

Vznik nanočástic v matrici „in situ“

Ciferská Monika

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: **Monika CIFERSKÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Téma práce: **Vznik jílovitých nanočástic v matrici in situ**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma.

Vycházejte ze zdrojů elektronických databází UTB ve Zlíně, knih i článků v periodikách.

Zpracujte práci na základě získaných poznatků a dle požadavků UTB pro bakalářskou práci a v závěru se pokuste odhadnout trend vývoje dané problematiky.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle tématu a doporučení vedoucího BP

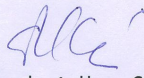
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

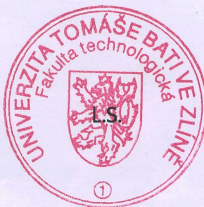
Datum zadání bakalářské práce: **11. listopadu 2006**

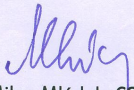
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2007**

Ve Zlíně dne 5. února 2007


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

dekan




prof. Ing. Milan Mládek, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Abstrakt slovensky: Cieľom tejto práce je poukázať na možnosť vzniku ílovitých nanočastíc v matrici „in situ“. Teoretická časť je zameraná na vznik nanočastíc a ich súvislosť s ílovitými nanokompozitmi. Ďalej popisuje štruktúru fylosilikátov, ich modifikácie a prítomnosť ako plnivo v polymérnej matrici. V praktickej časti sú zhrnuté druhy polymerizácií, prípravy nanokompozitov a konkrétnejšie popísaná polymerizácia nanokompozit/íl s nanoplňivom in situ.

Kľúčové slová: nanočastice, ílovité kompozity, polymerizácia in situ, montmorillonit

ABSTRACT

Abstrakt vo svetovom jazyku: The aim of this work is refer the possibility of clay nanoparticle preparation „in situ“ in a polymer matrice. The theoretic parts is focused on the preparation of clay nanoparticles ani their connection with clay nanocomposite. Structure of phylosilicate, their modification and presence as filler in polymer matrice is discussed in the next part. In practical part a kind of polymerization, a nanocomposite preparation is described and particulary the polymerace nanocomposit/clay with nanofiller in situ is disscused.

Keywords: nanoparticles, clay composite, polymerization in situ, montmorillonit

POĎAKOVANIE

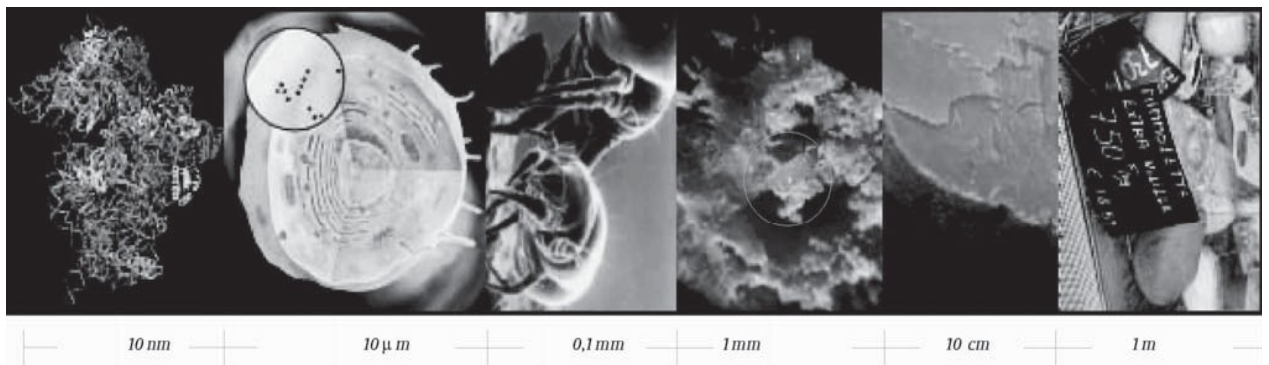
Chcela by som poďakovať vedúcej mojej bakalárskej práce ing. Dagmar Měřinské, pre jej nedoceníteľnú pomoc, komentáre, podporu a obetovanie jej voľného času k napísaniu mojej práce. Ďalej by som chcela poďakovať Ing. Romanu Slavíkovi, ktorý mi poskytol potrebné informácie pre získanie materiálov. A nakoniec moje poďakovanie tiež patrí môjmu priateľovi, ktorý ma po celý čas písania mojej práce podporoval.

OBSAH

OBSAH	6
ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČASŤ	9
1 NANOČÁSTICE	10
1.1 VLASTNOSTI A VYUŽITIE NANOČÁSTIC.....	10
2 ÍLOVITÉ MATERIÁLY	12
2.1 ŠTRUKTÚRA FYLOSILIKÁTOV	14
2.2 POLYMÉRNE ÍLOVITÉ NANOKOMPOZITY	15
2.2.1 MODIFIKÁCIA MONTMORILONITU	17
II PRAKTICKÁ ČASŤ	19
3 PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV	20
3.1 JEDNOTLIVÉ ŠTRUKTÚRY	20
3.1.1 PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV.....	21
4 GEOPOLYMERY	25
4.1 PRÍPRAVA A VLASTNOSTI GEOPOLYMEROV.....	25
4.1.1 GEOPOLYMERIZÁCIA	25
4.2 NANOKOMPOZIT POLYMÉR/ÍL	26
ZÁVER	29
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	30
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	32
ZOZNAM OBRÁZKOV	34

ÚVOD

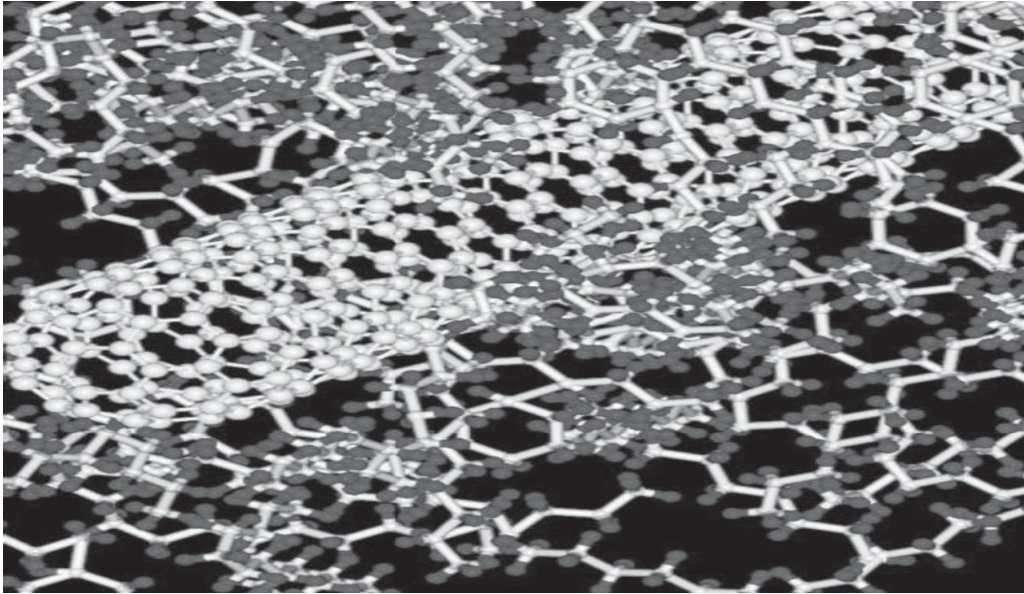
V oblasti výskumu a vývoja sa začínajú študovať nanomateriály a nanotechnológie. Cieľom je vybudovať potrebné kapacity pre vývoj a využitie nanotechnológií a nanovied, na účely vytvárania nových materiálov, prístrojov alebo navrhovania systémov pre manipuláciu s materiálom na úrovni atomárnej štruktúry (atómy alebo molekuly). Toto všetko smeruje k získaniu nových, unikátnych, zatiaľ nepoznaných, či doteraz nedosiahnutých vlastností materiálov, ktoré začnú postupne zásadným spôsobom ovplyvňovať život človeka. Použitie predpony nano, ktorá v súlade s jej rozšírenou definíciou, iba ohraničuje vývoj a výskum technológií v dĺžkovej miere v rozsahu od 0,1 do 100 nm, však neznamená iba jednoduchú metrickú dĺžku (obr. 1.).[1]



Obrázok 1. metrická dĺžka nanomateriálov[1]

Nano pochádza z gréckeho „nanos“, čo znamená „miniaturný“. V tomto zmysle použitie termínu nano referuje o ich ďalšom spracovávaní do práve vytváraných štruktúr, prístrojov alebo systémov, ktoré majú nové vlastnosti funkcie v dôsledku ich malých rozmerov. Nanotechnológie a nanovedy reprezentujú nový prístup k materiálovej vede a inžinierstvu. Nové materiály poskytujú nové multifunkčné a vylepšené vlastnosti, ktoré budú hnacou silou priemyselnej inovácie najmä v sektoroch ako je doprava, energetika, medicína, elektronika a konštruovanie. Viac ako kedykoľvek predtým, bude možné získať materiály s vopred požadovanými vlastnosťami. Nanotechnológia vyžaduje spoluprácu vedcov z materiálového inžinierstva, mechaniky elektroniky a výskumníkov z medicíny v spolupráci s odborníkmi z oblasti biotechnológií, fyziky a chémie. Konvenčné materiály ako kovy, polovodiče, sklo, keramika alebo polyméry, môžu byť v princípe získané na

úrovni nanorozmerov. Včlenenie nanokomponentov do materiálov pre zlepšenie ich funkcie je pravdepodobne v súčasnosti najviac sa rozvíjajúcou oblasťou nanomateriálov – nanokompozitov (obr. 2.).



Obrázok 2. štruktúra nanomateriálov – nanokompozitov[1]

Nanokompozity umožňujú kombinovať organické polyméry s anorganickou zložkou alebo pridávať nanočastice do polymérov a keramiky pre zlepšenie vlastností.[1]

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 NANOČÁSTICE

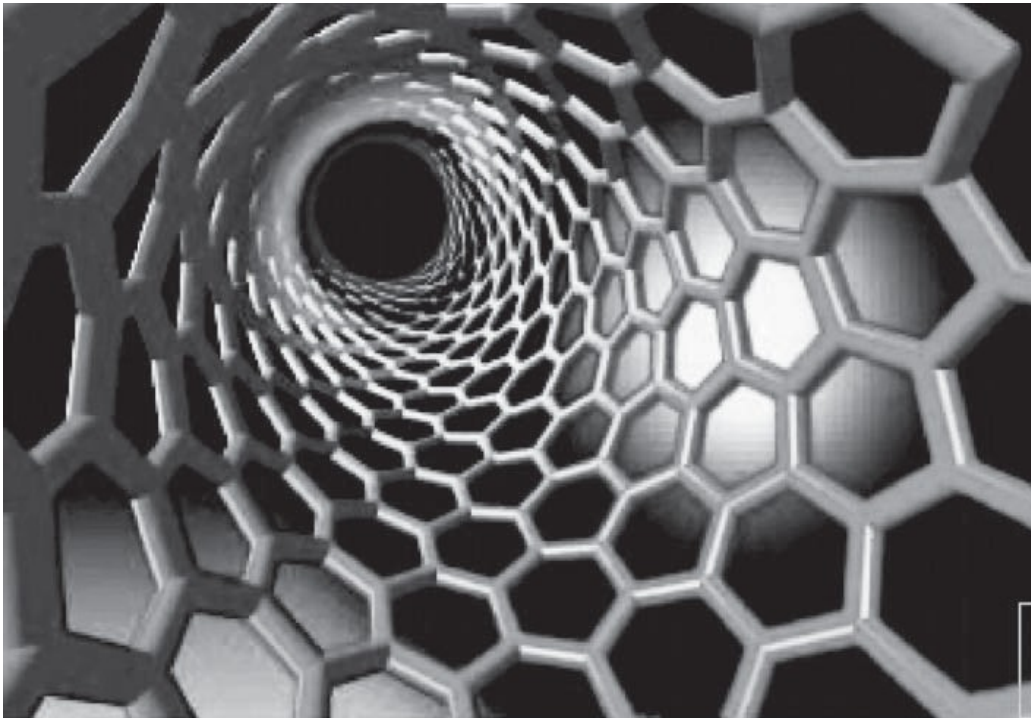
Nanotechnológia je tiež vnímaná ako skupina rozvíjajúcich sa technológií. V súčasnej dobe sa skladá zo štyroch hlavných oblastí: **nanoelektroniky, nanomateriálov, molekulárnej nanotechnológie a mikroskopov** pracujúcich s rozlíšením v nanometroch. Konkrétnejšie budem špecifikovať problematiku nanomateriálov, ktoré sa vyznačujú spoločnými znakmi.

- a) Stavebnými časticami sú nanočastice s definovanými vlastnosťami: rozmermi, tvarom, atómovou štruktúrou, kryštálovou mriežkou, medzifázovým rozhraním, resp. nehomogénnym zložením a chemickým zložením. Rozmery sú limitované v oblasti od molekúl k pevným časticiam menším ako 100 nm. Z dôvodu malých rozmerov v niektorých prípadoch počet povrchových atómov prevyšuje počet atómov vo vnútornom objeme.
- b) Tieto stavebné jednotky sú usporiadané v makroskopických multiklastrových materiáloch s veľmi rozdielnym topologickým „poriadkom“. Chemicky identické častice môžu byť tesne usporiadané a kompaktné za vzniku hraníc zŕn. Častice môžu byť spojené koalescenciou alebo podložkou a môžu vytvárať nanodrôty, nanotrúbice, nanokompozity, keramické alebo iné tenké filmy alebo vrstvy.
- c) Stavebné jednotky a ich typológia môže byť použitá pri vytváraní rozmernejších materiálov vhodných pre technické aplikácie.[2]

1.1 Vlastnosti a využitie nanočastíc

Nanokompozity sú hybridné materiály, ktoré môžu byť v rôznych kombináciách. Nové materiály používané pre štruktúrne aplikácie môžu mať nanometrický rozmer 1-D (jednodimenzionálne) - drôtky, 2-D (dvojdimenzionálne) - povlaky a filmy alebo 3-D (trojdimenzionálne) – používané na výrobu objemových častí. Kompozitné materiály vystužené mikro alebo nanovláknami, alebo vmestkami iného tvaru vedú k zvýšeniu pevnosti a lomovej húževnatosti, odolnosti proti opotrebovaniu a únave, vysokej tepelnej odolnosti, odolnosti proti poškrabaniu (samoliečba) a proti korózii. Neobyčajne stúpa vývoj kompozitných materiálov spevňovaných nanotrubičkami (obr.3) – CNT's (carbon

nanotubes), ktoré majú výnimočné mechanické vlastnosti, najmä vysokú pevnosť v ťahu a malú hmotnosť.

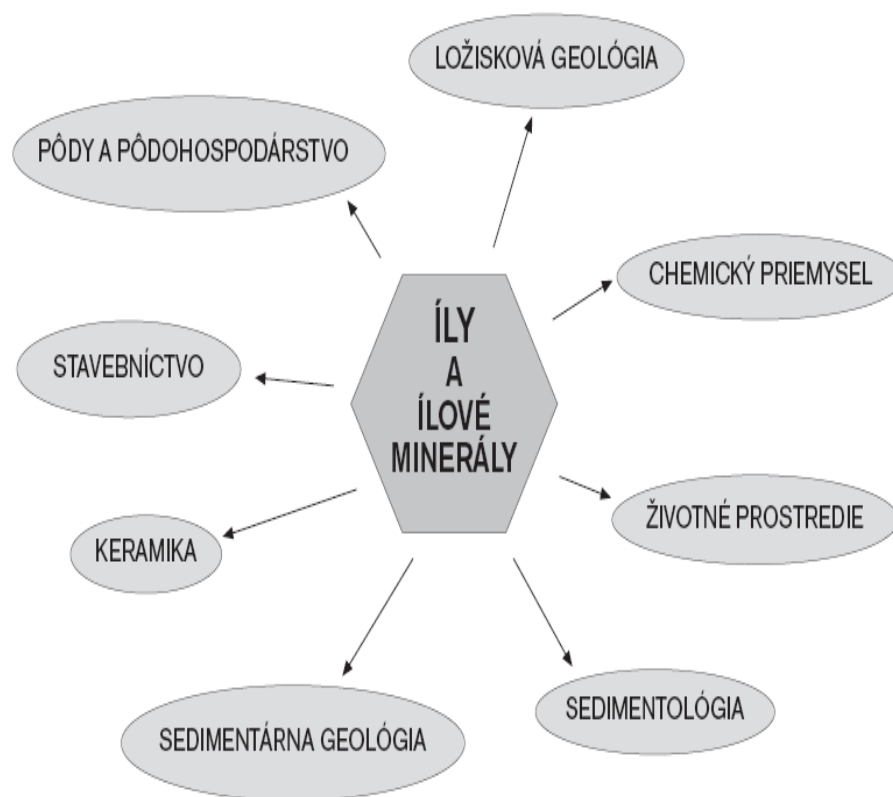


Obrázok 3. Kompozitný materiál spevňovaný nanotrubičkami[1]

Vďaka silnej väzbe medzi CNT's a matricou sú značne odolnejšie voči opotrebovaniu a erózií.[1]

2 ÍLOVITÉ MATERIÁLY

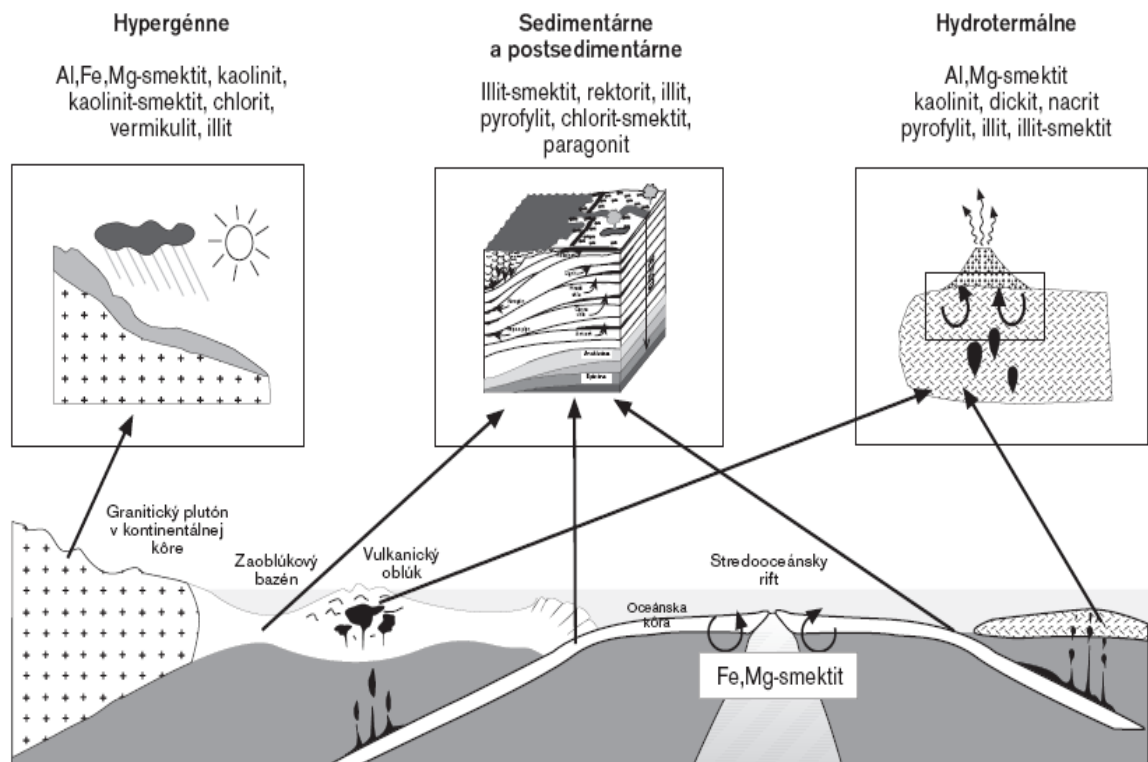
Patrí medzi mimoriadne užitočný materiál, bez ktorého by sme si nemohli predstaviť každodenný život (obr.4). Íl môžeme charakterizovať z geologickej a mineralogickej oblasti ako horninu, ktorá obsahuje aspoň 50 hm. % častíc, ktoré sú menšie ako 2 μm . Čoraz častejšie je akceptovaná aj v ďalších technických odboroch ako geotechnika, keramický priemysel. V pôdoznanectve sa za ílovú horninu považuje všetko čo je menšie ako 4 μm . [3]



Obrázok 4. Schematické znázornenie možností využitia ílov a ílových minerálov v najrôznejších oblastiach života ľudskej spoločnosti. [3]

Íly a ílovité materiály nachádzame vo väčšine geologického cyklu, okrem fáz s mimoriadne vysokými teplotami. Sú významným produktom všetkých druhov zvetrávania, ktorému podliehajú magmatické, metamorfované aj sedimentárne horniny. Svojou veľkosťou a fyzikálno-chemickými vlastnosťami umožňujú transport geologickej hmoty vo veľkých kvantách a na veľké vzdialenosti. Íly sú podstatnou zložkou sedimentov a do

sedimentačných bazénov prinášajú významné množstvo organických látok, ktoré chránia pred oxidáciou počas transportu. Ich minerálne reakcie uvoľňujú fluidy, ktoré významne urýchľujú migráciu uhl'ovodíkov. Ich prítomnosť podmieňuje protektorské vlastnosti sedimentov, ako aj vlastnosti kolektorov. Voda viazaná do štruktúry ílov je významným činiteľom metamorfovaných procesov. Geotektonická pozícia geologického prostredia podmieňuje jeho vlastnosti a tým aj typy ílových minerálov, ktoré sa v ňom nachádzajú (obr.5).[3]



Obrázok 5. Geotektonické postavenie prostredí (hypergénne, sedimentárne a postsedimentárne, hydrotermálne), v ktorých ílové minerály zohrávajú významnú úlohu.[3]

Kryštalochemické vlastnosti ílových minerálov veľmi citlivo reagujú na fyzikálno-chemické vlastnosti okolia najmä pri ich vzniku a sa snažia sa dostať s okolitým prostredím čo najskôr do rovnováhy. To podmieňuje možnosti ich využívania ako indikátorov geologických procesov. Najdôležitejšími prostriedkami, v ktorých je možné ich

indikačné vlastnosti využiť sú hypergénne prostredie, sedimentárne a postsedimentárne prostredie a hydrotermálne prostredie. [3]

2.1 Štruktúra fylosilikátov

Väčšina ílovitých materiálov vznikala premenou silikátov alebo vulkanického skla vplyvom fyzikálnych a chemických procesov za prítomnosti vody v blízkosti zemského povrchu.

Hovoríme o vrstevnatých silikátoch, teda mineráloch s vrstevnatou štruktúrou, ktorých názov pochádza z latinského slova *philos*=list. Mechanizmus vzniku a pochopenie ich štruktúry je založené na najtesnejšom modeli usporiadania guliek v jednej rovine, ktoré pre zjednodušenie budú predstavovať atómy kyslíka. Usporiadanie týchto guliek je hexagonálne. To znamená, že každá guľka je obklopená ďalšími šiestimi.

Medzi guľkami sa zároveň vytvoria dva typy trojuholníkovitých priestorov (jamiék), ktorých vrcholy sú odlišne orientované. Umiestnením ďalšej roviny najtesnejšie usporiadaných guliek na túto rovinu dostaneme opäť dva typy priestorov. Dostali sme tak priestory, z ktorých jeden je obklopený štyrmi guľkami a druhý je obklopený šiestimi guľkami. Guľky na obrázkoch v reálnej štruktúre fylosilikátov sú centrami záporného náboja, najčastejšie predstavujú atómový kyslík, OH^- alebo F^- . Kladný náboj, zabezpečujúci elektroneutralitu, je lokalizovaný na centrálnych atónoch, ktoré sa nachádzajú v priestoroch, ktoré vytvorili. Je možné interpretovať aj ako tetraedrickú koordináciu v prípade, že priestor, v ktorom môže byť umiestnený katión, je obklopený štyrmi O^{2-} a ako oktaedrickú koordináciu v prípade, že priestor je obklopený šiestimi O^{2-} . V prvom prípade hovoríme o existencii tet-

raédrov a v druhom o existencii oktaédrov. Tetraédre a oktaédre sa spájajú do sietí, ktoré predstavujú základné stavebné jednotky fylosilikátov.

Oktaedrická sieť

Dve roviny najtesnejšie usporiadaných guliek predstavujúcich anióny OH^- vytvárajú oktaedrické priestory, ktoré je možné obsadiť katiónmi dvoma spôsobmi. Prvý spôsob je obsadenie dvojmocným katiónom napr. Mg^{2+} , ktorý môžeme umiestniť do každého oktaedrického priestoru. Tento spôsob nazývame **trioktaedrický**, lebo tri z troch

oktaedrických pozícií sú obsadené. Takto získame vzorec $Mg_3(OH)_6$ alebo $Mg(OH)_2$. Každý Mg^{2+} je obklopený 6 OH^- , ale zároveň každý OH^- anión je spoločný pre tri Mg^{2+} , to znamená 6 tretín OH^- pre každý kation. Takto vzniknutá sieť je elektroneutrálna, lebo náboj je v rámci siete vyrovnaný.

Okrem Mg^{2+} a Al^{3+} takmer všetky prechodné prvky periodickej sústavy spolu s Li boli v oktaédroch identifikované. Najčastejšie sú to Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Tetraedrická sieť

Je tvorená SiO_4 tetraédrami, ktoré sú navzájom pospájané do siete prostredníctvom troch kyslíkov v rohoch vytvárajúci rovinu bazálnych atómov, čím sa vytvára charakteristické hexagonálne usporiadanie (obr.3.5). Štvrtý atóm kyslíka apikálny (vrcholový) je orientovaný kolmo na rovinu bazálnych kyslíkov a vytvára spojenie s oktaedrickou sieťou. Vzhľadom na to, že všetky bazálne kyslíky sú spoločné pre tri najbližšie tetraédre môžeme vzorec vyjadrujúci pomer kation/anión v tetraedrickej sieti napísať ako Si_2O_5 . Dominovaný kation Si^{4+} býva čiastočne nahrádzaný Al^{3+} a zriedkavo Fe^{3+} , iné atómy v tetraedrických sieťach fylosilikátov neboli zatiaľ identifikované.

Spájanie sietí

Individuálne siete oktaedrická a tetraedrická sa navzájom spájajú do vrstiev. Existujú dva základné typy vrstiev 1:1 a 2:1, kde čísla predstavujú počet sietí vytvárajúcich jednu vrstvu. Pri type 1:1 sú spojené jedna oktaedrická s jednou tetraedrickou sieťou pri type 2:1 je jedna oktaedrická sieť sendvičovito uzatvorená, medzi dvoma tetraedrickými.[3]

2.2 Polymérne ílovité nanokompozity

Montmorillonit je dôležitý ílovitý minerál, ktorý má širokú aplikáciu v mnoho priemyselných odvetviach a tiež patrí medzi pôdne komponenty.

V súčasnosti je najbežnejším používaným ílom vo vrstevnatom silikátovom polymérnom nanokompozite.

Montmorillonit je kryštalický vrstevnatý ílovitý minerál so štruktúrou 2:1, kde oktahedrálne vrstvy s hliníkom ako centrálnym atómom je obklopená dvoma tetrahedrálnymi vrstvami. Keď sú tieto častice s vysokým aspektálnym pomerom (pomer

dĺžka – hrúbka) rozptýlené v polymeru, môže byť interkalované polymérnym reťazcom alebo rozptýlený v polymérnej matrici ako jednotlivé lístky. Ak polymérny reťazec a anorganický hostiteľ zostávajú nemiesiteľné, je vytvorený fázovo separovaný polymer/silikátový(ílovitý) kompozit.

Ílovité doštičky, ktorých veľkosť je niekoľko mikrónov a vlastnosti výsledných materiálov sú porovnateľné s tradičnými mikrokompozitmi. Vzniknutá štruktúra v ktorej je jednotlivý polymérny reťazec uložený medzi vrstvou hlinitokremičitanu, má za následok viacvrstvý režim morfológie zložený zo striedavých polymérnych a anorganických vrstiev .

Presnejšie, termín interkalovaných nanokompozitov je používaný, v prípade, keď vzdialenosť medzi doštičkami je zväčšená o menej ako 20 -30 Å v porovnaní s pôvodnou vzdialenosťou medzivrstiev ílu. Exfoliácia alebo delaminácia (rozštiepenie na vrstvy) nastane v prípade, keď sa naďalej oddeľuje polymérny reťazec od vrstvy ílu. Pri správnej delaminácii a rozptýlení nanočastíc zostáva v podobe doštičiek, ktoré sú distribuované rovnomerne v polymeru matrice. Treťou morfológiou je štruktúra, ktorá tvorí prechod medzi interkalovanou a exfoliovanou formou. Časť pridaného nanoplňiva je rozpadnutá na jednotlivé lístky a časť zostáva iba nelaminovaná, zväčšená medzi vrstvami ílu, no tieto vrstvy zostávajú vo väčších zhlukoch. Preto interkalovaná štruktúra má pravidelné striedanie vrstevnatých silikátov a jednoduché vrstvy polymeru na rozdiel od exfoliovej štruktúry v ktorej sú jednotlivé íly rozptýlené skrz polymérnu matricu. Rozdelenie ílu na jednotlivé doštičky (exfoliácia) obvykle poskytne nanokompozitným materiálom zlepšenie vlastností a to vyšší modul pružnosti, skladovacie moduly, vyššiu tepelnú stabilitu, samozhášivosť a účinnejšie plynové bariérové vlastnosti. Tieto situácie môžu súčasne existovať v rovnakom materiále a efektívnosť ílu je určená stupňom z jeho rozptýlenej polymérnej matrice. Používajú sa dve prípravy nanokompozitov polymer/íl: *interkalácia v tavenine* alebo *in situ polymerizácia*. V prvom prípade, je íl zmiešaný s taveninou polymeru. V druhom prípade, je íl rozptýlený v monomere, ktorý je potom polymerizovaný. Avšak najlepšiu kompatibilitu polymer/silikát dosiahneme výmennou reakciou kladného sodíkového iónu s kladným alkyl amónym iónom, ktorý sa chová nepolárne. Táto reakcia alkyl amónneho iónu s ílom sa nazáva organofilizácia. [4]

2.2.1 Modifikácia montmorillonitu

V posledných rokoch sa dostala do pozornosti modifikácia montmorillonitu (MMT) a to interkaláciou pomocou organického alkylammoniového katiónu. Vyššie spomenutá výmenná reakcia dramaticky zmenila polaritu, máčacie vlastnosti ílu a transformovala hydrofilný MMT do jednej organickej fáze, ktorá má široké uplatnenie v priemysle a výskume. V súčasnosti je alkylamóniový MMT používaný ako plnivo pre prípravu polymér/íl nanokompozit (NC). Táto úprava má veľký vplyv na štruktúru a chemické správanie nanokompozitov. Cieľom úpravy povrchu montmorillonitu za použitia činidiel, ktoré upravujú afinitu jednotlivých zložiek (silylany alebo titaničité činidlá) je vytvoriť organický povrch, kde aktívne skupiny môžu reagovať s hydroxylmi na povrchu MMT a vytvárať molekulárne pokrytie a tým znížiť povrchovú energiu a hydrofilitu montmorillonitu. Avšak bez ohľadu na to, akú úpravu MMT použijeme, to vypadá, že disperzia MMT v organických rozpúšťadlách, obzvlášť v nepolárnych, není stabilná po dlhšiu dobu. Tento problém môže byť prekonaný kombináciou interkalácie a modifikácie povrchu MMT. Nič menej bolo publikovaných iba niekoľko prác na túto tému. Napr. Okumoto a spol. [5] použili dodecyltrimetylamóniovú soľ ako interkalačné činidlo a tým dosiahli, že bloky chlorsilanu boli schopné sa zabudovať do galérií Na-magaditu. Výsledok ukázal, že medzivrstevná vzdialenosť rástla so zväčšujúcou sa dĺžkou alkylového reťazca. V prípade polymér/íl nanokompozitu, rozptýlenie MMT do polymérnej matrice bolo extrémne dôležité. Rozdielne chemické vlastnosti MMT a polymérov majú za následok nízky rozptyl alebo žiadny lístkov montmorillonitu v matriciach, kompatibilitu a takisto nedostačujúce mechanické vlastnosti materiálov. Za účelom pripravovať NC s vynikajúcimi vlastnosťami je povrchová modifikácia MMT jeden z najdôležitejších procesov a je možné pre ňu použiť rôzne organické i anorganické zlúčeniny podľa požadovaných vlastností. Jednou z možností pre modifikáciu MMT je použitie cyklohexanu. V súčasnosti je nepolárne rozpúšťadlo cyklohexan široko používaný v priemysle pre produkovanie polybutadienového kaučuku (BR), polyizoprenového kaučuku (IR) a styrén–butadienového kaučuku (SBR), ale OMMT rozptýlený v cyklohexanu po interkalačnej úprave nemôže smerovať do stabilného rozptýlenia na dlhý čas a preto je

potrebné preskúmať novú modifikačnú metódu, ktorá by bola užitočná pre prípravu kaučuku/OMMT NC pomocou *in situ* polymerácie. Rozpúšťadlo pre prípravu kaučukového/OMMT NC je toluen, a rozptýlenie OMMT je veľmi malé.[5]

Z doposiaľ známych výsledkov sme zistili, že ako nanoplňiva sú používané íly, z ktorých najviac je využívaný MMT. Vďaka svojim pozoruhodným vlastnostiam sú íly schopné prijímať do svojej kryštalickej štruktúry polymérny reťazec a rozpadnúť sa na doštičky o hrúbke jeden nm. Tieto typy silikátov nachádzajú dnes okrem tradičného uplatnenia v keramike, stavebníctve využitie i v papierníctve, gumárenskom priemysle, výrobe plastov atď. No veľký problém nastáva, ak chceme pripraviť ílový nanokompozit s polymérou matricou kvôli vzájomnej nízkej kompatibilitate.

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

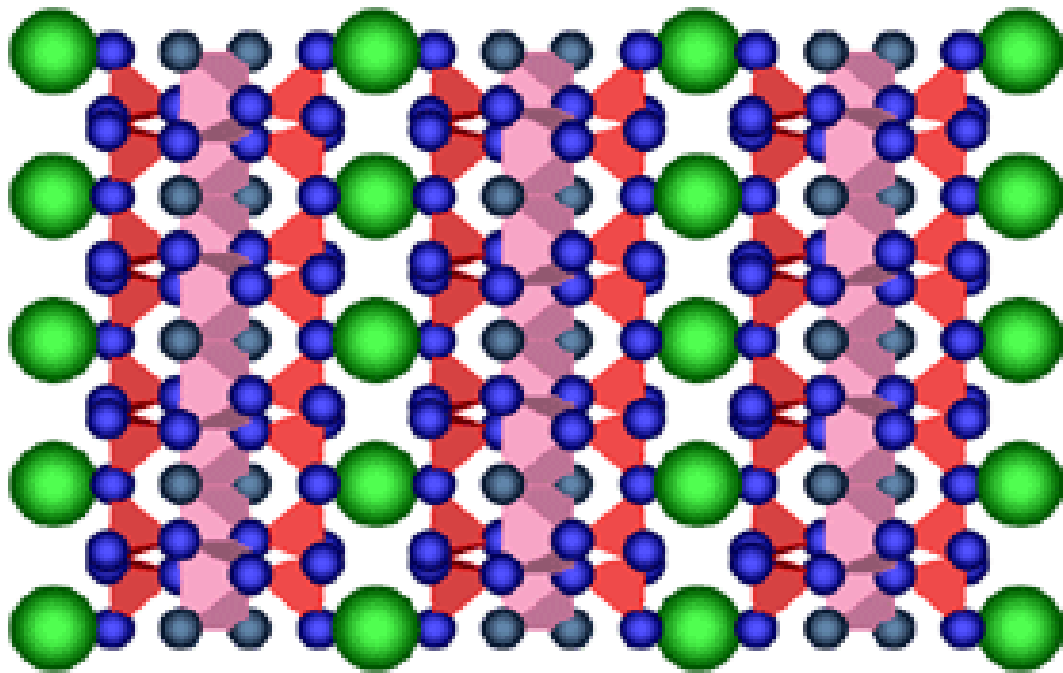
3 PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV

3.1 JEDNOTLIVÉ ŠTRUKTÚRY

Polymérny nanokompozit je tvorený polymérnou matricou, v ktorej je dispergované plnivo, vyznačujúce sa ďalej uvedeným usporiadaním. Vzájomnou interakciou vznikajú tri základné typy štruktúr:

- *Interkalovaný kompozit*
- *Exfoliovaný kompozit*
- *Delaminovaný kompozit*

Interkalácia je zabudovávanie atómov iontov, resp.molekúl host'ťa do vhodnej, najlepšie vrstevnatej hostiteľskej štruktúry. Pri exfoliácii ílu sú silikátové vrstvy hostiteľskej štruktúry od seba natoľko vzdialené, že už není možné hovoriť o pravidelnej vrstevnatej štruktúre, v ktorej sa striedajú organické vrstvy so silikátovými vrstvami. V súčasnej dobe je veľká pozornosť kladená na *ílovité plniva*, ktoré sú zaraďované medzi vrstevnaté materiály s vrstvami širokými 1 nm, pútanými Van der Walsovými väzbami. Typickým zástupcom je montmorillonit – hlinitokremičitý hydrofilný materiál, ktorý vzniká zvetrávaním čadičových pôd a hornín a sopečných popolov. Povrch vrstvy je tvorený hlavne tetraedrálным kremíkom, centrálna rovina vrstvy obsahuje oktaedrálne koordinované Al^{3+} , často je možná nestechiometrická substitúcia, kde je Al^{3+} nahradený Mg^{2+} , prípadne Fe^{3+} , Mg^{2+} substitúcia zanecháva vložený záporný náboj v ílu, ktorý musí byť neutralizovaný katiónom na povrchu. Väčšinou je to katión typu Na^+ , použitý však môže byť i tetrasubstituovaný amóniový ion, ktorý slúži pri iontovo viazaný organický modifikátor. Touto úpravou sa zníži hydrofilita montmorillonitu a tým vzrastá adhézia hydrofóbných polymérov a plniva. Štruktúra montmorillonitu je vidieť na obrázku 6. (červeno – Si, ružovo – Al, modro – O, šedo modro – OH, zeleno – Na).[6]



Obr.6. Štruktúra montmorillonitu[6]

3.1.1 Príprava nanokompozitov

Pre dosiahnutie požadovaných vlastností je treba dosiahnuť interkaláciou polyméru do medzi vrstvy. Tohto sa pri príprave dosahuje niekoľko spôsobmi.

1. Exfoliácia – adsorbpcia

Použije sa rozpúšťadlo, v ktorom je polymér rozpustný a jednotlivé vrstvy silikátu sú v ňom dispergované. Polymér je potom následne adsorbovaný na vrstvy silikátu. Pri odstraňovaní rozpúšťadla (odparovaním, zrážaním) sa buď zachová delaminovaná štruktúra, pri ktorej sú vrstvy silikátu vo forme tenkých doštičiek a sú rovnomerne rozmiestnené v polymérnej matrici. Alebo sa vytvorí usporiadaná mnohvrstvá (interkalovaná) štruktúra. Výsledná štruktúra závisí na použitých látkach a spôsobe a rýchlosti odstraňovania rozpúšťadla. Táto metóda sa používa pre vodou rozpustné polyméry. Vlhký alebo pomaly sušený vzorok vytvorí delaminovanú štruktúru a naopak intenzívne sušenie vo vákuu spôsobí usporiadanú interkalovanú štruktúru. Je možné i použitie rozpustných polymérnych prekursorov (napr. pre polyimidy). Po eliminácii rozpúšťadla je získaný film prekursoru plnený interkalovaným montmorillonitom.

Termálne iniciovaná polymerizácia viedla k exfoliovej štruktúre. Montmorilonit bol delaminovaný vo vode.

2. „*in situ*“ interkalačná polymerizácia

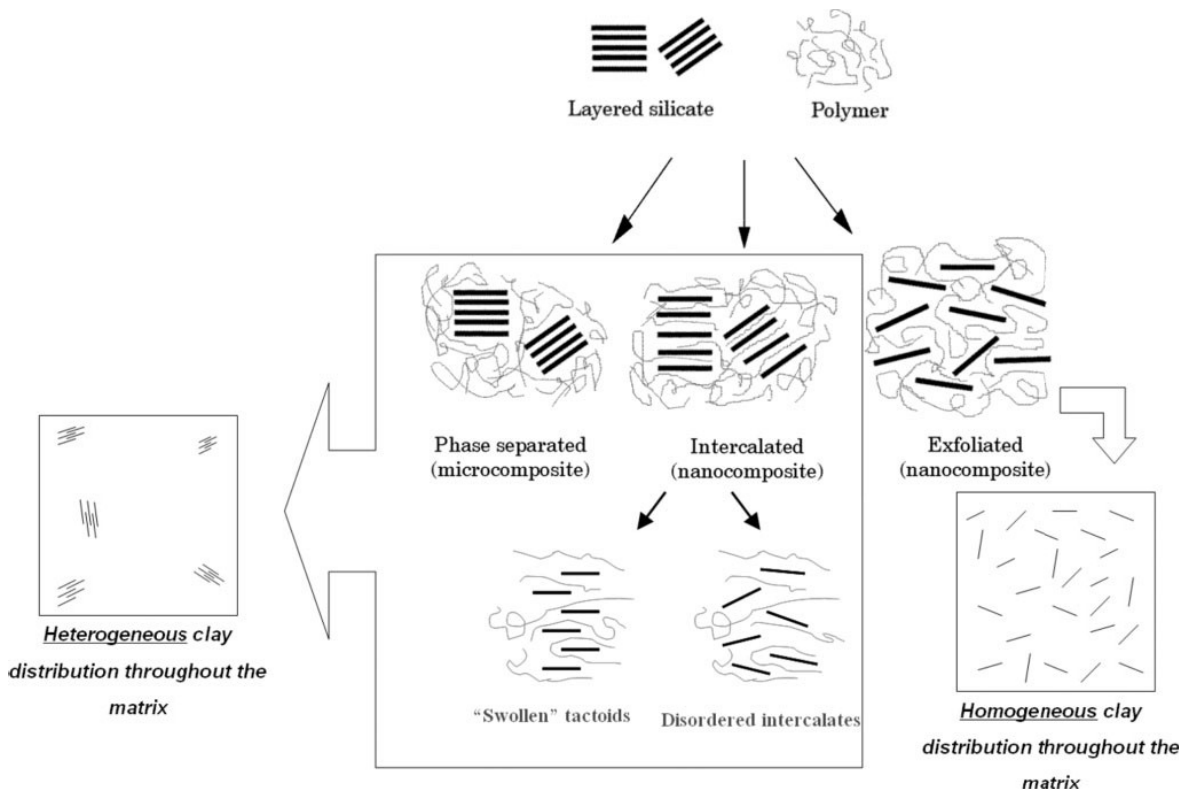
Neupravené alebo organicky upravené plnivo je nabitované kvapalným monomérom. Polymér vzniká medzi doštičkami. Vlastnú polymerizáciu môžeme iniciovať teplom, žiarením, difúziou iniciátoru alebo fixáciou iniciátoru do medzi vrstvy. Používané pre PA a reaktoplasty. Táto metóda prináša nanokompozity so skutočne exfoliovaným plnivom, no nie je vhodná pre všetky typy polymérov a navyše sa nedá aplikovať pre všetky účely.

Príkladom takejto polymerácie môže byť príprava PA nanokompozitu. V prvom kroku syntézy boli heterogénne *in-situ* polymerizácie otvoreným kruhom monomeru laktonu katalizovanou 2-ethylhexanoátom cínatým pripravený nanokompozitnou pred zmesou PCL s vysokým obsahom silikátu. Ako vrstevnatý silikát bol použitý organicky modifikovaný montmorilonit Cloisite 30B. Iniciačnými skupinami polymerizácie boli koncové hydroxyskupiny alkyl-amonných kationov prítomné na povrchu silikátových vrstiev a týmto spôsobom boli polymérne reťazce ukotvené na povrchu lamiel. Bolo pozorované, že preferenčný rast polymérnych reťazcov v medzi lamelárnom priestore vedie k možnosti regulácie morfológie nanokompozitov, a to od interkalovaných systémov až po exfoliované. Morfológie nanokompozitov pritom závisia ako na molekulovej hmotnosti formovaného polyméru, čo je možné ovplyvniť zloženie polymerizačnej zmesi, tak i na iónovej výmennej kapacite silikátových lamiel. Výsledné nanokompozity PCL alebo PLLA s nízkym obsahom silikátov boli pripravené miešaním v tavenine komerčných vysokomolekulárnych PCL a PLLA s nanokompozitnými pred zmesami. Bola študovaná morfológia a vplyv obsahu silikátu na mechanické a reologické vlastnosti produktov.[13]

3. Interkalácia v tavenine

Je to metóda, ktorá je požadovaná najmä výrobcami polymérnych výrobkov, lebo je možné takto vyrábať konečné produkty s nanokompozitným nanoplňivom bez výraznejších zmien vo výrobnom postupe. Vzniká priamym miešaním plniva s roztavenou polyméromou

matricou. Ak je povrch vrstvy dostatočne kompatibilný s polymérnou matricou, polymér vnikne do medzi vrstvy a vytvorí buď interkalovanú alebo exfoliovanú štruktúru. Výslednú štruktúru ovplyvňujú parametre miešania (skrátí dobu interkalácie) a molárnej hmotnosti polyméru. Používa sa pre PS, EVA, PA atď.[7]



23inařík. 7. Rôzne morfológie montmorillonitu v polymérnej matrici .[4]

Z doteraz známych výskumov vyplýva, že pre priemysel neprináša interkalácia v tavenine požadovanú exfoliáciu => požiadavka vzniku ílovitých častíc v polymérnej matrici.

4. „in situ“ príprava silikátov

Tento postup má súvislosť s prípravou tzv. umelých kameňov, súvisiaci s geopolymérmi (viz ďalej). Jedným z postupov môže byť tento: Vodný roztok obsahuje polymér a stavebné časti silikátu. Polymér spôsobí nukleáciu a rast anorganických kryštálov a tie zostávajú uzatvorené medzi rastúcimi vrstvami. Táto príprava je založená na samo organizujúcich silách.[7]

Pre prípravu exfoliovaných nanokompozitov so silikátovým plnivom by bolo treba nájsť postup, ktorý by fungoval v polymérnej matrici. Bohužiaľ, po preštudovaní značného množstva literatúry na tému generácia ílových častíc *in situ* nebol nájdený ani jeden odkaz alebo práca, ktorá by toto riešila. Táto metóda prípravy *in situ* silikátov je v súčasnosti ešte nevyriešenou otázkou v oblasti vývoja. Z toho dôvodu táto práca neobsahuje dokumenty, informácie o danej téme.

Pre názornosť, z dokumentov k tomuto problému boli nájdené iba práce, ktoré tvorili *in situ* častice z rôznych pôvodných surovín, no všetko sa týkalo vzniku nových štruktúr v medzi vrstevnom priestore montmorillonitu, napr.: Vznik nanočastíc síranu paladnatého *in situ* v smektitových íloch [8], Vznik nanočastíc oxidu lantanitého *in situ* v polyimidových filmov [9], Vznik *in situ* kovových klastrů v medzivrstvii MMT a jeho tepelné správanie [10], Koloidná syntéza monodisperzných nanočastíc Pd vo vrstevnatom silikátu. [11].

4 GEOPOLYMERY

V predchádzajúcej časti bolo uvedené, že príprava ílových nanočastíc in situ v polymernej matrici by mohla vychádzať z postupu prípravy geopolymérov, pretože by tiež išlo o postupné spájanie jednotlivých prvkov za rastu anorganickej doštičky s veľkým aspektálnym pomerom.

4.1 Príprava a vlastnosti geopolymérov

Termín geopolymér bol po prvýkrát použitý Davidovitsom k popísaniu skupiny minerálnych pojiv podobným umelo vytvoreným zeolitom. Štruktúra týchto látok sa skladá z polymetrického systému Si-O-Al, podobne sa nachádzajúce v zeolitoch. Na rozdiel od zeolitických látok sú geopolymery skoro amorfné látky. Presný charakter štruktúry geopolymérov nie je doteraz plno kvantifikovaný. Následkom toho môžu byť geopolymery použité ako amorfné ekvivalenty zeolitov, ktoré majú podobný pomer Al/Si ako zeolity, ale bez kryštalickej štruktúry. Tieto štruktúrne rozdiely poskytujú geopolymérom určité prednosti porovnávané s obvyklými cementovými pojivmi. [12,13]

4.1.1 Geopolymerizácia

Geopolymerizácia prebieha pri chemickej reakcii alumino-silikátov za vysoko alkalických podmienok. Táto reakcia je odlišná od procesov pri tuhnutí a tvrdnutí „klasických“ anorganických pojiv, ako je hydratácia či karbonatácia.

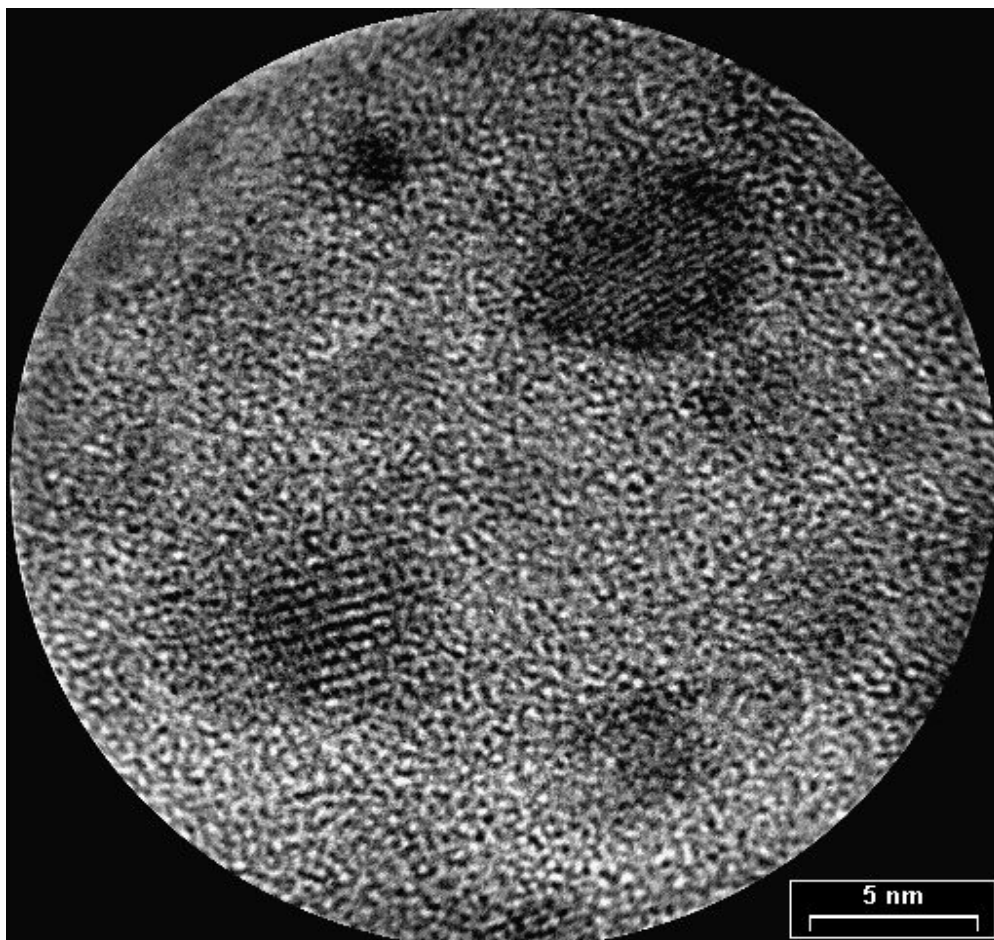
Vznik geopolymérnych materiálov sa dá zhrnúť do nasledujúcich troch krokov, ktoré sú v mnoha podobné s prípravou väčšiny zeolitov:

1. rozpúšťanie; zároveň vznikajú behom komplexného kroku hydroxidových iónov mobilné „prekurzory“,
2. čiastočná orientácia mobilných prekursorov rovnako dobré ako čiastočná vnútorná reštrukturalizácia alkalických polysilikátov.
3. reprecipitácia (prezrážanie), kedy celý systém sa spevňuje za vzniku anorganickej polymerickej štruktúry. [12, 13]

Ak by sa podarilo tento postup preniesť do oblasti polymérnych tavenín, bolo by to možné riešenie pre jednoduchšiu prípravu polymérnych nanokompozitov.

4.2 Nanokompozit polymér/íl

Nanokompozity (obr.8) Dalším aktuálním trendom v materiálovom výskume sú polymérne nanokompozity s ílovitými minerálmi. Ak už bolo povedané, kompozitný materiál je zložený z viacej zložiek, ktoré sa navzájom doplňujú a spoločne vytvárajú fyzikálne vlastnosti výsledného produktu. Nanokompozit je kompozit s časticami o manometrických rozmeroch. Polymérny nanokompozit s ílovitým minerálom je zložený z ílovitých častíc, ktoré sú interkalované v polymérnom reťazci obalené a stmelené polymérnou maticou. Interkalácia v týchto prípadoch dosahuje vysokého stupňa, a teda natoľko vzdáľuje silikátové vrstvy hostiteľskej štruktúry, že nejde hovoriť o pravidelnej vrstevnatej štruktúre, v ktorej sa striedajú organické vrstvy interkalantu so silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je zložený z úplne rozorientovaných silikátových vrstiev plávajúcich v polymérnej matici. Cieľom je dosiahnuť čo najlepších mechanických vlastností (pevnosti, tvrdosti, pružnosti a tepelnej stability). Perspektívne sú plastové konštrukčné materiály, ktoré budú mať vyššiu pevnosť, tvrdosť, tvarovú stálosť, väčšiu tepelnú stabilitu a menšiu horľavosť.[14]



Obr. č. 8 Snímok z vysoko rozlišovacieho transmisného elektrónového mikroskopu zobrazujúceho nanokompozit ZnFe_2O_4 v matrici SiO_2 . Nanočastice ZnFe_2O_4 sa zobrazujú tmavo, svetlé plochy sú matrice SiO_2 . Stredná veľkosť nanočastic je 5nm. Pruhy na dvoch najvýraznejších časticiach zobrazujú priamu mriežku kryštálu. [15]

Nanokompozitné materiály vrstevnatých silikátov a polymérnej matrice sú v posledných 10 rokoch objektom veľkého záujmu vedcov z hľadiska ich možných technologických aplikácií ako i pre čisto vedecké účely. V porovnaní s jednozložkovými polymérnymi materiálmi vykazujú polymérne nanokompozity už i s nízkym obsahom anorganického plniva výrazne zlepšenie mechanických vlastností jako sú pevnosť a tuhosť, a naopak, výrazne sa napr. znižuje priepustnosť polymérnej matrice pre plyny alebo kvapaliny, alebo ich horľavosť. Jednou z možných oblastí aplikácií, ktorá zostáva zatiaľ nedostatočne preskúmaná, je oblasť polymérnych materiálov používaných v medicíne.

Ďalšou zaujímavou oblasťou použitia polymérnych nanokompozitov je príprava biodegradovateľných polymérnych filmov. Biodegradovateľné polyestery poly(mliečna

kyselina) (PLLA) alebo poly(ϵ -kaprolakton) (PCL) a ich kopolymery sú komerčne používané v oblasti medicíny (nosiče liečiv, kostné implantáty) a sú intenzívne študované z hľadiska ich ďalších aplikácií. Vlastnosti ich silikátových nanokompozitov by mohli nájsť uplatnenie napr. v oblasti chirurgických a ortopedických implantátov z dôvodu možného ovplyvňovania mechanických vlastností i rýchlosti degradácie implantátov. Boli pripravené nanokompozity biodegradovateľných polyesterov s vrstevnatým silikátom montmorilonitom a boli študované vplyvy anorganického plniva na mechanické vlastnosti výsledných nanokompozitov.[14]

Pre všetky uvedené príklady použitia polymer/íl nanokompozitov by bolo treba najst' jednoduchý postup prípravy nanokompozitu s exfoliovanými lístkami ílu. Sľubnou možnosťou by bola príprava ílových častíc v matrici pomocou vzniku in situ, no, ako sa ukázalo, tento postup nebol' doposiaľ popísaný.

ZÁVER

Cieľom mojej práce bolo vyhľadať popis vzniku ílovitých kompozitných materiálov, ktorých stavebnými jednotkami sú nanočastice s definovanými vlastnosťami pripravené in situ v polymérnej matrici. Íly a ílovité materiály môžeme nájsť vo väčšine geologického cyklu. Väčšina ílovitých materiálov vznikla premenou silikátov alebo vulkanického skla vplyvom fyzikálnych a chemických procesov za prítomnosti vody. Hovoríme o vrstevnatých silikátoch teda mineráloch s vrstevnatou štruktúrou. V súčasnosti je najbežnejším ílom používaným v silikátovom polymérnom nanokompozite montmorillonit. Je to kryštalový 2:1 vrstvený ílovitý minerál, ktorého centrom je oxid hlinitý.

Modifikácia montmorillonitu je najdôležitejší proces pri príprave NC s vynikajúcimi vlastnosťami. Polymérne nanokompozity s ílovitými minerálmi sú zložené z ílovitých častíc, ktoré sú interkalované v polymérom reťazci obalené polymérnou matricou. Veľmi významné je použitie montmorillonitu ako plnivo do polymérnej matrice, pretože ovplyvňuje vlastnosti kompozitných materiálov. Vhodný je nielen kvôli dostupnosti, výhodnej cene, ale hlavne pre jeho doštičkovú štruktúru s veľkým aspektálnym pomerom.

Existuje veľa druhov polymerizácií pri príprave kompozitov. V účasnosti je, ale pozornosť kladená na ílovité plniva, ktoré sú zaradované medzi vrstevnaté materiály pútané Wan der Walsovými väzbami. V posledných rokoch sú nanokompozitné materiály vrstevnatých silikátov a polymérnej matrice objektom veľkého záujmu vedcov z hľadiska ich možných technologických aplikácií. V porovnaní s jednozložkovými polymérnymi materiálmi vykazujú polymérne nanokompozity už i s nízkym obsahom anorganického plniva výrazne zlepšenie mechanických vlastností ako sú pevnosť a tuhosť, a naopak, výrazne sa napr. znižuje priepustnosť polymérnej matrice pre plyny alebo kvapaliny, alebo ich horľavosť.

Pre všetky uvedené príklady zlepšenia vlastností nanokompozitov polymer/íl by bolo treba nájsť jednoduchý postup prípravy nanokompozitu, kde získame exfoliované lístky ílu. Sľubnou možnosťou by mohla byť príprava ílových častíc v polymérnej matrici pomocou vzniku týchto častíc in situ, no, ako sa ukázalo, tento postup nebol doposiaľ popísaný.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] *Nanokompozity- materiál vyvíjaný pre budúcnosť* [online]. [cit. 2006-4-12]
Dostupný z WWW: <<http://www.strojarstvo.sk/docwww/SK/242/cern04.pdf>>
- [2] *Nanomateriály* [online]. [cit. 2007-25-2]
Dostupný z WWW: < <http://www.nanoklastr.cz/nanotech.htm>>
- [3] *Íly v geologických procesoch* [online]. Vladimír Šucha, [cit. 2006-20-12]
Dostupný z WWW: <http://www.fns.uniba.sk/prifuk/casopisy/geol/2001mon/Kniha_Ily_A4.pdf>
- [4] Dubois P, Alexandre M; *Advanced engineering materials*, volume 8, Issue 3 (2006) 147-154
- [5] Qian XH, Liao MY, Zhang WQ; *Polymér International*, Volume 56, Issue 3 (2007) 399-408
- [6] *Štúdium kompozitov na báze montmorillonitu s biodegradovateľnou maticou* [online]. [cit. 2007-17-2].
Dostupný z WWW: < <http://www.imc.cas.cz/sympo/06polcs/lect.htm>>
- [7] Fortelný I., Sykora, Horák E. : *Aplikovaná makromolekulárna chémia (prednášky)*
- [8] Kiraly Z., Dekanz I., Mastalir A., et all; *Journal of catalysis*, Volume 161, Issue 1 (1996) 401-408
- [9] Espuche E., David L., Rochas C., et all; *Polymer*, Volume 46, Issue 17 (2005) 6657-6665
- [10] Ahmed OS, Dutta DK; *Hermochimica acta*, Volume 395, Issue 1-2 (2003) 209-216
- [11] Papp S., Szucs A., Dekany I; *Solid state ionics*, Volume 141 (2001) 169-176
- [12] *Fixace těžkých kovů v matici geopolymeru* [online]. [cit. 2007-12-3].
Dostupný z WWW: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2004texty/pdf/04_

inařikov%20a%20stavebne%20materialove%20inzenyrstvi/4_02_
Nove%20stavebni%20hmoty/Mihařikova_Martina.pdf>

[13] Davidovits, J., J. of Thermal Analysis, 37 (8), 1633-1656, 1991

[14]<http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460>

[15]<http://www.kompozity.info/index.php?pr=25&uid>

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

nm	nanometre
resp.	respektíve
1-D	jednodimenzionálne
2-D	dvojdimenzionálne
3-D	trojdimenzionálne
CNT's	Carbon Nanotubes (uhlíkové nanotrubičky)
µm	mikrometre
OH ⁻	hydroxidový anión
F ⁻	anión fluóru
O ²⁻	kyslíkatý anión
Å	amstrém
MMT	montmorillonit
OMMT	organický montmorillonit
NC	nanokompozit
spol.	spoločnosť
BR	polybutadienový kaučuk
IR	polyizoprénový kaučuk
SBR	styren–butadienový kaučuk
atď.	A tak ďalej
napr.	napríklad
hm.%	hmotnostné percentá
PS	polystyrén
EVA	kopolymer etylénu s vinylacetátom
PA	polyamid
PLLA	polymliečna kyselina
PCL	poly(ε- kaprolaktam)

ZOZNAM OBRÁZKOV

<i>Obrázok 1.</i> Metrická dĺžka nanomateriálov.	7
<i>Obrázok 2.</i> Štruktúra nanomateriálov – nanokompozitov.....	8
<i>Obrázok 3.</i> Kompozitný materiál spevňovaný nanotrubičkami.....	11
<i>Obrázok 4.</i> Schematické znázornenie možností využitia ílov a ílových minerálov.....	12
<i>Obrázok 5.</i> Geotektonické postavenie prostredí.....	13
<i>Obrázok 6.</i> Štruktúra montmorillonitu.....	21
<i>Obrázok 7.</i> Rôzne morfológie montmorillonitu v polymérnej matrici.....	23
<i>Obrázok 8.</i> Snímok z vysoko rozlišovacieho transmisného elektrónového mikroskopu zobrazujúceho nanokompozit.....	26