnocení

Vzorky z připravených kompozitů byly lisovány na vyhřívaném ručním lisu. Hmota se vložila mezi fólie do kovového rámečku velikosti 125 x 125 x 1 mm. Čas lisování byl 5 minut při teplotě 195 °C, vylisovaný vzorek se nechal následně chladnout dalších 5 minut v chladícím lisu.

8 METODY PRO HODNOCENÍ VZORKŮ

8.1 RTG analýza

Historicky nejstarší technikou, která byla schopná podat informace o atomové struktuře měřeného vzorku je měření s využitím rentgenova záření. Rentgenové záření je ionizující elektromagnetické záření. Typické rozmezí vlnových délek je 10^{-11} až 10^{-8} m. Výhodou použití záření pro studium vzorků s nanorozměry je jeho krátká vlnová délka, která navíc není omezena na vakuum a elektricky vodivé vzorky pro odvod náboje. [43]

Zdroj rentgenového záření je Rentgenova trubice. Jedná se o skleněnou evakuovanou trubici obsahující wolframovou anodu a žhavenou katodu. Na elektrody je přiváděno napětí 10–100 kV. Vysoká teplota katody umožňuje termoemisi elektronů, které jsou přiváděným napětím vysoce urychlovány a dopadají na anodu. Tam prudce ztrácí svou kinetickou energii. Anoda musí být intenzivně chlazena vodou nebo rotací. Intenzita rentgenového záření závisí na počtu elektronů dopadajících na anodu. Lze ji měnit nastavením velikosti elektrického proudu protékajícího rentgenkou. [44]

Svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření o vlnové délce l , který dopadá pod úhlem Θ na osnovu mřížkových rovin vzdálených od sebe o hodnotu d . Difraktované záření se odráží od osnovy rovin pod stejným úhlem Θ . K difrakci dochází, když se paprsek odražený od jedné roviny zpozdí vůči paprsku odraženému od vedlejší roviny o celý násobek jeho vlnové délky l . (viz. Obr. 6) Rentgenové paprsky se odráží od jednotlivých rovin krystalů, pokud platí Braggova podmínka difrakce [45]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

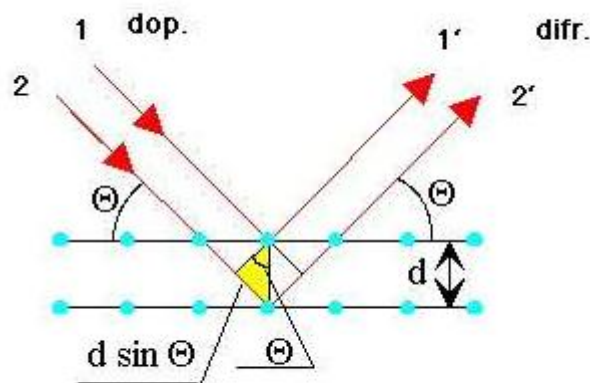
Kde:

n – index lumu

λ – vlnová délka RTG záření

Θ – úhel mezi dopadajícím zářením a rovinou krystalu

d – vzdálenost krystalografických rovin rovnoběžných s reflektující plochou krystalu



Obr. 6: Grafické znázornění Braggovy rovnice [45]

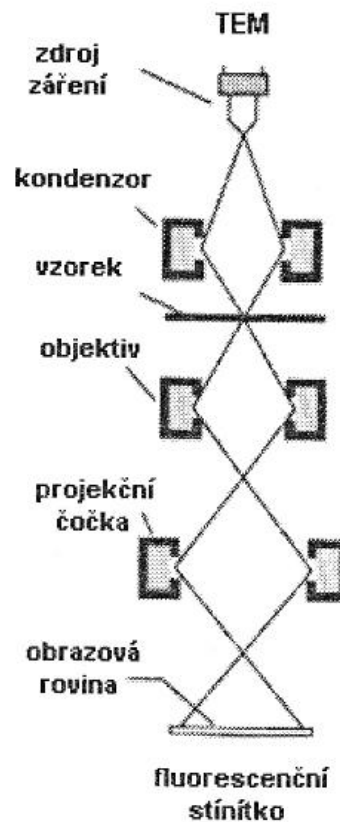
8.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení. Pomocí elektronové difrakce určit symetrii krystalové mříže, a pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry, provést analýzu chemického složení. [46]

Transmisní elektronový mikroskop se skládá z osvětlovací soupravy tvořené zdrojem záření (elektronů) a soustavou několika elektronových čoček – kondenzorů, které soustředí dopadající elektronový svazek na pozorovaný předmět. Po průchodu elektronového záření vzorkem následuje zvětšovací optická soustava tvořená opět soustavou elektronových čoček a clon, které zobrazují zvětšený obraz předmětu na fluorescenční stínítko nebo jiný typ detektoru. Schéma transmisního elektronového mikroskopu lze vidět na Obr. 7. [43]

Zdrojem záření je žhavené wolframové vlákno, které produkuje pod vysokým napětím elektrony. Jejich postup ve vakuu válcovitého tělesa mikroskopu (tubusu) ve formě lineárního svazku je elektromagneticky usměrňován. Rotačně symetrická elektromagnetická pole vykonávají funkci elektromagnetických čoček. Kondenzor koncentruje svazek elektronů na zkoumaný objekt pro jeho současně optimální zobrazení na stínítku k subjektivnímu pozorování. Osvětlená část vzorku je zvětšena systémem tvořeným objektivem a projekтивem. Elektromagnetická čočka objektivu vytváří původní zvětšený obraz části objektu v rovině, v níž se realizuje další zvětšení projekčním

systemem. Zaostřování obrazu probíhá proměnami účinné ohniskové délky elektromagnetických čoček objektivu změnou proudu. Pro přesné zaostření je třeba víceúrovňového záření o vzrůstající citlivosti. Projekční čočka zobrazuje celkově zvětšený obraz na fosforeskujícím stínítku, které po ozáření elektrony emituje světlo ve viditelné oblasti. Dodatečné zvětšení obrazu při subjektivním pozorování či zaostřování lze získat přídatnou binokulární lupou. [47]

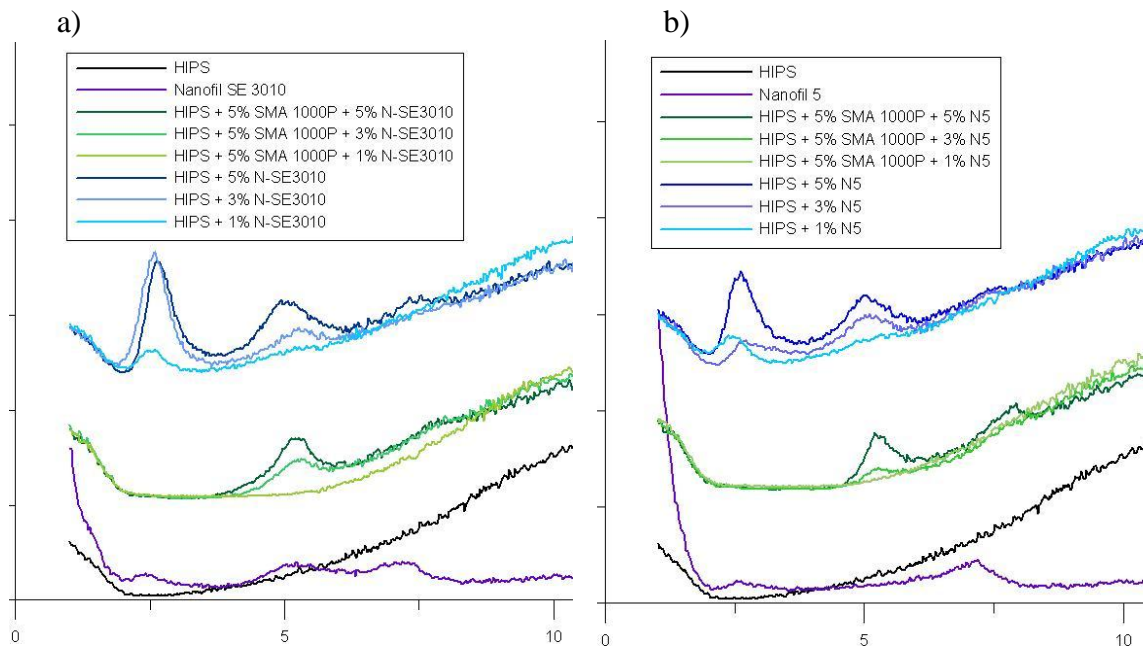


Obr. 7: Schéma transmisního elektronového mikroskopu [43]

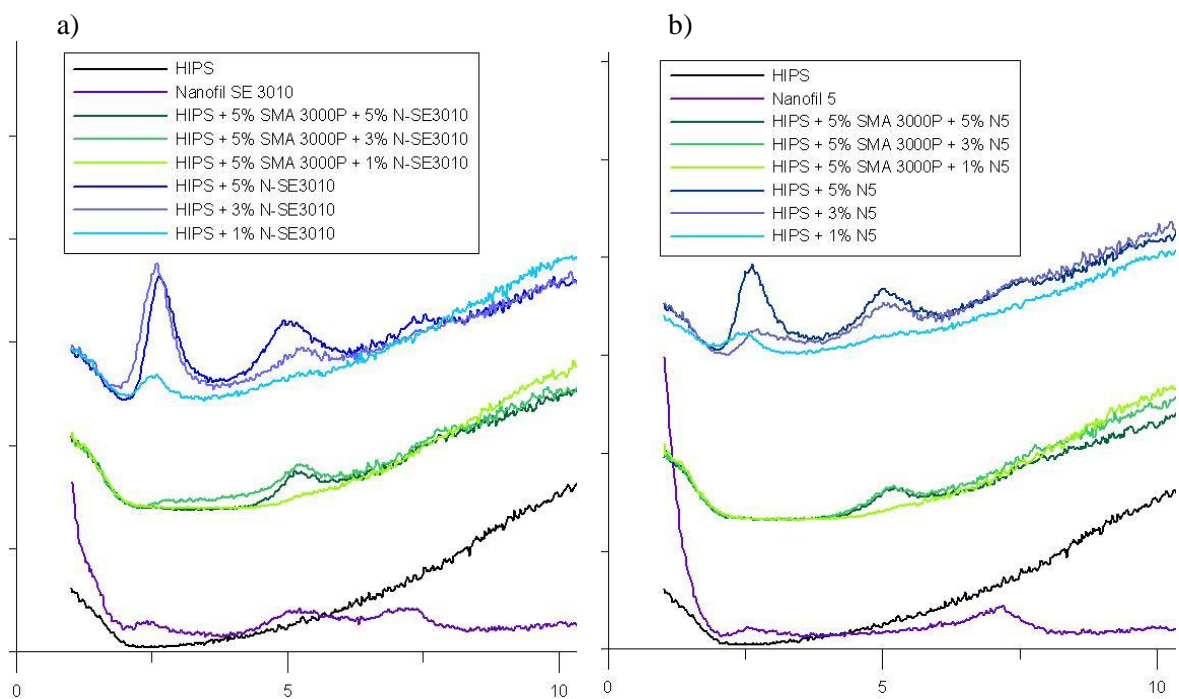
9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

9.1 Vyhodnocení RTG

Měření rentgenové difrakce bylo provedeno na rentgenovém difraktometru PANalytical X'Pert PRO. Rozsah měření byl od 1 do 10 °2θ.



Obr. 8: RTG záznam pro HIPS s kompatibilizátorem SMA 1000P a plnivem
a) Nanofil[®] SE3010 b) Nanofil[®] 5



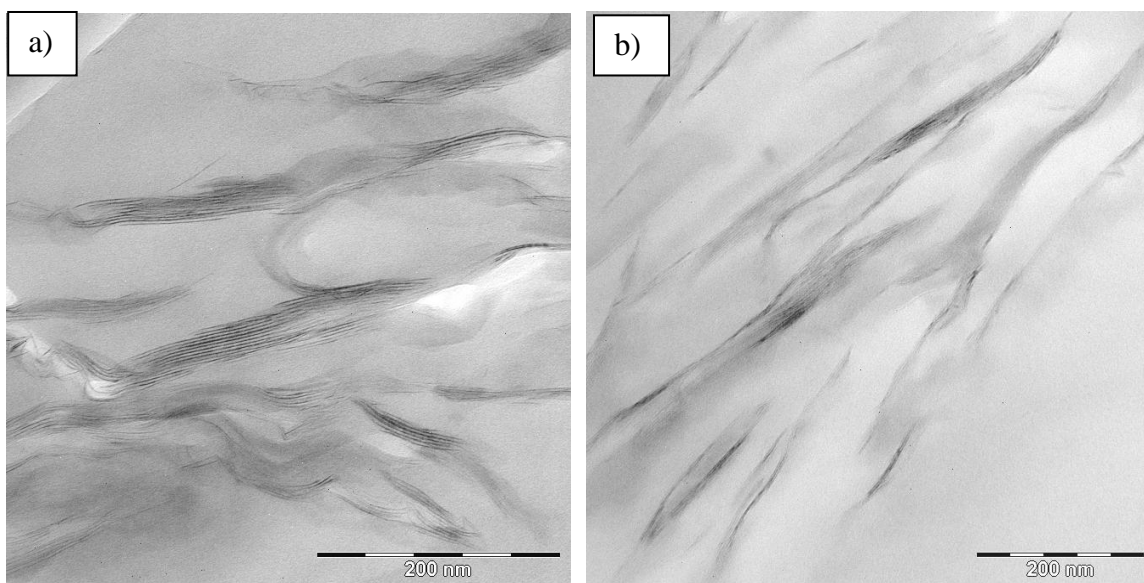
Obr. 9: RTG záznam pro HIPS s kompatibilizátorem SMA 3000P a plnivem
a) Nanofil[®] SE3010 b) Nanofil[®] 5

Jak lze vidět na Obr. 8 a Obr. 9 ve směsích s přidáním kompatibilizátorem došlo k posunu píků v oblasti $2,5$ a $5^\circ 2\theta$ o asi $2,5^\circ$, čímž se dá usoudit o zvětšení mezivrstevné vzdálenosti. Toto nasvědčuje zlepšení disperze plniva v polymerní matrici oproti vzorkům bez přídavku kompatibilizátorů. Přídavek kompatibilizátoru zlepšil disperzi, ale zřejmě nebylo dosaženo až exfoliované struktury nanoplňiva.

Závěry z tohoto měření dále potvrdily snímky z TEM.

9.2 Vyhodnocení TEM

Pro transmisní elektronovou mikroskopii byl použit přístroj JEM 200CX. Vzorek o teplotě -70°C byl nařezán pomocí Leica cryo-ultramicrotonu za použití nože, který měl teplotu -45°C , pro získání ultra tenkých vzorků s průměrnou tloušťkou 50 nm .



Obr. 10: TEM snímky HIPS + SMA 1000P + 3% Nanofil SE3010

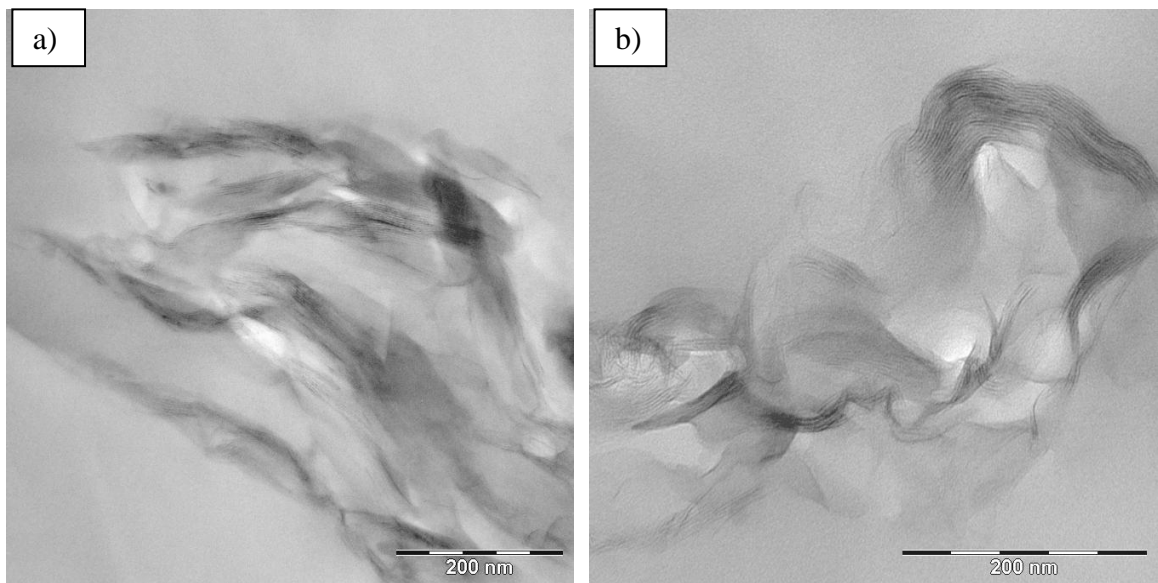
Na Obr. 10–15 jsou vyobrazeny snímky z transmisní elektronové mikroskopie. Metoda byla použita pro vzorky polystyrenu s kompatibilizátorem a nanoplňivem, ale také pro vzorky polystyrenu jen s přídavkem plniva.

Jako nejlepší výsledek lze uvést Obr. 10b – směs HIPS s kompatibilizátorem SMA 1000P a 3% plniva Nanofil SE3010, který potvrzuje závěry z RTG, tedy že došlo ke zlepšení disperze plniva v polymerní matrici. Nastala separace vrstviček v desítkách

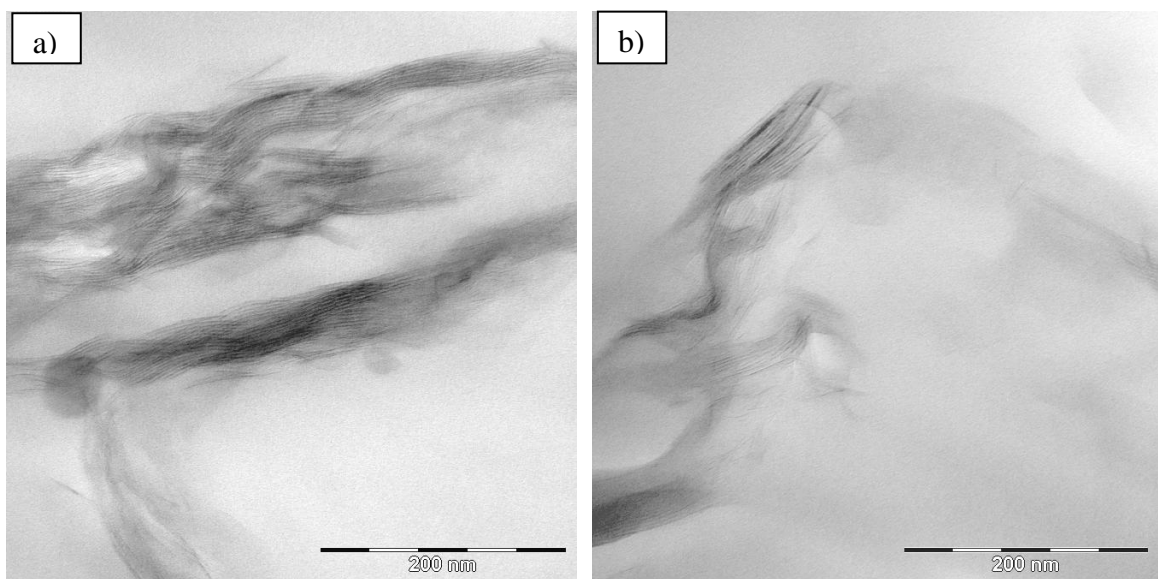
nanometrů. Tato směs by se dala ohodnotit jako interkalovaná struktura, popřípadě částečně exfoliovaná.

Je nutno říci, že ani jedna z použitých metod neukazuje homogenitu disperze připravených vzorků, ale ani to by nemělo bránit považovat je za nanokompozity.

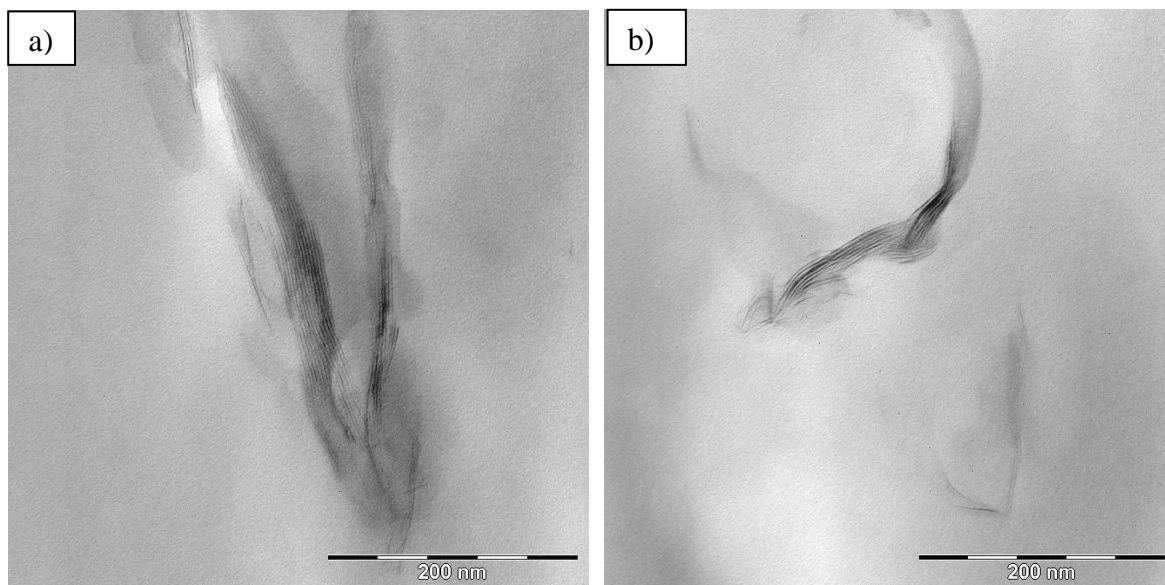
V případě lepšího zamíchání jednotlivých složek by se možná mohlo u vzorků dosáhnout až zcela exfoliované struktury.



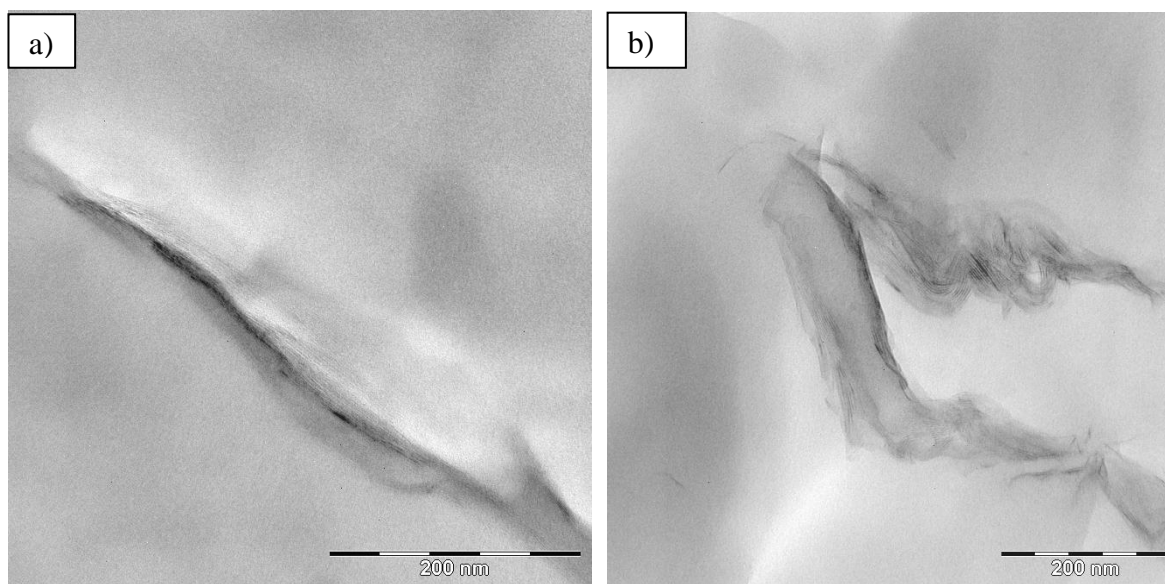
Obr. 11: TEM snímky HIPS + SMA 1000P + 3% Nanofil 5



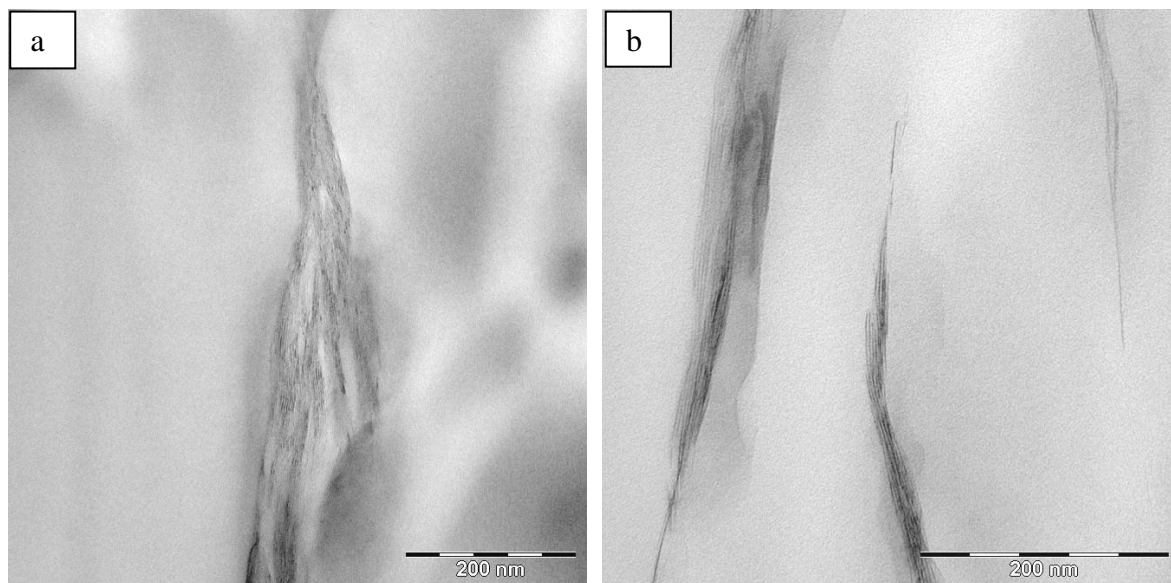
Obr. 12: TEM snímky HIPS + SMA 3000P + 3% Nanofil SE 3010



Obr. 13: TEM snímky HIPS + SMA 3000P + 3% Nanofil 5



Obr. 14: TEM snímky HIPS + Nanofil SE 3010



Obr. 15: TEM snímky HIPS + Nanofil 5

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo vytvořit literární rešerši, ve které jsem se obeznámila s problematikou jílových nanokompozitů a použití kompatibilizátorů.

Nejdříve jsem se seznámila s druhy styrenových plastů, ať už se jedná o klasický polystyren, který vyniká svou číroostí, avšak je křehký, tak jeho kopolymery, u kterých je právě tato vlastnost redukována, a jsou více houževnaté.

Vrstevnatá minerální jílová nanoplňiva jsou v současné době objektem velkého množství studií. Ukazuje se, že jejich přídavek do polymerů zlepšuje mechanické i bariérové vlastnosti a třeba také odolnost vůči hoření. Toto je ale podmíněno dosažením co nejlepší disperze plniva v polymerní matrici, z níž za nanokompozitní lze považovat disperzi interkalovanou nebo exfoliovanou. A právě poslední zmíněné je největší snaha dosáhnout, ať již způsobem přípravy, úpravou jílu nebo použitím kompatibilizátorů.

Kompatibilizátory slouží k dosažení ustálené a stejnorodé disperze. Jsou schopny snížit povrchové napětí a tím umožní lepší dispergaci plniva v polymeru. Umí zajistit adhezi mezi fázemi, čímž se zlepší mechanické vlastnosti konečného výrobku. Zabezpečí, že vzniklá struktura nebude deformována vysokým tlakem a namáháním při zpracování.

Nejčastěji používanými kompatibilizátory pro systémy polymer/jíl jsou kopolymery malein anhydridu. Pro polystyrenové plasty je to styren malein anhydrid. Právě jeho dva typy od firmy Sartomer Company, Inc. jsem použila v praktické části této práce, která byla zaměřena na posouzení morfologie kompozitů (nanokompozitů) houževnatého polystyrenu s dvěma typy komerčně upravených jílu za/bez přídavku kompatibilizátoru.

Z výsledků rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie lze říci, že kompatibilizátory mají vliv na zlepšení disperze použitých plniv v polymerní matrici. Oproti vzorkům bez použití kompatibilizátorů došlo ke zlepšení disperze, která by se u vzorků s kompatibilizátory dala považovat za interkalovanou. Dosažení exfoliované struktury pravděpodobně závisí na zlepšení postupu míchání.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Jíly sloužící v nových technologiích*, Hospodářské noviny [online]. Str. 27, 1999, [cit. 27. 5. 2011]. Dostupné z:
<http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>
- [2] P. Švec, L. Rosík, Z. Horák F. Večerka, *Polystyren a jeho modifikace*, SNTL, 368 s., Praha, 1985
- [3] J. Mleziva, *Polymery- výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, 525 s., Praha, 1993
- [4] *Wikipedia* [online]. [cit. 21. 1. 2011]. Dostupné z:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>
- [5] H. Gibello, *Styren a jeho polymery*, SNTL, 216 s., Praha, 1960
- [6] *Styren* [online]. [cit. 8. 1. 2011]. Dostupné z:
<http://www.irz.cz/repository/latky/styren.pdf>
- [7] V. Ducháček, *Polymery-výroby, vlastnosti, zpracování, použití*, 2.vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 280 s., Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6
- [8] Z. Zámorský, *Nauka o polymerech II*, VUT Brno, 126 s., Praha, 1985
- [9] B. Filipi, *Plasty*, 1. vyd., Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 48 s., Ostrava, 2003, ISBN 80-86634-13-2
- [10] K. Stoklasa, *Makromolekulární chemie II*, studijní materiály, přednášky
- [11] *Koplast* [online]. [cit. 3. 3. 2011]. Dostupné z:
<http://www.koplast.cz/ostatni-plasty.html>
- [12] Z. Weiss, *Jílové minerály*, 1.vyd., Univerzita Karlova, 281 s., Praha, 2005, ISBN 80-246-0868-5
- [13] *Jíly* [online]. [cit. 29. 3. 2011]. Dostupné z:
http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/jily.html
- [14] *Jílové minerály* [online]. [cit. 24. 4. 2011]. Dostupné z:
<http://www.mineral.cz/mineraly-jilovemineraly-mineral-nerost-2165.html>
- [15] *Přehled minerálů a hornin* [online]. [cit. 24. 4. 2011]. Dostupné z:
http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/min_silikaty/fylosilikaty_jilove.html

- [16] *The Clay Mineral Group* [online]. [cit. 21. 4. 2011]. Dostupné z: <http://www.galleries.com/minerals/SILICATE/Clays.htm>
- [17] D. Měřinská, *Jílové nanokompozity s polyolefinickou maticí* (Clay nanocomposites with polyolefinic matrix), teze habilitační práce, FT UTB Zlín, 35 s., 2006, ISBN: 80-7318-499-0
- [18] *The Mineral Montmorillonite* [online]. [cit. 27.4.2011]. Dostupné z: <http://www.galleries.com/minerals/silicate/montmori/montmori.htm>
- [19] R. N. Rethon, *Particulate fillers for polymers*. Shewsbury: Rapra Technology, 2001, Vol. 12, n. 9, s. 154, ISBN 1-85957-310-X
- [20] M. Okamoto, S. Sinha Ray, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in polymer science 28, 2003, 1539-1641
- [21] M. Štefáníková, *Metody hodnocení interkalace/exfoliace u nanokompozitů na bázi polymer/jíl*, Bakalářská práce, UTB Zlín, 2008
- [22] H. Hongping, J. Duchet, J. Galy, J. F. Gerard, *Grafting of Swelling Clay Materials with 3-aminopropyltriethoxysilane*, Journal of colloid and interface science, 2005, Vol. 1, 171–176.
- [23] *Nano TUL* [online]. [cit. 9. 3. 2011]. Dostupné z: <http://nano.tul.cz/nanotechnologie>
- [24] *Kompozity.info* [online]. [cit. 11. 3. 2011]. Dostupné z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id=>
- [25] A. Kvasničková, *Funkční materiály v potravinářské technologii: III, Nanokompozity, nanovlákná, nanotrubičky*, Agronavigátor [online]. 2007 [cit. 15. 3. 2011]. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=13&typ=1&val=64928&ids=154>
- [26] *Vesmír* [online]. [cit. 15. 3. 2011]. Dostupné z: <http://vesmir.cz/clanek/jily-nejen-v-optoelektronice-a-farmacii>
- [27] A. Kvasničková, *Využití technologie nanokompozitů u potravinářských obalů*, Agronavigátor [online]. 2007 [cit. 23. 3. 2011]. Dostupné z: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ch=13&typ=1&val=64696&ids=176>
- [28] I. Fortelný, A. Sýkora, P. Horák, *Aplikovaná makromolekulární chemie, přednášky*
- [29] L.Fleischmanová, E. Borsig, *Štruktúra, príprava a vlastnosti polymérov s obsahom anorganického nanoplňiva*, Vlákna a Textil (2), 2005, s.68-78

- [30] M. Alexandre, P. Dubois, *Polymer-layered Silicite Nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering, 2000, Vol. 28, s. 63
- [31] B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch, *Úvod do studia materiálů*, 1. vyd. VŠCHT v Praze, Praha 2005, ISBN 80-7080-568-4.
- [32] X. Zheng, D. D. Juany, *Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride*, Polymer Degradation and Stability, 2006, Vol. 91, 108-113
- [33] D. Dharaiya, S. C. Jana, *Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay*, Polymer, Vol. 46, Issue 23, 2005, 10139-10147.
- [34] L. A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*, Springer – Verlag, s. 720, 1998, ISBN: 978-0-412-81020-6 [online]. [cit. 31. 5. 2011]. Dostupné z: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=878
- [35] D. García-López, O. Picazo, J. C. Merino, J. M. Pastor, *Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion*, European Polymer Journal, Vol. 39, 2003, 945-950
- [36] N. N. Bhiwankar, R. A. Weiss, *Melt intercalation/exfoliation of polystyrene-sodium-montmorillonite nanocomposites using sulfonated polystyrene ionomer compatibilizers*, Polymer, Vol. 47, 2006, 6684-6691
- [37] D. Wang, Ch. A. Wilkie, *In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, 2003, 171-182
- [38] S. Hambir, N. Bulakh, J. P. Jog, *Polypropylene/Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizer on the Thermal, Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior*, Polymer Engineering and Science, Vol. 42, No. 9, 1800-1807
- [39] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, *Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/Polystyrene Blends Using Clay*, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 24, 2003, 231-235
- [40] G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites*, Macromolecules, Vol. 34, 2001, 852-858
- [41] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends*, Polymer, Vol. 45, 2004, 8403-8413

- [42] *Technický list Krasten 552M*, Synthos S. A. [online]. [cit. 16. 5. 2011].
Dostupné z:
http://www.synthosgroup.com/download?file=/user_files/TDS/TDS_KRASTEN_552M_cs.pdf
- [43] J. Hošek, *Úvod do nanotechnologie*, ČVUT, 170 s., Praha, 2010
- [44] *Teorie RTG záření* [online]. [cit. 25. 5. 2011]. Dostupné z:
<http://www.rentgen.eu/index.php?mnu=2,0>
- [45] *Difrakce rentgenového záření v krystalech* [online]. [cit. 25. 5. 2011].
Dostupné z:
http://www.museum.mineral.cz/minerally/ucebnice/obecna_min/o_351.php
- [46] M. Karlík, *Transmisní elektronová mikroskopie: Pohled do nitra materiálů*.
Čs.čas.fyz. 2005, 55, s. 457-464
- [47] *Prozařovací elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 26. 5. 2011].
<http://biologie.upol.cz/mikroskopie/tem.htm>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS kopolymer akrylonitril-butadien-styren

ASA kopolymer akrylonitril-styren-akrylát

HIPS houževnatý polystyren

MMT montmorillonit

PP polypropylen

PS polystyren

RTG rentgenová difrakce

SAN kopolymer styren-akrylonitril

TEM transmisní elektronová mikroskopie

d vzdálenost rovin

n index lomu

T_g teplota skelného přechodu

Θ úhel dopadu

λ vlnová délka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Vstřikovací stroj	15
Obr. 2: Schéma tetraedru a oktaedru: a)tetraedr, b)oktaedr	19
Obr. 3: Schéma průběhu ion-výměnné reakce	21
Obr. 4: Schéma průběhu ion-dipólové interkalace	22
Obr. 5: Možnosti rozptýlení vrstevnatých plniv v polymerní matici	24
Obr. 6: Grafické znázornění Braggovy rovnice	36
Obr. 7: Schéma transmisního elektronového mikroskopu	37
Obr. 8: RTG záznam pro HIPS s kompatibilizátorem SMA 1000P a plnivem a) Nanofil [®] SE3010 b) Nanofil [®] 5	38
Obr. 9: RTG záznam pro HIPS s kompatibilizátorem SMA 3000P a plnivem a) Nanofil [®] SE3010 b) Nanofil [®] 5	38
Obr. 10: TEM snímky HIPS + SMA 1000P + 3% Nanofil SE3010	39
Obr. 11: TEM snímky HIPS + SMA 1000P + 3% Nanofil 5	40
Obr. 12: TEM snímky HIPS + SMA 3000P + 3% Nanofil SE 3010	40
Obr. 13: TEM snímky HIPS + SMA 3000P + 3% Nanofil 5	41
Obr. 14: TEM snímky HIPS + Nanofil SE 3010	41
Obr. 15: TEM snímky HIPS + Nanofil 5	42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Vlastnosti polystyrenu Krasten[®] 552M

33