

Termální vlastnosti nanokompozitů na bázi polyolefinů

Thermal properties of
nanocomposites based on
polyolephine matrix

Miroslava Tomalová

Bakal. práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta ...

Chtěla bych poděkovat vedoucí bakalářské práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., za odborné vedení, ochotné poskytnutí cenných rad a připomínek, dále za soustavnou pozornost, kterou mi věnovala po celou dobu vypracovávání mé bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat rodině za podporu, trpělivost a finanční prostředky.

.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 07. 05. 2005

.....

podpis

Abstrakt

Podstatou této práce bylo zhodnotit současný stav ve výzkumu nanokompozitů na bázi polyolefinické matrice a jejich termálních vlastností. Práce se zabývá postupem přípravy nanokompozitů od modifikace montmorillonitu (hlavního minerálního plniva) až po hodnocení konečných termálních vlastností. Z termálních vlastností je práce nejvíce zaměřena na retardéry hoření a s nimi spojenou redukci hořlavosti a to z důvodu důležitosti při konečných aplikacích nanokompozitů.

Abstract

The aim of this work was to evaluate the actual situation in the research of nanocomposites based on polyolephine matrix and their thermal properties. This work deals with a process of the nanocomposite preparation. It starts with the montmorillonite modification and continues with the evaluation of reached thermal properties. The work focuses on the flame retardants and the reduction of the flammability.

OBSAH

ÚVOD	6
1 NANOKOMPOZITY	9
1.1 STRUKTURA NANOKOMPOZITŮ	9
1.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	11
1.3 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	12
2 POLYOLEFÍNY	14
2.1 POLYETHYLEN.....	14
2.1.1 <i>Vlastnosti a struktura polyethylenu</i>	14
2.1.2 <i>Výroba polyethylenu</i>	15
2.1.3 <i>Zpracování polyethylenu</i>	18
2.2 KOPOLYMERY ETHYLENU	19
2.3 POLYPROPYLEN.....	19
2.3.1 <i>Výroba polypropylenu</i>	20
2.3.2 <i>Izotaktický polypropylen</i>	22
2.3.3 <i>Aplikace izotaktického polypropylenu</i>	23
2.4 POLY-1-BUTEN	23
3 PLNIVA	24
4 JÍLOVÉ MINERÁLY	26
4.1 STRUKTURA A KLASIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	26
4.2 MONTMORILLONIT	29
4.3 MODIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ.....	29
4.3.1 <i>Organofilizace</i>	30
5 KOMPOUNDACE	31
6 TERMÁLNÍ VLASTNOSTI	33
6.1 TERMÁLNÍ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	36
6.1.1 <i>Tepelný koeficient roztažnosti</i>	36
6.1.2 <i>Tepelná stabilita</i>	37
6.1.3 <i>Redukce hořlavosti</i>	38
6.1.4 <i>Tepelná vodivost</i>	41
6.1.5 <i>Teplota tepelné deformace</i>	41
6.1.6 <i>Další termální vlastnosti</i>	42
7 CHARAKTERIZAČNÍ METODY.....	44
7.1 RENTGENOGRAFIE	44
7.1.1 <i>Princip rentgenové difrakce</i>	44
7.2 MIKROSKOPIE.....	45
7.2.1 <i>Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)</i>	46
7.2.2 <i>Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)</i>	47
7.2.3 <i>Mikroskopie atomárních sil (AFM)</i>	47
7.3 OSTATNÍ METODY CHARAKTERIZUJÍCÍ TERMÁLNÍ VLASTNOSTI	48
ZÁVĚR	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
SEZNAM TABULEK.....	54
SEZNAM OBRÁZKŮ	55
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56

ÚVOD

Polymerní kompozity jsou systémy s polymerní matricí obsahující nepolymerní složku. Dávají nám možnost dosáhnout některých vlastností lepších než u homopolymerů, kopolymerů nebo polymerních směsí (modul, tepelná odolnost, nehořlavost). O jejich vlastnostech rozhodují vlastnosti složek, prostorové uspořádání plniva (dispergace) a struktura a vlastnosti hraničních fází (1).

Nanokompozity jsou nová třída kompozitů, kde polymery jsou plněné částicemi, které mají aspoň jeden rozměr v nanooblasti. Rozlišujeme tři typy nanokompozitů, podle toho kolik rozměrů disperzních částic je v této oblasti.

Pokud tři rozměry částic jsou v nanooblasti, jedná se o izodimenzionální částice, jako jsou sférické nanočástice SiO_2 . Do tohoto typu nanočástic zahrnujeme i polovodičové nanoklastry a jiné.

Pokud jsou dvě dimenze v nanorozměrech a třetí je delší ohebná podélná struktura, hovoříme o nanotrubicích anebo whiskerech. Jsou ve velké míře studované jako zpevňující nanoplňiva, která poskytují materiály s výjimečnými vlastnostmi.

Třetí typ nanokompozitů je charakterizován jen jednou dimenzí v rozsahu nanometrů. V tomto případě je plnivo přítomné ve formě destiček od jednoho nanometru až k několika stovkám až tisícům nanometrů délky. Tato třída nanokompozitů se může chápat pod názvem polymerní nanokompozity s vrstevnatým plnivem. Tyto materiály jsou většinou získané interkalací (vsunutím) polymeru do prostoru mezivrstev hostitelských jíílů. K dispozici je široká škála syntetických i přírodních plniv, které jsou vhodné pro interkalaci za specifických podmínek. Nanokompozity získané dispergací nanočástic prokazují výrazné zlepšení mechanických, termálních a fyzikálně-chemických vlastností, zároveň se zachováním optických vlastností, v porovnání s čistým polymerem nebo

s konvenčními kompozity. Modifikace vede např. k zvýšení modulu, pevnosti a tepelné rezistence, ale i k snížení propustnosti plynů a hořlavosti (2).

Nanokompozity jsou perspektivní jako plastové konstrukční materiály, které oproti klasicky plněným plastům vykazují vyšší pevnost, tvrdost a tvarovou stálost. Toto zlepšení mechanických vlastností způsobilo významný zájem o nanokompozitní materiály převážně pro automobilové a průmyslové aplikace. Nanokompozity se uplatňují také ve stavebnictví, zemědělství a obalovém průmyslu (3, 4).

Mezi tepelné vlastnosti se řadí především materiálové tepelné konstanty jako je měrné teplo, teplotní a tepelná vodivost a lineární nebo objemová roztažnost.

Vliv teploty se zvláště u polymerních látek projevuje také strukturními změnami, kdy se mění základní mechanické a deformační vlastnosti jako je tuhost, elasticita, houževnatost, pevnost, tažnost, tvrdost, trvalá deformace, nebo se mění optické či elektrické vlastnosti. Tuto odolnost vůči nízkým nebo vysokým teplotám nelze jednoznačně definovat a posuzuje se z různých hledisek určitými smluvními metodami (5).

Obecně hořlavost polymerů velmi omezuje možnosti jejich aplikace, resp. zvyšuje riziko požáru, jsou-li tyto materiály použity nevhodně. Pojem hořlavost je obecný a zahrnuje celou řadu vlastností, které vystihují chování materiálů při tepelném namáhání a hoření. Jsou to především: vznětlivost, zapalitelnost, rychlost šíření plamene, vývoj tepla, hustota dýmu, toxicita zplodin. K dosažení těchto příznivějších vlastností se polymery modifikují přísadami sloučenin, které omezují možnost vzniku hoření nebo je zpomalují, případně zcela znemožňují. Tyto látky se nazývají retardéry hoření. Na světovém trhu existují komerční typy polymerů, které jsou charakteristické tím, že zapáleny plamenem zhasnou po jeho oddálení. Jsou obvykle deklarovány jako samozhášivé nebo obecně omezeně hořlavé (6).

Tepelné vlastnosti mají velký význam pro technickou praxi použití polymerů v konkrétních aplikacích. Studium tepelných vlastností je důležité nejen z technického

hlediska. Sledováním tepelných vlastností v závislosti na teplotě, ale i na molekulové hmotnosti, způsobu zpracování, koncentrací přísad a jiných charakteristik, získáváme cenné údaje o struktuře a hlavně fyzikálních a fázových stavech polymerů (7).

1 NANOKOMPOZITY

1.1 Struktura nanokompozitů

Struktura nanokompozitů závisí na povaze použitých komponentů (vrstevnaté křemičitany, organické kationy a polymerní matrice) a na postupu přípravy (8).

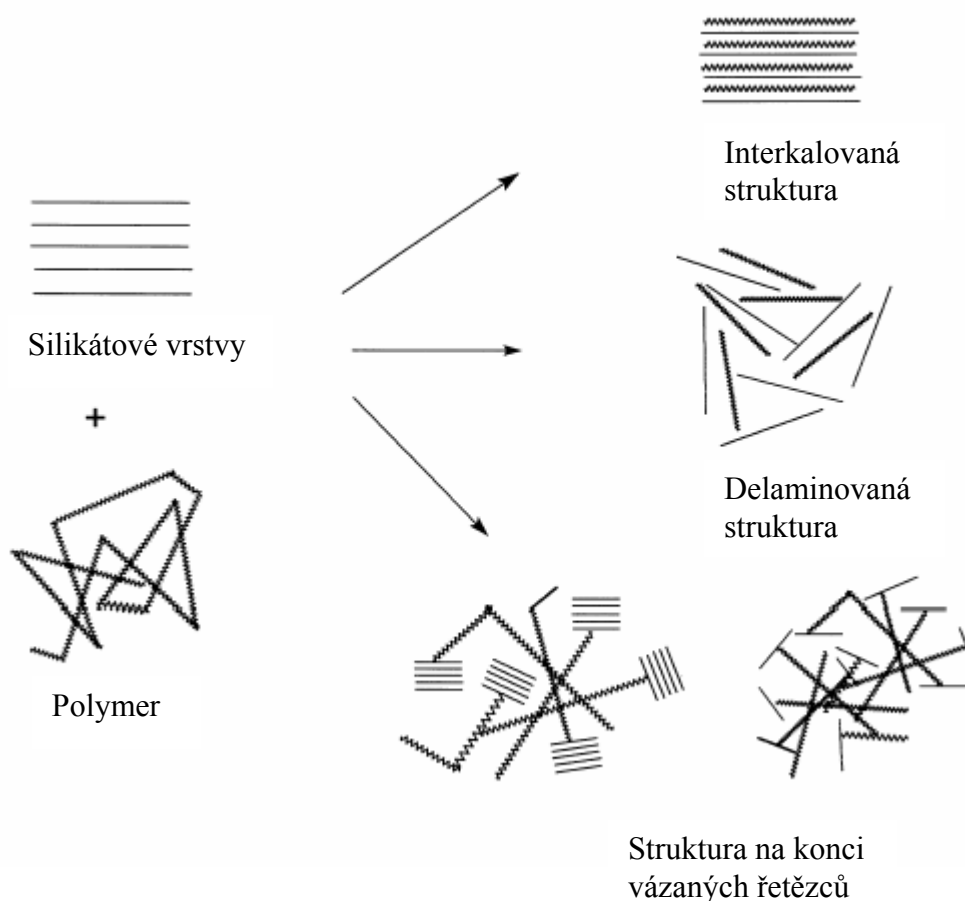
Existují tři strukturálně různé typy nanokompozitů a jsou schematicky ukázané na obrázku 1 (9):

- Interkalované struktury – jednotlivé monomery a polymery jsou vrstvené mezi silikátovými vrstvami.
- Delaminované nebo exfoliované – silikát je exfoliován tak, abychom dosáhli strukturu jednotlivých destiček jílu plovoucích v polymerní matrici. Exfoliovaná struktura může být uspořádaná tak, že silikátové vrstvy jsou více či méně v jednom směru, nebo neuspořádaná, kde jsou náhodně rozptýleny.
- Struktura na konci vázaných řetězců – celý silikát nebo jednotlivá vrstva silikátu je spojena s koncem polymerního řetězce.

Ve většině materiálů jsou zkombinované dvě nebo více z těchto struktur, a jedna struktura je dominantní.

Interkalované struktury jsou ty, ve kterých je jednotlivý protažený polymerní řetězec interkalovaný mezi silikátové hostitelské vrstvy vyúsťující v dobře uspořádané multivrstvy s fixovanými rozestupy mezivrství. Delaminované nebo exfoliované struktury jsou vytvořené, když jednotlivé silikátové vrstvy nejsou dlouho blízko tomu, aby vzájemně reagovaly se sousedními kationy z galerií vrstev. Silikátové nanovrstvy jsou jednotlivě rozptýlené v polymerní matrici s průměrnou vzdáleností mezi oddělenými vrstvami (20-200 nm), které závisí na jílovém plnění. Separace mezi nanovrstvami může být uspořádaná nebo neuspořádaná. Exfoliované nanokompozity vykazují větší homogenity než interkalované nanokompozity, a proto exfoliované struktury vykazují vlastnosti, které jsou lepší než vlastnosti interkalované struktury. Mohou vzniknout dva typy struktury na konci vázaných řetězců, jeden tak, že konec polymeru je spojen s vnějšími silikátovými vrstvami a druhý typ vznikne tak, že konec polymeru je spojen s exfoliovanou vrstvou silikátu. Druhý

typ je podobný jako delaminovaná struktura s polymerem obklopujícím exfoliované vrstvy silikátu (9).



Obr. 1. Schéma struktur polymer-vrstvených silikátových nanokompozitů (9)

Na charakterizaci těchto struktur se používají dvě doplňkové techniky. První XRD (rentgenová analýza) se používá na charakterizaci interkalované struktury a na stanovení vzdáleností mezivrstev. Interkalací polymerních řetězců se zvyšuje vzdálenost mezivrstev v porovnání se vzdáleností použité organické sloučeniny. Druhá TEM (transmisní elektronová mikroskopie) se používá na charakterizaci morfologie nanokompozitů (8).

1.2 Příprava nanokompozitů

Pro přípravu polymerních nanokompozitů se používají vrstvené materiály příbuzné jílu, nejčastěji montmorillonit. Částice montmorillonitu mají tvar vloček menších jak dva mikrometry a skládají se z vrstev o šířce velmi blízké jednomu nanometru. Díky svojí chemické struktuře je montmorillonit hydrofilní a ve vodních roztocích lehce botná. Pro dosažení dobré adheze s nepolárními polymery je však třeba tento minerál chemicky modifikovat. Polymerní vrstevnaté křemičitanové nanokompozity mohou být připraveny následujícími čtyřmi způsoby:

- a) **Exfoliace – adsorpce:** vrstvený silikát je exfoliovaný (rozvrstvený) do jednoduchých vrstev za použití rozpouštědla. Tyto vrstevnaté silikáty mají slabé mezivrstvé síly a proto se lehce dispergují ve vybraném rozpouštědle. Polymer se potom adsorbuje do rozvrstvených destiček a po odstranění rozpouštědla (odpaření, srážení) dojde k opětovnému složení vrstev sendvičového polymeru a v nejlepším případě k uspořádání vícevrstvé (interkalované) struktury. Tímto způsobem se připravují též nanokompozity získané přímo emulzní polymerací, při kterých vrstvené silikáty jsou dispergované ve vodní fázi (8).
- b) **“In situ“ interkalární polymerace:** v této technice je vrstvený silikát nabotán kapalným předpolymerem, nebo roztokem monomeru, aby polymer vznikal přímo mezi interkalovanými plochami. Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difusí iniciátoru nebo fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny před botnáním monomerem. Tento způsob přípravy může být použit pro polyamidy a reaktoplasty (epoxidy) (1, 8).
- c) **Interkalace v tavenině:** při interkalaci v tavenině se vrstevnatý silikát smíchá s roztavenou polymerní matricí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Ochota polymerů k interkalaci je výsledkem entropických a entalpických faktorů. Parametry systému ovlivňují jak schopnost rovnovážné interkalace, tak její kinetiku. Tato technika si nevyžaduje rozpouštědlo (1, 8).
- d) **Templátová (matricová) syntéza:** tento způsob syntézy se používá v širokém rozsahu při přípravě dvojvrstevných nanokompozitů založených na hydroxylovém základě, ale už méně se využívá na přípravu vrstevnatých silikátů. V této technice

vrstevnaté silikátové nanokompozity vznikají *in situ* hydrotermální krystalizací jílových vrstev ve vodném roztoku obsahujícím polymerní gel. Polymer často působí jako matrice pro vznik vrstev, podporuje nukleaci a růst anorganických hostitelských jílu. Polymer zůstává zachycený uvnitř vrstvy po dobu jejich růstu. Vzdálenost mezivrstev lineárně závisí na hmotnostních procentech vmezeření polymeru. Zdá se, že vmezeření polymeru do vnitřku rostoucích vrstev je limitovaný přesnou rovnováhou mezi zápornými náboji jílových vrstev a kationy, které nesou polymerní řetězce. Vrstevnaté silikátové nanokompozity získané matricovou syntézou nemůžou konkurovat přírodním vrstevnatým silikátům z kinetického hlediska jejich tvorby a jejich průměrná délka je limitována, dosahuje přibližně jednu třetinu z přírodních vrstevnatých silikátů (2).

1.3 Vlastnosti nanokompozitů

První společnost, která komercializovala nanokompozity byla Toyota. Výzkumný tým Toyota jako první upozoroval, že exfoliace vrstvených silikátů v nylonu 6 velmi zlepšila tepelné, mechanické a bariérové vlastnosti polymeru. Tento kompozit Toyota nyní používá pro výrobu automobilových dílů ve své automobilce. Po tomto úspěchu nanokompozitní technologie byla rozšířena o další polymery – polypropylen, polystyren, polyimid, epoxidová pryskyřice a nenasycené polyesterové pryskyřice, které ukázaly podobné výsledky (9).

Vlastnosti nanokompozitních materiálů nezávisí jen na vlastnostech jejich jednotlivých částí, ale také na jejich morfologii a mezifázových charakteristikách. Prakticky všechny typy a třídy nanokompozitních materiálů po nízkém plnění směřují k novým a zlepšeným vlastnostem ve srovnání s konvenčními kompozity. Anorganickou součástí nanokompozity mohou být trojrozměrné struktury systémů jako jsou zeolity, dvojrozměrné vrstvené materiály jako jsou jíly, oxidy kovů, chalkogenit aj. a dokonce i jednorozměrné materiály. Anorganické vrstvené materiály existují v ohromných variantách. Nabízejí dobře definovaný uspořádaný intralamelární prostor, který je potenciálně přístupný cizím druhům. Tato schopnost jim umožňuje, aby fungovaly jako matrice nebo jako host pro polymery za získání zajímavých nanokompozitních materiálů.

Vrstvené silikáty mají tloušťku základní destičky kolem 1 nm. Mezi destičkami se nachází mezivrstva, tzv. galerie. Destičky jsou drženy molekulárními silami.

Nanokompozity složené z polymeru a vrstveného křemičitanu (modifikovaného i nemodifikovaného) často vykazují pozoruhodné zlepšení mechanických i materiálních vlastností a to i v nanokompozitech obsahující velmi málo plniva (≤ 5 hmotn.% vrstveného křemičitanu). Mezi tyto vlastnosti patří:

- moduly (tahové, Youngův modul pružnosti a ohybové moduly)
- zvýšení pevnosti materiálu
- odolnost proti ohni
- snížila se plynová propustnost a zápalnost
- zvýšila se schopnost rozkladu polymeru

Ve srovnání s konvenčními plnivy je hlavní příčinou zlepšení těchto vlastností nanokompozitů silnější meziflošná interakce mezi maticí a vrstveným křemičitanem. Díky malé tloušťce a koncentraci nanoplniva se nesnižuje čírost matrice, což je další výhodou nanokompozitů. Interkalované nanokompozity v porovnání s exfoliovaným jsou více mísitelné díky spojení poměru polymer/vrstva a jsou zajímavé kvůli jejich elektrickým vlastnostem. Na druhé straně jsou exfoliované nanokompozity zajímavější pro jejich nadřazené mechanické vlastnosti. Vlastnosti nanokompozitů jsou nadřazené vlastnostem konvenčních kompozitů a mohou být používány jednodušším a levnějším způsobem.

V současné době se rozšiřuje výzkum i na nepolární polymery. Zvláště polypropylen se svou mimořádnou přizpůsobivostí v rámci jeho vlastností, aplikací a recyklace stojí v popředí zájmu vědců. Nezanedbatelná je také jeho nízká cena, nízká hmotnost a deformační teplota nad 100°C. Např. polyolefinové nanokompozity vykazují podobné mechanické vlastnosti jako vysoce plněné systémy, ale s výhodou nízké hustoty (1, 5, 10, 11, 12).

2 POLYOLEFÍNY

Polyolefiny reprezentují důležitou třídu polymerů, která se zkoumá v oblasti nanokompozitů prostřednictvím ne jenom in-situ interkalovaného polymeračního procesu. (2).

I když je známo velké množství 1-alkenů (α -olefinů) a polymerů z nich, technický a komerční význam nabyly pouze polyethyleny, isotaktický polypropylen, polyisobutylén a butylkaučuk, ethylen-propylenový kaučuk, polybuten -1, poly-4-methyl-1-penten (13).

2.1 Polyethylen

Historie polyethylenu (PE) začíná asi v roce 1935. Vývoj probíhal ve Velké Británii; v USA a Německu se začal vyrábět až za druhé světové války. Do roku 1953 byl znám jedině způsob přípravy PE za vysokých tlaků. V r.1953 bylo k jeho výrobě použito katalyzátorů podle prof. Zieglera, které umožňují práci za norm. tlaků. Brzy na to, v r.1954 ohlásila fa Philips Petroleum Co, přípravu PE za mírně zvýšeného tlaku na tuhých katalyzátorech. Všechny tři typy se odlišují svými vlastnostmi (14).

2.1.1 Vlastnosti a struktura polyethylenu

Po chemické stránce se PE podobá parafínu. Hlavní složkou je řetězec složený z CH_2 skupin. Mohou být přítomny také skupiny CH_3 , nenasycené vazby i kyslík. Počet dvojných vazeb bývá 0,3-1 na jednu molekulu. Nenasycené vazby mohou být typu $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ nebo $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}$. Kyslík v řetězci je nejčastěji v ketonických nebo aldehydických, ale i hydroxylových skupinách.

Řetězce nebývají vždy lineární, ale i rozvětvené a do jisté míry i síťované. To značně spolu s mol. hmotou ovlivňuje výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti PE. Struktura záleží na způsobu přípravy.

Zhruba lze rozdělit PE na typ:

- měkký, rozvětvený, připravený vysokotlakým způsobem
- tvrdý, lineární, připravený hlavně nízkotlakým způsobem za použití Zieglerových katalyzátorů

PE připravený při středním tlaku leží svou strukturou a vlastnostmi mezi oběma typy, blíže nízkotlakému. Působením např. gama-zářením můžeme mezi řetězce PE vytvořit chemické vazby a získat tak zesíťovaný PE. Obsah krystalického podílu je tím větší a také krystality jsou tím větší, čím je řetězec lineárnější a má méně nepravidelností.

Vlastnosti PE jako u každého krystalického termoplastu závisí na teplotě. Při nízkých teplotách pod -120°C je PE tvrdý a velmi křehký. Poruší se i působením nejmenších napětí. Zvyšováním teploty nabývá ohybnosti a pružnosti, až při teplotách okolo 110°C se roztápí na viskózní kapalinu, přičemž krystality se rozruší dřív, asi při 60°C , proto je možné PE trvale používat do 100°C . Vlastnosti PE závisí i na rychlosti ochlazování při jeho zpracování z tavenin, protože rychlost ochlazování přímo ovlivňuje velikost a počet krystalitů. Vlastnosti PE je možno měnit přidáním jiných polymerů, změkčovadel, antioxidantů, barviv a dalších přísad. Například hořlavost je možné snížit chlorací PE, přičemž s obsahem chloru klesá i obsah krystalitů. Chemická odolnost PE proti běžným chemikáliím je dobrá. Voda PE nenarušuje, avšak oxidační látky PE rozrušují. PE se rozpouští až při 80°C ve vysoce chlorovaných derivátech etylénu, ale v méně polárních rozpouštědlech i za zvýšené teploty jen botná. Mechanické vlastnosti řadí PE mezi ohebné plasty a orientací lze dosáhnout vysoké anisotropie mechanických vlastností. Pevnost a tažnost závisí na teplotě, ale dají se měnit pomocí příměsí. Dále má PE sklon ke studenému toku (creepu), tzn. že při trvalém namáhání se může deformovat v závislosti na čase a teplotě. Tepelná roztažnost PE je značně velká (13,14,15).

2.1.2 Výroba polyethylenu

Monomer je ethylen (eten) C_2H_4 , bezbarvý, nasládlý plyn, mírně narkotického účinku. Zkapalněný vře při norm. tlaku $-103,7^{\circ}\text{C}$, krit.tepl, $9,9^{\circ}\text{C}$ a tlak 50,5 atm. Je značně reaktivní a zapálen na vzduchu tvoří třaskavou směs v rozmezí 2,75 a 28,6% obj. ethylenu. Získává se z ropy, zemního plynu a uhlí. Samotný v ropě, zemním plynu ani uhlí se nevyskytuje, vzniká jako vedlejší reakční zplodina při tepelném zpracování těchto surovin.

PE se získává těmito druhy polymerací:

- polymerace za vysokého tlaku
- nízkotlaká polymerace
- středotlaká polymerace
- nízkotlaká polymerace za přítomnosti metallocenových katalyzátorů

a) Polymerace za vysokého tlaku

Pracuje se za tlaku 1000-2000 atm. v přítomnosti malého množství kyslíku jako iniciátoru, při teplotě 150 – 400 °C. Reakce probíhá radikálovým mechanismem. Postup bývá různě modifikován, zejména volbou iniciátoru a způsobu polymerace, takže jej můžeme rozdělit na 4 způsoby: polymerace v plynné fázi, polymerace v suspenzi, polymerace v emulzi a polymerace v roztoku. Nejpoužívanější je polymerace v plynné fázi. Při vysokotlaké polymeraci etylénu dochází k tvorbě dlouhých a krátkých větví (13, 14, 15).

b) Nízkotlaká polymerace

Tento způsob polymerace je spjat s objevem Zieglerových Iniciátorů. Tyto vysoce účinné iniciátory umožňují rychlou polymeraci ethylenu při atmosférickém nebo mírně zvýšeném tlaku (0,1-2 MPa) a mírných teplotách (60-120°C) ve vysokomolekulární v podstatě lineární polymer (13).

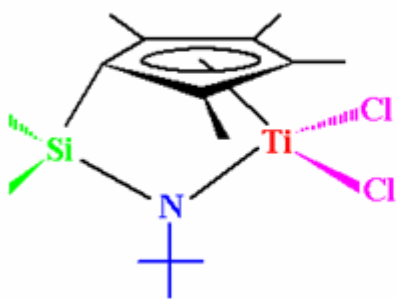
c) Středotlaká polymerace

Téměř současně s objevem beztlakové polymerace byly uveřejněny nové způsoby výroby PE za velmi mírných podmínek, tlaku do 70 atm. a teploty do 300°C v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla, za použití nových katalyzátorů. Tyto katalyzátory mají proti Zieglerovým katalyzátorům hlavní výhodu ve snadné přípravě a regenerovatelnosti. Polymerace se dá provádět šaržově nebo kontinuálně. Volbou polymerační teploty, která je závislá na použitém katalyzátoru a volbou koncentrace monomeru lze ovlivnit rychlost a molekulová hmotnost polymeru (15).

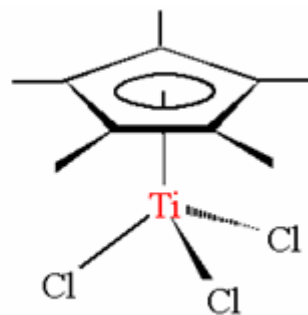
d) Nízkotlaká polymerace za přítomnosti metallocenových katalyzátorů

Katalyzátory metallocenového typu umožňují za přítomnosti kokatalyzátoru polymeraci i kopolymeraci ethylenu a vyšších α -olefinů. Společnou vlastností a zároveň

neocenitelnou předností katalyzátorů na bázi metalocenů je skutečnost, že lze jejich katalytické vlastnosti velice jemně ovlivňovat pomocí substituentů na cyklopentadienylovém kruhu. Cílené zásahy do struktury katalyzátoru se poté promítanou do vlastností vznikajícího polymeru, jakými jsou molekulová hmotnost, stupeň takticity molekuly, obsah komonomeru atd. Možnost kontroly těchto parametrů na úrovni molekuly katalyzátoru umožňuje připravovat polymery požadovaných fyzikálně-chemických vlastností. Metalocenové katalyzátory při polymeraci olefinů ovlivňují také i samotný proces (např. vysoká polymerační teplota dovolující rychlejší výrobu). Polymerace poskytuje produkty s velmi přesně definovanou strukturou a tedy i vlastnostmi, jak bylo již výše uvedeno. Např. metalocenové polymery mají v porovnání s nemetalocenovými typy mírně lepší tokové vlastnosti, čehož se využívá při recyklaci. Polymery také obsahují méně nízkomolekulárního podílu, což má příznivý dopad na užitnou hodnotu takto vyrobených výrobků, např. potravinářských fólií. Jako příklad jsou na následujících obrázcích znázorněny struktury CGC katalyzátoru (ansa- cyklopentadienylamido sloučeniny kovu ze 4. skupiny přechodové řady prvků) (16, 17, 18).



CGC katalyzátor

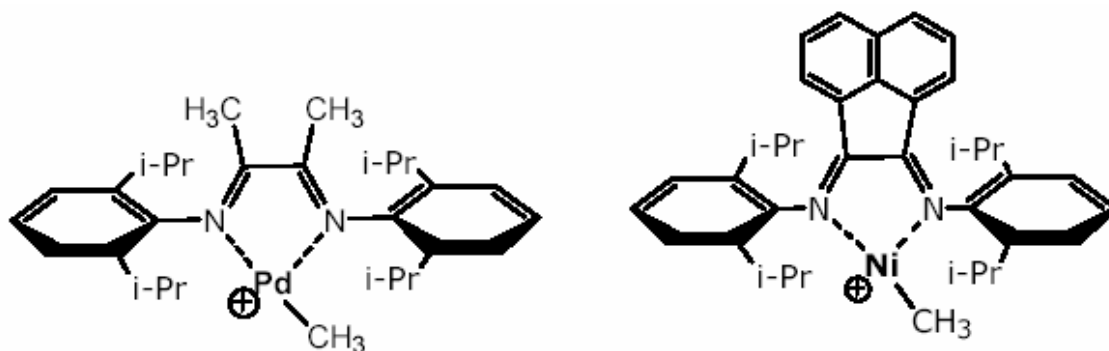


mono-Cp komplex

Obr. 2. Struktury CGC katalyzátoru (16)

V roce 1998 Brookhart a Gibson objevili katalyzátory s bis(imino)pyridylovou strukturou ligandového pole a se železem a kobaltem jako centrálními kovy. Tyto dvě skupiny katalytických systémů formují novou skupinu nemetalocenových katalyzátorů pro polymerace alkenů. Polymerační aktivity těchto katalyzátorů jsou plně srovnatelné s vysoce aktivními metaloceny. Vedle toho jsou komplexy pozdně přechodových kovů méně

oxofilní, což je předurčuje pro kopolymerace nepolárních alkenů s polárním monomery a umožňuje v případě paladnatých katalyzátorů dokonce polymerace ve vodném prostředí. Na obr. 3 jsou znázorněny diiminové katalyzátory živé polymerace ethylenu a vyšších alkenů (18).



Obr. 3. Diiminové katalyzátory živé polymerace ethylenu a vyšších alkenů (18)

2.1.3 Zpracování polyethylenu

PE lze zpracovávat téměř všemi běžnými technologiemi. Převážná část produkce rozvětveného polyethylenu je zpracována na folie (od těžkých izolačních a technických obalovin přes pigmentové sáčky na mléko až po tenké transparentní folie). Vícevrstvé sáčky laminované polyethylenem se používají k balení různých výrobků, které mají být chráněny před vlhkostí. Z hliníkových fólií laminovaných polyethylenem se vyrábějí obaly na fotografické materiály, léčiva aj. Lineární polyethylen se zpracovává hlavně vstřikováním, vyrábí se z něj velké duté předměty, trubky a folie. Mezi významné aplikace patří velké zásobníky na odpadky, palety a velké vyfukované produkty. V oblasti folií se lineární polyethylen prosazuje pro výrobu tašek, neboť umožňuje snížit tloušťku fólie, a tím uspořit materiál. Přírodní zabarvení PE není zvlášť atraktivní a pro spotřební účely je většinou nutné je zbarvovat. Používá se anorganických i organických barviv. Podmínkou však je, aby barviva nevystupovala ven, vydržela podmínky zpracování a byla na světle dostatečně stálá. Tepelný stabilizátor nesmí být prchavý a vyluhovat se s vodou a nesmí být jedovatý. Světelnými stabilizátory mohou být některé pigmenty a látky absorbující

ultrafialové paprsky. Nejvíce vyhovují saze, které absorbují všechno záření a přidává se jich okolo 2 %. Přídavkem plniv k PE se zpravidla sleduje zvětšení váhy a zlepšení výrobku. Speciální přísady se k PE přidávají pro docílení zvláštních vlastností, např. odstranění statické elektřiny nebo zmenšení hořlavosti (15, 19).

2.2 Kopolymery ethylenu

Významné jsou kopolymery ethylenu s vinylacetátem, označované jako kopolymery EVA. Vyrábí se radikálovou blokovou nebo roztokovou kopolymerací při teplotě 180-250°C a tlaku 140 MPa. Množství komonomeru je volitelné podle požadovaných vlastností. S rostoucím obsahem vinylacetátu roste měkkost a ohebnost produktů. Kopolymery EVA se používají např. pro stavební těsnění, hadice, obalové materiály aj.

Kopolymer ethylenu s kyselinou akrylovou nebo metakrylovou se vyrábí radikálovou, vysokotlakou polymerací. Tyto kopolymery se hodí pro přípravu vrstevnatých materiálů. Jsou houževnaté, průhledné a dobře zpracovatelné a proto se často používají jako obalové materiály.

Dalším kopolymerem jsou ethylen propylenové elastomery (EPM, EPDM), které se připravují roztokovou polymerací se Ziegler-Nattovy katalyzátory. Komonomerem je buď propylen (vzniká EPM) nebo propylen spolu s 3-5% diénu (vzniká EPDM). Používají se pro výrobu pryže odolné povětrnosti a pro modifikaci polyolefinů (14, 20).

2.3 Polypropylen

Polypropylen je neobyčejně zajímavý materiál jak z průmyslového, tak z vědeckého hlediska. První polymer propylenu připravil Berthelot už v roce 1969 reakcí propylenu s koncentrovanou kyselinou sírovou, ale vznikla lepkavá sraženina, která tehdy nenašla žádné uplatnění. Moderní historie propylenu proto začíná až v roce 1952 využitím organokovových katalyzátorů na bázi titanu a hliníku. Původně je vyvinul německý chemik Karl Zieger pro nízkotlakou polymeraci ethylenu. O rok později je pak Ital Giulio

Natta úspěšně použil k syntéze izotaktického polypropylenu. Polypropylen se tak stal vůbec prvním syntetickým stereoregulárním polymerem.

U polypropylenu, snad ještě více než u ostatních semikrystalických polymerů, lze sledovat strukturu na několika úrovních, počínaje atomárním měřítkem, přes molekulární uspořádání, které zahrnuje krystality a sférolity, až k fázové struktuře směsí a kompozitů.

Široké možnosti použití spolu s příznivým poměrem mezi užitnými vlastnostmi a cenou způsobily prudký průmyslový rozvoj polypropylenu už na počátku šedesátých let. Současně s výrobou se rozvíjel intenzivní průmyslový výzkum. Jeho výsledkem bylo nejen lepší ovládnutí technologických procesů, ale také další modifikace polypropylenu. Ty mu otevíraly nové možnosti aplikace (21).

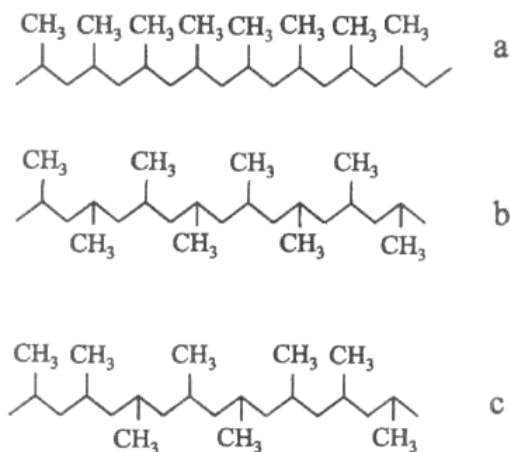
2.3.1 Výroba polypropylenu

Klasický postup polymerace polypropylenu je založen na Zieglerových-Nattových katalyzátorech tvořených nejčastěji komplexem TiCl_3 s diethylaluminiumchloridem nebo triethylalumiinem. Jde o heterogenní katalyzátory, tedy tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí. V tomto případě mohou vznikat molekuly polymeru s různou takticitou. Produkt tak obsahuje vedle izotaktického vždy určitý ataktický podíl a dále podíly, v nichž jsou tyto extrémní případy kombinovány. Jejich vzájemný poměr je ovlivněn použitým katalyzátorem, rozpouštědlem a také podmínkami polymerace. Přítomnost ataktického podílu je nežádoucí, protože zhoršuje mechanické vlastnosti a je i Achillovou patou materiálu vzhledem k fotooxidační degradaci. V praxi je důležité, aby podíl izotaktické složky byl alespoň 95%, v případě vláken nejméně 95 až 97% (21).

Polypropylen má hlavní řetězec tvořen uhlíkovými atomy a na každém druhém je vázána methylová skupina. Existují tři možnosti uspořádání methylových skupin podél hlavního řetězce a podle toho rozlišuje tři stereoizomery polypropylenu (obr. 4)

1. Izotaktický polypropylen: methylové skupiny jsou pravidelně uspořádané na jedné straně řetězce
2. Syndiotaktický polypropylen: methylové skupiny se pravidelně střídají na obou dvou stranách řetězce

3. Ataktický polypropylen: methylové skupiny jsou uspořádané podél řetězce náhodně (15)



Obr. 4. Stereoizomery polypropylenu: a-izotaktický, b-syndiotaktický, c-ataktický (21)

Tři základní typy polypropylenu rozlišené podle molekulární architektury, totiž izotaktický, syndiotaktický a ataktický, mají sice stejné chemické složení, ale ve skutečnosti se jedná o tři zcela odlišné materiály. To je zřejmé z tabulky (21).

Tab. 1. Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota [kg.m ⁻³]	920 - 940	890-910	850 - 900
Teplota tání [°C]	165	135	-
Mez kluzu	vysoká	střední	velmi nízká
Rozpustnost v uhlovodících při 20°C	žádná	střední	vysoká

Z praktického hlediska má v současné době rozhodující význam izotaktický polypropylen.

2.3.2 Izotaktický polypropylen

Díky krystalické fázi je izotaktický polypropylen pevný, tuhý a poměrně tvrdý materiál s uspokojivou houževnatostí, pokud teplota neklesne pod teplotu skelného přechodu amorfního podílu. Jeho základní fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2. Za normální teploty je izotaktický polypropylen nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech, teprve při teplotě 90°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Minerální a rostlinné oleje jsou jím absorbovány jen nepatrně a jeho vlastnosti se tím nemění.

Teplota tání se dle krystalinity a dokonalosti krystalické struktury pohybuje kolem 170-180°C, teplota skelného přechodu se pohybuje kolem -10 až -20°C. Tyto poměrně vysoké hodnoty souvisí s poměrně vysokou uspořádaností isotaktických řetězců a tím i s nízkou hodnotou změny entropie při tání. V teplotním intervalu mezi teplotou skelného přechodu a teplotou tání může krystalizovat ve třech krystalografických modifikacích:

- α -monoklinická
- β -hexagonální
- γ -triklinické

Nejstabilnější je modifikace α . Krystaly modifikace β vznikají při velkém podchlazení. Fáze modifikace γ se tvoří při krystalizaci za vyšších tlaků a byla také pozorována u degradovaných vzorků. Modifikace β a γ jsou nestabilní a při temperaci přecházejí v modifikaci α (13, 21).

Tab. 2. Základní fyzikálně-mechanické vlastnosti izotaktického polypropylenu Mosten 58,412(21)

<i>Vlastnost</i>	<i>Hodnota</i>
Index toku taveniny (230°C; 21,2 N) [g/10 min ⁻³]	3
Hustota [kg.m ⁻³]	909
Odolnost za tepla dle Vicata [°C]	155
Mez kluzu [MPa]	34
Deformace na mez kluzu [%]	8
E-modul v tahu [MPa]	1600
Vrubová houževnatost Charpy (23°C) [kJ.m ⁻²]	3
Tvrdost Shore D [-]	70

2.3.3 Aplikace izotaktického polypropylenu

Charakteristickým rysem izotaktického polypropylenu je jeho významná proměnlivost a možnost mnoha modifikací. Pomocí aditiv lze také podstatně zlepšit jeho mechanickou a chemickou odolnost.

Zpracovatelské vlastnosti izotaktického polypropylenu lze řídit jeho molekulovou hmotností. Polypropylen lze zpracovat prakticky všemi technologiemi vyvinutými pro termoplasty. Zvláknuje se, vyfukováním se z něj vyrábějí jak folie, tak duté nádoby, vstřikováním produkuje drobné i rozměrné výrobky, vytlačováním se zhotovují trubky, profily a desky, které lze dodatečně svařovat nebo omezeně i tepelně tvarovat (21).

2.4 Poly-1-buten

Je to nový typ plastu od r.1960. Monomerem je 1-butén, který je poměrně snadno dostupný. Vyrábí se komplexně koordinační polymerací v roztoku monomeru pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů a získá se lineární isotaktický poly-1-buten (PB). PB je vysoce krystalický polymer o vysoké molekulové hmotnosti. Jeho chemické vlastnosti se neliší od ostatních polyolefinů. PB má nižší modul než polyethylen a polypropylen a tím je ohebnější než zmíněné polymery. Výhodnou vlastností PB je odolnost vůči creepu a zvýšenému tlaku i při vyšších teplotách. Nevýhodné jsou rekrytalizační změny spojené se změnou tvaru výrobků. Používá se pro výrobu trubek (trubky teplovodní s teplotou použití do 90°C), folií, těžkých pytlů (14, 20).

3 PLNIVA

Původně se užívalo organických, popř. anorganických plniv jako nastavovadel polymerů, aby se snížila jejich výrobní cena. Ukázalo se však, že plniva mohou příznivě ovlivňovat některé vlastnosti .

Plnivy se upravují mechanické vlastnosti plastů, jejich vzhled a tokové vlastnosti nebo se jimi snižuje cena výrobku. Zároveň se však jimi mohou zlepšit elektroizolační vlastnosti, odolnost proti oděru, tepelná a chemická odolnost, adhesivní vlastnosti, odolnost proti vznícení apod.

Typy plniv jsou aktivní, neaktivní, anorganická a organická. Aktivita je podmíněna v podstatě vzájemnou adhezí plast – plnivo. Neaktivní plniva se používají ke snížení výrobní ceny, jak bylo výše uvedeno. Aktivní plniva se používají ke zlepšení určité vlastnosti. Interakce mezi plnivem a plastem ovlivňuje např. pevnost v tahu, modul pružnosti, tažnost, tepelnou tvarovou stálost aj.

V průmyslové praxi se aplikují jak plniva anorganická, tak i plniva anorganického původu. Z anorganických se nejlépe uplatňují slída (zvyšuje u plastů tepelnou odolnost a dielektrické vlastnosti) a chrysolitový nebo antofylitový azbest (zvyšuje tepelnou odolnost a kyselinovzdornost, vláknitý zvyšuje i mechanické vlastnosti). Sloučeniny (většinou oxidy) olova a barya se používají jako plniva do látek chránících před rentgenovým zářením, oxidy titanu, zinku a křemíku mimo plnicí funkci slouží jako bílé pigmenty pro obarvení plastů, saze a jemně mletý grafit mimo černé zbarvení zvyšují u plastů také elektrickou vodivost, oxidy železa (ferity) upravují magnetické vlastnosti. Z plniv organického původu našly největší uplatnění celulózová vlákna (textilie, část tkanin nebo papíru) zvyšující mechanické parametry, zvláště rázovou houževnatost, dřevěné moučky zlepšující elektroizolační vlastnosti, proteinové moučky používané do karbamidových hmot, moučky se skořápek různých plodů (zvyšují tekutost polymeru, dielektrické vlastnosti a mnohdy i vzhled výlisků). Podle vzhledu se plniva dělí na prášková a vláknitá.

Dále se plniva mohou dělit na:

- **izotropní:** mikromletý vápenec, srážené anorganické látky
- **vrstevnatá:** slída, mastek
- **krátká vlákna:** sekaná skleněná vlákna, wollastonit, vláknitý srážený CaCO_3

Pokud jsou vazby mezi polymerem a plnivem slabé, dosahuje se přísadou plniva jen zvýšení tuhosti, při delším působením napětí je však pevnost menší než u neplněného polymeru. O chování výsledného kompozitního materiálu rozhoduje fáze mezi plnivem a polymerní maticí. Kyselé a bazické centra na povrchu plniv rozhodují o slabých nebo silných chemických vazbách mezi polymery a plnivy. Acidobazické vlastnosti anorganických povrchů jsou dány jednak chemickým sloužením, jednak krystalickou strukturou i chemickou čistotou. Příklady bazických plniv jsou CaCO_3 a Mg(OH)_2 , příklady kyselých plniv jsou SiO_2 a skleněná vlákna. Komplikace spočívá v tom, že na pevných površích mohou být vedle sebe kyselé i bazická centra různé síly.

Při vpracování plniv má být disperze vždy v nadbytku. Do odměřeného množství disperze se postupně po částech vnáší žádané množství plniva. Značný místní přebytek plniv totiž může odejmout disperzi vodu a způsobit koagulaci. Proto se obvykle plniva před přidáním k disperzi napastují s vodou nebo se zředěným roztokem stabilizátoru. Požaduje-li se mimořádně dobré rozdělení, je nutno pastu plniva homogenizovat v míchadle nebo v kulovém mlýnku. Podle novějších průzkumů se má nutné množství dispergačního činidla stanovit tak, aby jeho ochranný účinek za jinak konstantních podmínek ve směsi plnivo - disperze se stoupajícím dávkováním dispergačního činidla nejdříve klesal a teprve při vyšším dávkování silně stoupal.

Použití plniv v plastech však přináší, mimo popsané výhody a klady, také nebezpečí většího opotřebení některých částí zpracovatelských strojů. Jsou to hlavně vstřikovací kanálky, tavná a hnětací část zařízení, hubice, šnekové ústrojí apod., které jsou značně povrchově citlivé na mechanické a chemické působení plniv (13, 21, 23, 24, 25).

4 JÍLOVÉ MINERÁLY

Důvodem současného zájmu o jílové minerály je jejich pozoruhodná schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty.

Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes uplatňují i v papírenství, gumárenství, výrobě plastů, farmacii a kosmetice. Množství aplikací v současné době přesahuje stovku a nejnovější trendy se soustřeďují do těchto proudů: selektivní sorbety a katalyzátory, a nové konstrukční materiály. Zabudováním molekul do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat nebo doladit podle potřeby. Další předností je nízká cena ve srovnání s obdobnými látkami.

Zatímco v přírodních jílech se v mezivrstevním prostoru nacházejí kationy kovů a proměnlivý obsah vody, v interkalovaných jílech je vyplněna molekulami či komplexními ionty. Vlastnosti produktu potřebné pro danou aplikaci se pak řídí koncentrací a druhem molekuly, a zejména vhodnou kombinací hostitel – host. Interkalace tak představuje cestu k vývoji nových materiálů s předem danými vlastnostmi (3).

4.1 Struktura a klasifikace jílových minerálů

Definice jílu byla podána Adricolou již v roce 1546. Od té doby byla pochopitelně mnohokrát revidována, ale hlavní rysy, které jsou využitelné pro popis jílu a které vycházejí z jejich základních vlastností, zůstávají víceméně zachovány do středověku až do současnosti. Základní vlastnosti jílu jsou: plasticita, malá velikost částic a jejich tvrdnutí po vypálení. Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení. Jíly jsou především tvořeny fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály (krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, oxidy a hydroxidy železa a hliníku, zeolity) a organická hmota. Tyto minerály mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí při vysušení a vypálení.

Podle nomenklaturní komise lze minerály přítomné v jílech rozdělit do dvou následujících skupin:

1. **Jílové minerály:** do této skupiny se zahrnují všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxidy a oxo-hydroxidy, které dávají jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů bývají však většinou pouze minoritní složkou jílu.
2. **Doprovodné minerály:** to jsou minerály, které sice mohou být v jílech, ale nepatří mezi výše uvedené jílové materiály.

Z prvního bodu tedy vyplývá, že mezi jílové materiály mohou být řazeny i jiné minerály, nežli jsou fylosilikáty.

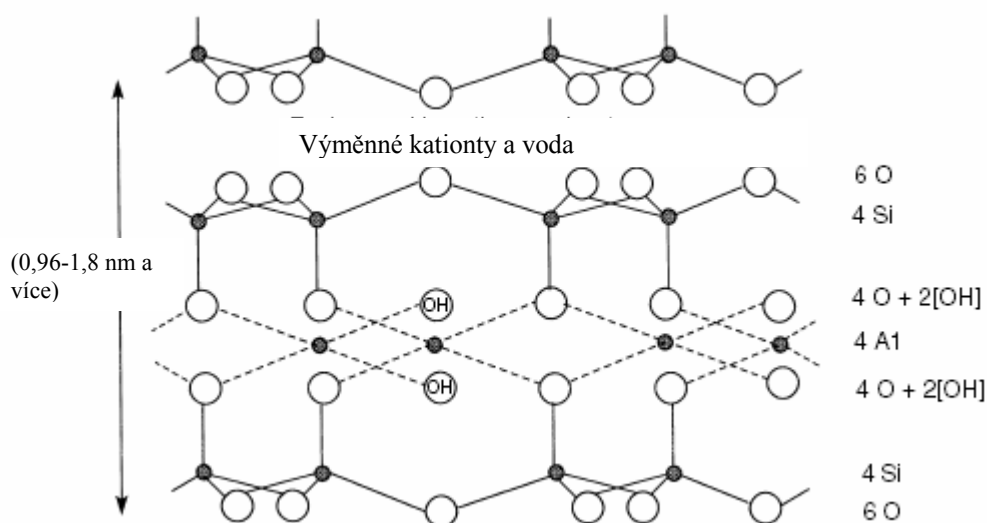
Jílové materiály jsou tvořeny variantami uspořádání dvou typů sítí, které na základě odlišných chemických vazeb vytvářejí základní strukturní jednotku mající tloušťku 0,7 až 1,4 nm. Vazby působící v těchto minerálech jsou různě silné van der Waalsovy vazby. Tyto vazby drží základní jednotky v pravidelném vrstevnatém uspořádání s periodou typickou pro daný materiál. Pravidelnost tohoto uspořádání není konečná, takže vznikají kompaktní útvary, které mají tloušťku v setinách mikrometru, tzv. taktoidy, které pak více či méně chaotickým způsobem vytvářejí porézní strukturu zrna.

Existují dva typy sítě:

1. dvoudimensionální uspořádání čtyřstěnů (tetraedrů) oxidu křemíku
2. dvoudimensionální uspořádání osmistěnů (oktaedrů) tvořených oxidem hliníku nebo hořčíku se substitucí kyslíku hydroxylovými skupinami tam, kde kyslík nevytváří můstek mezi dvěma kationy.

Typ vrstvy je hlavní klasifikační znak, který rozděluje vrstevné silikáty na dvě velké skupiny. Spojení tetraedrických a oktaedrických sítí sdílením kyslíkových atomů umožňuje vybudovat dva základní typy vrstev:

1. 1:1 vrstvy - jedna oktaedrická síť je spojena s jednou tetraedrickou sítí
2. 2:1 vrstvy - jedna oktaedrická síť je vázána mezi dvěma tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou (obr.5)



Obr. 5. Schéma jílu s 2:1 vrstevnatou strukturou (9)

Pro přípravu nanokompozitů jsou z hlediska vlastností zajímavé především minerály skupiny smektitů botnající ve vodě. Tato vlastnost umožňuje provést interkalaci vhodných organických sloučenin za účelem zvětšení basální periody, popř. následnou delaminaci až exfoliaci částic minerálů na jednotlivé lístky v průběhu kompondace v polymerní matici. Minerály za skupiny smektitů jsou díky této vlastnosti velmi zajímavé a patří mezi ně saponit, hectorit a hlavně montmorillonit, který je hlavní složkou bentonitových hornin. Tyto horniny jsou ve velké míře používány v těžebním a úpravárenském průmyslu. Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou, což je hlavní příčina, proč nebyla dosud jednoznačně vyřešena jejich struktura. Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky velmi významné jílové minerály (26, 27).

4.2 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) byl objeven v roce 1847 ve Francii a je pojmenován podle francouzského města Montmorillonit, kde byl nalezen. Montmorillonit je aktuálně nejvíce používané nanopltnivo a to díky malé velikosti částic ($<2\text{nm}$). Díky této velikosti umožňují snadnou difuzi polymeru do částic. Dále MMT vykazuje vysoký aspektální poměr a vysokou smáčecí kapacitu a tyto vlastnosti jsou nezbytné pro účinnou interkalaci polymeru.

Podle typu oktaedrické a tetraedrické substituce lze hovořit o „koncových členech“ dioctaedrických smektitů, jimiž jsou montmorillonit, beidelit, nontronit a volkonskoit. Montmorillonit je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou, nebo jen velmi malou míru substituce Al za Si. Náboj vrstvy 2:1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí.

Proměnlivost v chemickém je důvodem rozdělení montmorillonitů na několik typů, někdy označovaných názvy lokalit. Např. typ Wyoming s relativně nízkým nábojem vrstvy 2:1, dalším typem je typ Chambers se středním nábojem vrstvy 2:1 nebo typ Otay s vysokým nábojem vrstvy 2:1. Proměnné chemické složení má vliv například na odlišné chování v teplotním poli a liší se také podle místa naleziště daného minerálu (9, 26, 27, 28).

4.3 Modifikace jílových minerálů

Montmorillonit je minerál, který se pro funkci plniva musí nejdříve upravit. Úprava je daná použitím v různých oblastech, kdy pro jednotlivé účely jsou vyžadovány specifické hodnoty některých vlastností důležitých pro danou oblast. Přírodní formy smektitů mají většinou mezivrstvy obsazeno společně kationy různého typu a typ kationtu, který převažuje velmi ovlivňuje vlastnosti smektitu. Například převaha Na ovlivňuje reologické vlastnosti. Proto je v řadě aplikací výhodné, aby byly mezivrstevní pozice obsazeny jen jedním typem kationu. Jedním ze způsobů modifikace může být vícenásobné syčení minerálu příslušným kationem, abychom získali co nejvyšší obsah jednoho druhu kationu v mezivrstvě. Další možnost úpravy je interkalace velkých anorganických kationů do

mezivrství. Tímto způsobem upravený smektit vykazuje vyšší tepelnou stabilitu. U nanokompozitů je velmi důležitou úpravou jílu interkalace organickými molekulami, tzv. organofilizace. Při organofilizaci dochází k vmezeření organické sloučeniny do mezivrství a tím se upraví vlastnosti minerálu potřebné pro jeho funkci jako nanoplňiva v polymerních nanokompozitech (26, 27).

4.3.1 Organofilizace

Organofilizace je pojem označující postup úpravy jílového minerálu, konkrétně montmorillonitu. MMT je smíchán s organickou látkou a dochází k vmezeření (interkalaci) této sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy a tím dochází ke zvětšení vzdáleností d mezi sítěmi.

Existují dva způsoby interkalace:

1. **ion-výměnná metoda:** touto metodou jsou připravované produkty dosažitelné na trhu; je založena na schopnosti MMT sorbovat dané kationy a zadržet je ve výměnném stavu
2. **ion-dipólová metoda:** princip této metody je založený na využití interakce dipólů organických sloučenin a mezivrstevového kationu.

Interkalací lze dosáhnout oddálení vrstev a použitím vhodné organické sloučeniny může dojít ke zvýšení afinity MMT k polymeru, z kterého má být připraven nanokompozitní materiál. Výsledek interkalace může být různého stupně:

1. **delaminace:** znamená přítomnost částečně rozpadnutých částic montmorillonitu
2. **exfoliace:** dochází k indikaci přítomnosti zcela rozpadnutých částic MMT na jednotlivé „lístky“.

Na dosažený stupeň exfoliace má vliv také kompostační proces a jeho volba.

Vzdálenost d mezi destičkami MMT je mezi 9 až 12 Å. Interkalací se tato vzdálenost zvětšuje. Toto zvětšení závisí na použitém interkalantu a na jeho koncentraci. Při použití vyšší koncentrace jsou některé druhy interkalantu (např. okta decylamin) schopny vytvářet dvojvrstvy (27).

5 KOMPOUNDACE

Kompoundace patří mezi velmi důležité kroky v postupu přípravy nanokompozitního materiálu s polymerní matricí, kdy nastává smíchání obou složek, tzn. upraveného montmorillonitu (obecně jílového minerálu) s polymerem. Pro získání požadovaných vlastností konečného produktu je nutné zvolit vhodný způsob míchání – compoundace. Compoundace by na jedné straně měla vést co k nejlepší dispergaci nanoplňiva v polymerní matrici a současně během míchání vyvolat v co největší míře exfoliaci organofilizovaného plniva. Ale na druhé straně se musí zajistit co nejmenší degradace jak polymeru, tak interkalantu obsaženého v montmorillonitu. Pokud bychom se pokusili smíchat přímým postupem polypropylen s přírodním minerálem, pak by vznikl podobný systém, jako při smíchání oleje s vodou. K sblížení opačné hydrofilicity obou složek, je nutné jednu nebo druhou složku, nejčastěji obě, upravit. Pro úpravu montmorillonitu se používá metoda organofilizace. Afinitu polymerní složky nanokompozitu můžeme zvýšit použitím určitého množství polypropyleny modifikovaného polárními substituenty (např. styrenovým) [29].

Hlavním krokem pro dosažení vyššího stupně exfoliace je rozpracování postupu míchání jednotlivých složek a k tomu použitého zařízení. Prvním krokem je provedení modifikace MMT zvolenou organickou sloučeninou. Poté se montmorillonit smíchá s upraveným polypropylenem ve dvoušnekovém nebo jednošnekovém vytlačovacím stroji při teplotě, která nepřesahuje teplotu rozkladu polymeru. Tím se dosáhne dalšího oddálení vrstev montmorillonitu, protože dochází k vmezeření nízemolekulárního polymeru do minerálu. Poté se při samotné compoundaci této připravené směsi a polypropyleny dosáhne vyššího stupně exfoliace, než jakého se dosáhlo postupem současné compoundace všech tří složek systému najednou [30]. Úroveň exfoliace polymerního nanokompozitu lze zhodnotit technikou SEM, popř. AFM v kombinaci s XRD měřeními.

Výsledek exfoliace závisí také na druhu kompatibilizátoru, který může mít různý obsah polárních skupin v řetězci, ale i různou molární hmotnost [30].

Další činitel, který nám může ovlivnit dosažený stupeň rozdispergování upraveného montmorillonitu, je typ použitého compoundačního zařízení. K rozpadu taktoidů

montmorillonitu je zapotřebí dodat systému energii, která překoná vazebné síly mezi sítěmi montmorillonitu. Vyššímu stupni rozdispergování částic plniva lze dosáhnout při vyšším namáhání systému při kompondaci. Toho můžeme dosáhnout zvýšením počtu otáček šneku, popřípadě volbou dvoušnekového hnětacího stroje místo jednošnekového. Větší tření a smykové síly mohou zapříčinit dosažení většího počtu částic, které se svou velikostí blíží k nanorozměrům přemletí. Avšak při příliš vysokém smykovém napětí může dojít nejen k exfoliaci destiček, ale i k jejich lámání, čímž se sníží aspektální poměr a zhorší se tak vlastnosti (27, 29, 30).

6 TERMÁLNÍ VLASTNOSTI

Pod pojmem termální vlastnosti se rozumí především tepelná kapacita, tepelná vodivost a teplotní roztažnost. Všechny tyto vlastnosti vystihují chování polymerů při různých teplotních podmínkách.

Mnoho praktických aplikací polymerů je sníženo nebo vyloučeno pro jejich hořlavost. Téměř všechny organické polymery jsou za určitých podmínek hořlavé. Nutnou podmínkou hoření je přítomnost kyslíku a dosažení určité teploty. Hoření tuhých polymerů je velmi složitý proces, který probíhá v několika stupních. Primárně se polymer v žáru pyrolyticky rozkládá. Rozkladné produkty jsou po vzplanutí spáleny, přičemž vzniká teplo, které je opět zčásti využito k další pyrolýze.

Hořlavost polymerů souvisí se strukturou stavební jednotky vytvářející polymer, s povahou atomů, z nichž je polymer vystavěn a i se strukturou polymeru jako celku. Hoření nejlépe odolávají polymery, které spotřebují na vznik plynných produktů pyrolýzy nejvíce tepla a při jejichž oxidaci se naopak uvolní nejméně tepla. Plynné produkty s velkým spalným teplem budou vznikat z polymerů obsahujících relativně velké množství vodíku. Proto také odolnost polymerů proti hoření stoupá se stoupajícím molárním poměrem uhlíku k vodíku polymeru. Významný vliv na hoření polymeru má také rozsah větvení a síťování, typ vazebných skupin, sklon k dehydrataci a ke tvorbě karbonizačního zbytku. Protože se hoření polymerů uskutečňuje pouze na povrchu, je velikost povrchu přístupného pyrolýze velmi důležitá pro rychlost hoření. Naproti tomu tvorba zuhelnatělé bariérové vrstvy, která izoluje nezreagovaný polymer od tepla plamene, výrazným způsobem snižuje hořlavost.

Dokonalé odstranění hořlavosti polymerů je dosud nereálné, stupeň hořlavosti lze však různými způsoby snížit. Na světovém trhu existují komerční typy polymerů, které jsou charakteristické tím, že zapáleny plamenem zhasnou po jeho oddálení. Jsou obvykle deklarovány jako samozhášivé nebo obecně omezeně hořlavé. Pro výrobu omezeně hořlavých typů polymerů lze využít retardéry hoření z širokého sortimentu komerčně vyráběných produktů. Retardéry hoření lze definovat jako látky, které mění způsob pyrolýzy nebo modifikují oxidační reakce tak, že vedou ke snížení rychlosti hoření až

k zastavení hoření. Aby bylo možno účelně aplikovat retardéry hoření, je třeba znát charakter procesu hoření. Retardéry hoření mohou účinně zasahovat buď ve fázi tuhé a nebo v plynné.

Retardéry mohou být buď inertní (a vykonávat funkci specifického druhu plniva či změkčovadla), nebo chemicky aktivní, schopné zabudování do polymeru. Jejich účinek může být různý:

- mohou zmenšovat styčnou plochu při hoření např. tím, že samy tají nebo produkují nehořlavé plyny izolující povrch hořící látky
- mohou ovlivňovat pyrolýzu tak, že vzniká maximální množství koksovitého zbytku a minimální množství hořlavých plynů
- mohou inhibovat řetězové reakce při hoření

Retardéry hoření obsahují obvykle halogeny, fosfor, nebo dusík a mohou být chemicky vázané v makromolekulárním řetězci (tzv. reaktivní retardéry hoření) nebo mohou být v polymeru mechanicky dispergované (aditivní retardéry). Tab. 3 podává informace o tom, kolik je potřeba množství retardujícího prvku pro dosažení samozhášivosti u polyolefinů.

Tab. 3. *Potřebné množství retardujícího prvku, resp.sloučeniny (hmotn.%) pro dosažení samozhášivosti polymeru (19)*

	P	Cl	Br	P+Cl	P+Br	Sb ₄ O ₆ +Cl	Sb ₄ O ₆ +Br
polyolefiny	5	40	20	2,5+9	0,5+7	5+8	3+6

Výběr retardéru hoření se řídí, jako ostatně u všech aditiv, několika základními požadavky. Jsou to především:

- účinnost (daná mechanismem inhibice, obsahem aktivní složky, teplotou rozkladu, aj.)
- co nejmenší vliv na zpracovatelské a užitné vlastnosti modifikovaného polymeru
- zdravotní nezávadnost
- ekonomická přijatelnost

V podstatě žádný retardér nesplňuje všechny uvedené požadavky, a proto se pro jednotlivé druhy polymerů používají různé druhy retardérů.

Tak jako všechna aditiva přidávaná do polymerů s cílem modifikace některých vlastností ovlivňují aditivní retardéry hoření negativně mechanické vlastnosti, především houževnatost, ale i pevnost a tažnost. Negativně ovlivňuje přítomnost retardérů odolnost vůči stárnutí. Podle nových poznatků však dokážou alespoň částečně eliminovat tyto negativní vlivy. Např. byl použit více komplexní systém retardérů hoření v kopolymeru propylen – etylen. Tento systém se skládá z $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ /hydromagnesit/ antimonit/ trioxid/ dekabromdifenyl oxidu. Plnivo působí jako efektivní retardér hoření a navíc vyztužuje kopolymer. Současně bylo nutné zajistit působení činidla v plynné fázi, aby redukovalo výši plamene. V systému hraje tuto roli kombinace antimon trioxidu a dekabromdifenyl oxidu (31).

Pro hodnocení hořlavosti polymerů byla vypracována řada metod. Velmi rozšířené a všeobecně přijímané je stanovení hořlavosti polymerů metodou kyslíkového čísla (kyslíkového indexu) (ČSN 640756). Zkouška určí nejnižší koncentraci kyslíku nutnou pro hoření daného polymeru. Čím nižší je kyslíkové číslo, tím je materiál hořlavější. Materiál se označuje jako zapalitelný, je-li jeho kyslíkové číslo nižší než 26. Tab. 4 udává hořlavost různých materiálů vyjádřenou kyslíkovým číslem (6, 13, 19).

Tab. 4. *Hořlavost různých materiálů vyjádřená kyslíkovým číslem (19)*

Materiál	Kyslíkové číslo	
	Plast	Vlákno
polyethylenoxid	14 až 15	-
polypropylen, polyetylen	17,4	16 až 18
polyetylen-co-chlortrifluorethylen	60	-
polytetrafluorethylen	95	-
polychlortrifluorethylen	95	-

6.1 Termální vlastnosti nanokompozitů

Polyolefinové nanokompozity jsou užitečné pro svou širokou rozmanitost použití v obalové technice, strojírenství a pro svou schopnost zpomalit hoření. Tyto nanokompozity jsou blízké molekulárním směsím nanojílu montmorillonitu a polyolefinické matrice.

Nanokompozity na bázi polyolefinů jsou silnými tvůrci zuhelnatění. V ohni zpomalujících aplikacích fungují jako izolační pryskyřicový substrát ze vzducho-povrchového rozhraní, zabraňují ohni snižováním paliva nutného k pokračování spalujícího procesu. Výsledkem je dramaticky nízký pík rychlosti stupně zahřívání (32). Kashiwagi a kol. [33] měřili termální a hořlavé vlastnosti polypropylen/multistěnné nanotrubičky (PP/MWNT) nanokompozitů, kdy obsah PP/MWNT se měnil od 0,5 hm.% až do 4 hm. %. Pozorovali významné snížení píku rychlosti stupně zahřívání a největší zmenšení bylo získané s obsahem MWNT 1 hm. % . To je způsobeno rovnováhou mezi účinkem tepelné vodivosti snížení propustnosti vnějšího sálavého toku v závislosti na koncentraci MWNT ve vzorku (33).

6.1.1 Tepelný koeficient roztažnosti

Většina plniv, zvláště plniv používaných pro vyztužení, mají mnohem nižší koeficient tepelné roztažnosti než kovy a plasty. To je důležitý fakt, který může být považován při tvoření plastů, které jsou vystavené širokým teplotním výkyvům pokud jeden z požadavků aditivních plniv je redukovat tepelnou roztažnost a zlepšit rozměrovou stálost plastů. Toto je výhodnější než použití minerálních plniv pro tepelné vodivé plasty, protože mají nízký tepelný koeficient roztažnosti.

Tepelná roztažnost může být použita jako jednoduchá metoda ověřující soudržnost mezi plnivem a matricí. Když soudržnost je nízká, kompozit bude mít vysokou tepelnou roztažnost (31).

6.1.2 Tepelná stabilita

První oznámení o nanokompozitech bylo podáno v literatuře od Blumstein v roce 1961 a jeho následující studia v roce 1965 také demonstrovala zlepšenou tepelnou stabilitu polymethyl metakrylátu (PMMA) – vrstvený silikátový nanokompozitu (9).

Tepelná stabilita materiálu je obvykle hodnocená termogravimetrickou analýzou (TGA). V této metodě jsou vzorkové tepelné ztráty způsobené vypařením degradovaného vedlejšího produktu monitorovaného jako funkce teploty. Důležitým faktorem, který určuje rozsah tepelné stability v nanokompozitech, by mohl také vyplývat z aktuální povahy mechanismu tepelné degradace. Tepelná stabilita se určuje podle části 21 ISO 787. Vzorek je dispergován do pojiva a testováno ve formě filmu, který má tloušťku za mokra 75 až 120 nm. Teplota, které je vzorek vystaven ve ventilované peci je vybrána podle předpokládaného materiálu v určené aplikaci (10, 31).

Obecně začlenění jílu do polymerní matrice způsobuje zvýšení tepelné stability, působí jako nadřazený izolátor a zabraňuje prostupu produktů uvolňujících se během rozkladu (31).

Interkalovaný nanokompozit vykazuje o hodně větší zuhelnatělý zbytek než kterýkoliv z ostatních systémů. Nebyl naměřen žádný rozdíl mezi nanokompozity založených na montmorillonitu a fluorohektoritu obsahujících stejnou nanostrukturu a proto se předpokládá, že velikost částic silikátů není důležitým faktorem. Tepelná stabilita nezávisí na kationtech v organosilikátu s nanostrukturou a v závislosti na kationu se mění struktura (9).

Jíl působí jako tepelná bariéra, která zvětšuje celkovou tepelnou stabilitu systému, stejně tak i napomáhá při tvoření zuhelnatělých zbytků po tepelném rozkladu. V ranných stupních tepelného rozkladu by jíl posunul rozkládání k vyšší teplotě. Potom by tento tepelný bariérový účinek měl za následek převrácenou tepelnou stálost. Silikátové vrstvy by mohly držet nahromaděné teplo, které by mohlo být použito jako zdroj tepla k urychlení rozkladu procesu, spolu s prouděním tepla dodávaným vnějším zdrojem. Nejvýhodnější tepelná stability se získá při obsahu plniva cca 2,2 – 5 hm.%. Se stoupajícím množstvím plniva se tepelná stálost snižuje (10).

6.1.3 Redukce hořlavosti

Redukce hořlavosti se charakterizuje pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a konické kalorimetrie. Alexandr B. Morgan [34] a kol. prováděli analýzy struktur polymer/jíl nanokompozitů pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXS). Tato metoda je typická pro analyzování těchto systémů, ale nevýhodou je to, že není schopna rozlišit rozdíl mezi určitým typem disperze jílu, která se nachází v polymeru. V případě shoření polymer/jíl nanokompozitů může výsledné zuhelnatění způsobit takovou neuspořádanost, že nakonec pomocí WAXS nezískáme žádný signál. Naopak TEM je silný nástroj pro charakterizaci disperze jílu, která byla podrobena zuhelnatění. Alexander B. Morgan ve své studii také uvádí, že retardéry hoření (pomocí kterých se redukuje hořlavost) snižují mechanické vlastnosti (34).

Schopnost jílového nanoplňiva redukovat hořlavost polymerních materiálů byla významným tématem článku publikovaného Gilmanem z National Institute of Standards and Technology v US [4]. Gilman ve své práci uvedl, že hořlavé chování polymerů jako je polypropylen by mohlo být omezeno pouhým 2%-ním jílovým plněním. Zvláště rychlost vznícení, jak bylo získané z kalorimetrických experimentů, byla podstatně snížena pomocí jílového nanoplňiva. Minimalizovat zápalné chování by mohly také konvenční mikro - částicové kompozity společně s použitím retardérů hoření a protizápalných činitelů, ale je to obvykle doprovázeno snížením dalších důležitých vlastností (4).

Výzkumná skupina z US National Institute of Standards and Technology (NIST) [9] připravovala polypropylen - roubovaný maleinový anhydrid (PPgMA), polystyren(PS), nylon 6, nylon 12, vinyl ester a epoxy vrstvené silikátové nanokompozity za použití montmorillonitu a fluorohektoritu. Pracovníci studovali hořlavé vlastnosti konickou kalorimetrií. Pozorovali běžný mechanismus redukce hořlavosti a zjistili, že typ studovaného vrstveného silikátu, úroveň disperze a zpracovatelské degradace ovlivňují velikost redukce hoření.

Výsledky konické kalorimetrie ukazovaly, že byl značně redukován pík nanokompozitů a průměrná rychlost uvolňování. Zuhelnatělé zbytky nebyly významně zvětšené (poté co započítali přítomnost siliky ve zbytku) a nezměnilo se ani specifické spalné teplo a výtěžek CO. Na základě těchto výsledků bylo zjištěno, že zdroj zlepšení zápalných vlastností těchto materiálů je způsobený rozdíly mezi kondenzovanou fází

procesu rozkládání a nejsou způsobeny účinkem plynné fáze. Na efektivní redukci hořlavosti má také vliv velikost a tvar částic (9).

Podle Gilmana [9] a jeho spolupracovníků je mechanismus nanokompozitních retardérů hoření následek velmi výkonné odolnosti zuhelnatělého zbytku karbonové siliky, který se vytváří na povrchu během hoření, a který izoluje podvrstvový materiál a zpomaluje hmotnostní úbytek produktů rozkladu. Tento zbytek vrstvy vytváří jak odhořelý polymer, tak i znovu se spojující silikátové vrstvy.

Pokud existovalo malé zlepšení zbytkového výtěžku, tak pouze v přítomnosti silikátu a redukováná zápalnost těchto materiálů nebyla způsobena zadržením velké frakce zuhelnatělých karbonátů v kondenzované fázi (9).

Okada [9] prokázal účinek organicky upravených vrstevnatých silikátů v polyethylenu v kombinaci s různorodými konvenčními retardéry hoření a oxidy kovů. Pro příklad jsou v tab. 5 poskytnuty hodnoty píku uvolněného tepla (PHR) měřené konickou kalorimetrií pro 50 kW/m^2 tepelného toku pro polyethylen a polyethylen obsahující buď jeden typ jílu (SBAN N - 400) nebo tradiční retardér hoření. Pík uvolněného tepla pro polyethylen obsahující 10 dílů na 100 dílů jílu (phr) je asi o 50% nižší než hodnota pro kontrolní vzorek, zatímco stejná úroveň DBDPO (dekabrom bifenyl oxid) + Sb_2O_3 a amonného polyfosfátu neměla takový vliv na hodnotu píku. Nicméně, když je přidáno 5% amonného polyfosfátu nebo fenyl fosfátu k polyetylénovému vzorku obsahujícího 10 phr jílu, hodnota píku uvolněného tepla je dále redukována o 30% a 20%, dle pořadí. Mimoto, mechanické vlastnosti pozorované procentuálním protažením při přetržení těchto vzorků zůstanou stejné ve srovnání se vzorky obsahujícími ekvivalentní plnění (15 dílů na 100 dílů jílu) konvenčního retardéru hoření, kde hodnoty protažení při přetržení jsou redukovány o polovinu (9).

Tab. 5. Hodnoty procentuálního protažení při přetržení a píku uvolněného tepla měřené konickou kalorimetrií při 50 kW/m^2 pro vzorky polyethylenu obsahujícího polymer-vrstvený silikát a tradiční retardéry hoření (9)

vzorek	PHR (kW/m^2)	Protažení (%)
Polyethylen (PP)	1327	980
PE+SBAN N-400 (jíl, 10 dílů)	687	900
PE+(DBDPO+Sb ₂ O ₃), (10 dílů)	1309	830
PE+(DBDPO+Sb ₂ O ₃), (15 dílů)	1189	720
PE+APP, (10 dílů)	1272	590
PE+APP, (15 dílů)	989	490
PE+SBAN N-400(10 dílů)+APP(5díů)	493	900
PE+SBAN N-400(10 dílů)+fenyl fosfát (5díů)	543	930

PE=polyethylen; SBAN N-400 je organický modifikovaný vrstvený silikát; DBDPO=dekabrom bifenyl oxid; APP=amonium polyfosfát

Podle studií Kashiwagi [33] a kol. jsou multistěnné - uhlíkové nanotrubičky (MWNT) účinnými retardéry hoření v polypropylen (PP)/MWNT (1 a 2hm.%) nanokompozitech a vykazují malé zlepšení hořlavých vlastností v etylenu- vinylacetát (EVA)/MWNT (2,5 a 5hm.%) nanokompozitech. Výsledky studie dokazují, že PP/MWNT nanokompozity hoří pomaleji než PP, ale PP i PP/MWNT shoří téměř úplně. Tento výsledek je stejný jako u jílových nanokompozitů. Působení retardérů hoření může být posuzováno pomocí dvou oblastí – plynná a kondensovaná fáze nebo jejich kombinací. Zda jsou výsledky získané konickou kalorimetrií podobné výsledkům získaným zplyňovacím zařízením, tak pozorované zlepšení hořlavých vlastností je založeno hlavně na procesech v kondensované fázi. Jestliže konický kalorimetr ukáže mnohem lepší výsledky (menší uvolňování tepla aj.) než zplyňovací zařízení, je zlepšení hořlavých vlastností založené na procesech v plynné fázi (33).

6.1.4 Tepelná vodivost

Ve většině případech platí, že nekovová plniva jsou tepelnými izolátory, ale výjimkou je uhlíkové vlákno založené na pryskyřici. To má vyšší tepelnou vodivost než jakýkoliv kov. Uhlíková vlákna s vysokým aspektálním poměrem se používají pro výrobu elektricky vodivých materiálů. Tepelná vodivost závisí na množství uhlíkových vláken, ne na jejich délce nebo aspektálním poměru. Z matematické modelování sice plyne, že vysoký aspektální poměr vlákna by měl zvýšit tepelnou vodivost, ale praktické experimenty to vyvracují. Tepelná vodivost plniv a jeho koncentrace jsou hlavními parametry k určení tepelné vodivosti plniva. Kompozit založený na epoxidové pryskyřici (60 částí) a uhlíkovém vláknu založené na pryskyřici (40 částí) měl tepelnou vodivost 540 W/K m, a ta je vyšší než tepelná vodivost kovu. Tepelná vodivost HDPE, který je plněný hliníkovými částicemi je 3.5 W/K m.

Na moderních elektronických zařízeních je potřeba vyrábět materiály, které mají vysokou tepelnou vodivost a vysoký elektrický odpor. Takový požadavek může být snadno splněn použitím nitridu boru nebo oxidu beryllnatého. Obě plniva mají vynikající tepelnou vodivost a jsou elektrickými izolátory (31).

6.1.5 Teplota tepelné distorze

Teplota tepelné distorze (HDT) polymerního materiálu je index tepelného odporu vůči aplikovanému plnivu. Většina studií nanokompozitů označuje teplotu tepelné distorze jako funkci obsahu plniva.

Teplota tepelné distorze je důležitá vlastnost plastických materiálů, které mohou být zlepšeny začleněním plniva. Tab. 6 ukazuje, co můžeme získat různými plnivými v polyolefinech. Značné přírůstky mohou být získány plněním krystalických polymerů, ale amorfny polymery nejsou výzvu tak moc ovlivnitelné. Také částicová plniva jsou podstatně méně efektivní než vláknitá plniva. Skleněné vlákno je nejužitečnější plnivo v této aplikaci. Částicové plnivo má vliv na teplotní změny polypropylenu. Malé změny jsou pozorované u menšího přídatku, který je následován rychlým zvýšením teploty tepelné distorze nad 30% obsahu plniva. Velikost částice má jen malý rozdíl (diference). Nano-disperze MMT v polypropylení matrici napomohla zvýšení HDT (10, 31).

Tab. 6. Hodnoty teploty tepelné distorze PP s různými plnivy (31)

	plnivo	množství(%)	HDT(°C)
polypropylen	-	0	65
	skleněné vlákno	30	148
	saze	30	130
	mastek	40	135
	CaCO ₃	40	116
	aluminosilikát	50	120

6.1.6 Další termální vlastnosti

Bylo studováno mnoho plniv ve vztahu k jejich vlivu na tepelnou stálost polymerů. Tab. 7 podává resumé vlivu plniv na termální stabilitu polymerů. Plnivo může způsobit jak snížení, tak zvýšení degradačního stupně. Jeho chování v určitém systému je ovlivněné přítomností nečistot a potenciální reaktivity všech složek systémů.

Tepelná stálost komponentů závisí na typu a množství nečistot, které jsou různě závislé na původu minerálu a na metodě zpracování. Např. chování mastku v polypropylenu záleží na jeho zdroji.

Silika a další plniva ovlivňují tepelnou stálost nepřímo a to adsorbováním termálních stabilizátorů, čímž jim zabraňují působit jako stabilizátory. Např. některé zeolity byly použity ke katalýze degradace polypropyleny během zpracování odpadu.

Tab. 7. Vliv plniva na termální stabilitu polymerů (31)

plnivo	polymer	vliv
saze	PE,PB	antioxidant
vápenec	PE	bez změn degradačního stupně
mramor	PE	bez změn degradačního stupně
silika	PP	redukována stability(absorpce termálních stabilizátorů)
mastek	PP	stabilita závisí na původu plniva
zeolity	PP	některé zeolity by mohly být použity jako katalyzátory degradace
CaCO ₃	LPDE	snížení stupně degradace měřeného pomocí množství odpařených látek

Plnivo má také vliv na rychlost přenosu tepla, pík rychlosti přenosu tepla a na sklon k výboji (index odolnosti ohni). Plniva omezují hoření (jak bylo výše uvedeno) a ovlivňují vytváření kouře. Např. nové retardéry hoření založené na potaš - magnesium aluminosilikátu jsou dostupné ve dvou stupních – hrubé a jemné. Jemný stupeň je 2x účinnější než hrubý stupeň. Vliv plniva na potlačení kouře závisí na částicovém plnění a krystalické struktuře plniva. Naopak teploty tání jsou obvykle tak vysoké, že nemají příliš významný vliv na výběr plniva. Plnivo má také vliv na teplotu krystalizace. Přídavek modifikovaných polyethylen tereftalátových vláken do polypropylenu snižuje teplotu krystalizace víc než přídavek nemodifikovaných polyethylen tereftalátových vláken v porovnání s krystalizací čistého polypropylenu (31, 35).

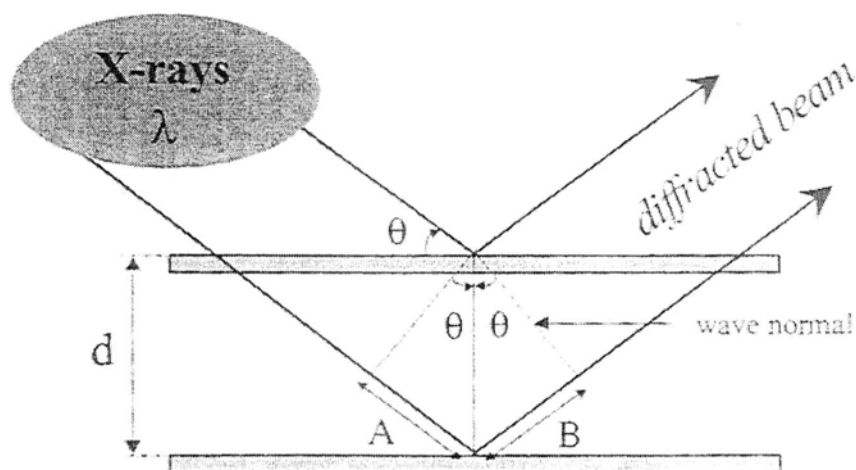
7 CHARAKTERIZAČNÍ METODY

7.1 Rentgenografie

Tato metoda využívá difrakce rentgenového záření ke zmapování povrchů, řezů, popřípadě celých objemů monokrystalických vzorků. Přináší informace o vzdálenostech mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Tato metoda může napovědět, jaký je dosažený stupeň exfoliace. Avšak to, že získaný záznam nevykazuje žádný pík v oblasti příslušející jílu, ještě není zárukou dokonalé exfoliace nanoplňiva v polymerní matrici. Hodnocení dosažené úrovně exfoliace nanoplňiva v polymerní matrici je v případě termálních vlastností nanokompozitů důležité z toho důvodu, že dobrá exfoliace plniva v polymerní matrici znamená zlepšení zkoumaných vlastností. Tato RTG pozorování by měla být doplněna ještě další metodou pro hodnocení morfologie vzorků. Nejčastěji se používá některá z mikroskopických technik.

7.1.1 Princip rentgenové difrakce

Primárním zdrojem rentgenových paprsků je Roentgenova trubice, která obsahuje dvě elektrody mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově v desítkách tisíc voltů. Difrakce vzniká odrazem elektromagnetického vlnění z oblasti rentgenovaného spektra na dvou sousedících destičkách jílového minerálu s basální periodou d (to je znázorněno na obr. 6).



Obr. 6. Difrakční princip na vrstevnatém systému (27)

Na periodickou strukturu dopadají paprsky o vlnové délce λ a s úhlem dopadu θ . Hodnotu, kterou změříme na difraktometru je úhel mezi dopadajícím a odraženým paprskem 2θ . Pokud jsou paprsky od dvou sousedních rovin ve fázi, tzn. že dráhový rozdíl, který vznikl při odrazu, bude celistvým násobkem vlnové délky, pak vytvoří odražené paprsky na detektoru interferenční signál. Polohy difrakčních maxim najdeme při úhlech, kdy je splněna Braggova rovnice:

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

V této rovnici veličina n znamená difrakční maximum. Při splnění Braggovy podmínky dojde ke vzájemnému interferenčnímu zesílení paprsků a v ostatních směrech dojde k interferenčnímu zeslabení. Podle této podmínky musí být opoždění paprsku R1 za paprskem R2 celistvým násobkem vlnové délky, tedy $n=1,2,3,\dots$. Pokud se $n=1$, reflexe je nejsilnější. Míru uspořádanosti systému udává počet a ostrost difrakčních maxim. V případě více píků musí být vždy následující dvojnásobkem předchozího, jak vyplývá z principu RTG. Čím jsou vyšší, tím je uspořádanější struktura. Pravidelnost difrakčních maxim u periodické laminární struktury jílu nám umožňuje detailní hodnocení interkalovaných struktur. Pravidelnost difrakčních maxim u periodické laminární struktury jílu nám umožňuje detailní hodnocení interkalovaných struktur. Nepřítomnost difrakčních příslušných difrakčních maxim u hotových nanokompozitů indikuje vysoký stupeň dispergace elementárních lamel v polymerní matrici a tedy podává hodnocení kompostačního procesu (27).

7.2 Mikroskopie

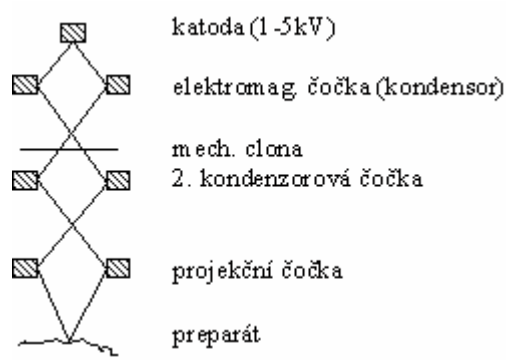
Hodnocení přírodních i upravených jílových minerálů i nanokompozitních materiálů pomocí XRD je nutné pro upřesnění a kontrolu doplnit mikroskopickou metodou. Tyto metody mohou doplnit či potvrdit představy o struktuře, vytvořené na základě výsledků XRD. Nejvíce používanými jsou skanovací (rastrovací) a transmisní (prozařovací) elektronové mikroskopie (SEM a TEM). Tyto metody se používají stejně jako RTG k získání informací, které se týkají dosažené úrovně exfoliace a stejnoměrného rozptýlení nanočástic v polymerní matrici, protože toto také má vliv na významné termální

vlastnosti nanokompozitů. Další metodou, která může doplnit metody pro hodnocení morfologie, je poměrně nová mikroskopická technika - mikroskopie atomárních sil (AFM).

7.2.1 Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tato metoda se v posledních 30 letech stala jednou z nejdůležitějších výzkumných metod v široké oblasti oborů. Rastrovací elektronový mikroskop je široce využíván pro svou schopnost vytvářet ostré, jasné a trojrozměrné obrazy. Tento přístroj odhaluje struktury objektů, jejichž tvary můžeme normálně pouze odhadnout.

Princip SEM je založen na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a tento svazek elektronů je urychlován v elektronové trysce. Paprsek je dále zpracováván pomocí elektromagnetických čoček, které zužují elektronový svazek. Vychylovací cívky potom vytváří elektromagnetické pole silově působící na svazek elektronů a tím jsou elektrony vychylovány a vytváří tak rastr na povrchu preparátu. Interakcí elektronového svazku s atomy povrchové vrstvy pozorovaného objektu vzniknou sekundární elektrony. Emitované elektrony a záření, které vzniklo po interakci, se detekují některým z mnoha typů detektorů. Signál, který vznikl je zesílen a zobrazen na obrazovce, jejíž paprsek rastruje synchronně s osvětlovacím svazkem mikroskopu. Existují moderní typy mikroskopů, kde signál po detekci je nevzorkován, digitalizován, zpracován a zobrazen prostřednictvím počítače. Na obr. 6 je znázorněn princip scanovacího elektronového mikroskopu (27, 31, 35, 36, 37).



Obr. 7. Princip skanovacího elektronového mikroskopu (37)

7.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM je používána ke studiu nanostruktur uvnitř a na povrchu materiálů a nanočástic. Pro srovnání metody TEM a SEM je uvedena následující tabulka:

Tab. 8. Údaje o rozlišení a zvětšení metody TEM a SEM

	TEM	SEM
Běžné rozlišení	0,1 nm	desítky nm
Běžné zvětšení	x50 – x1 500 000	x10 – x50 000

Metoda SEM pomáhá odhalit strukturu objektů, jejichž tvary můžeme normálně pouze odhadnout. Umožňuje nám sledování makrostruktury i mikrostruktury preparátu. Metoda TEM nám umožňuje podrobnější zkoumání.

Vzorky použité pro tuto techniku se používají také v podobě ultratenkých řezů, ale výsledným snímkem získáme prozářením vzorku. Když ultratenký řez polymerního nanokompozitu prozáříme elektronovým svazkem, anorganické částice se nám budou jevit jako tmavší na světlém pozadí snadno prozářitelného polymeru. Ovšem při hodnocení stupně delaminace jílové struktury je třeba opatrnosti při interpretaci snímku. Velké tmavé skvrny nemusí vždy znamenat přítomnost velkých agregátů, ale naplocho orientovaných lamel. Z tohoto důvodu je třeba připravit vzorky s orientovanými lamelami a připravit řezy orientované kolmo na roviny lamel (27, 36).

7.2.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil je účinný nástroj pro analýzu povrchové topografie a také povrchových mechanických vlastností jako je tření a elasticita. Může být použita k určení molekulového nebo atomového uspořádání s prostorovým rozlišením vyšším než u elektronové mikroskopie. Bez obtíží mohou být pozorované tvrdé a hladké povrchy. Tato metoda je založena na snímání povrchu vzorku pomocí ostrého hrotu přichyceném na konci nosníku o délce 100 – 200 μm . Síly mezi hrotem a povrchem vzorku vyvolávají ohnutí nebo odklonění nosníku. Na detektor se zaznamenává změna vzdálenosti nosníku od měřeného vzorku. Použití AMF dovoluje např. určení povrchové morfologie a

nanostruktury vysokých modulů polyetylenových vláken, struktury a morfologie malého průměru (13 mm) aramidových vláken a uhlíkových černých agregátů (27, 31).

7.3 Ostatní metody charakterizující termální vlastnosti

- **test samovznícení:** aplikuje se k určení samovznícení vzorku. Teplota vzorku je udržována na konstantní teplotě 430°C za přítomnosti vzduchu a je měřený čas potřebný k samovznícení. Další způsob: kyslíková atmosféra je modifikována a zaznamenává se teplota samovznícení
- **tvorba zuhelnatělého zbytku:** se používá k určení vlivu způsobu hoření na tvorbu zuhelnatělého zbytku a stability zuhelnatění pro další pyrolýzu
- **konická kalorimetrie:** tato metoda je jednou z nejúčinnějších základních metod používaných ke studiu hořlavých vlastností materiálu. Konický kalorimetr pojmenovaný po tvaru pece komolého kužele je tepelný kalorimetr, který dovoluje určení stupně zahřívání pod regulovanými veličinami. To určí kritické požární parametry požadované pro řadu přírodních i syntetických materiálů za použití malých vzorků (100 mm²) a jednoduchých materiálů. Tato metoda se dá použít pro kompozity a kombinace různých materiálů. Tento přístroj dovoluje současně probíhající a nepřetržité určení rychlosti stupně zahřívání, rychlosti produkce kouře, rychlosti poklesu hmotnosti, koncentrace různých tvořících se kouřových plynů, zápalnosti, teploty vznícení a produkce sazí
- **kapkový test:** metoda je používána k určení hořících kapek vyprodukované během rozkladu materiálu
- **test šíření plamene:** test šíření plamene se používá pro klasifikaci materiálů do čtyř kategorií od M 1 (nehořlavé) do M 4 (vysoce hořlavé). Tento test simuluje začátek hoření se středním dopadajícím tepelným tokem. Např. NASA užívá test šíření plamene v leteckých aplikacích
- **limitní kyslíkové číslo:** test ilustruje relativní zápalnost materiálů pomocí měření minimální koncentrace kyslíku v atmosféře požadovaného k iniciaci a k udržení plamene déle jak 3 minuty

- **test s pomocí sálavého panelu:** v tomto testu je hořlavost materiálů považovaná jak za funkci rychlosti dosažení stupně zahřívání, tak za kritickou zápalnou energii. Hořlavost je nepřímo úměrná zápalné energii a přímo úměrná rychlosti zahřívání.
- **rychlost vznícení:** tento test určuje hořlavost plněných systémů
- **kouřová komora:** při tomto testu se určuje šíření kouře komerčních materiálů a vliv různých přísad včetně plniv na rychlost produkce kouře
- **tepelná analýza:** tato analýza poskytuje četné aplikace u plněných systémů. Byly vedeny následující studie: vliv plniva na degradační rychlost HDPE, mechanismus degradace PU pěn, které jsou plněné anorganickým retardérem hoření, tepelná degradace etyl akrylátového kopolymer v přítomnosti plniva, fotodegradace plněného polypropylenu, vliv tvoření zárodků plniva na fotodegradaci polypropylenu, vliv rychlosti chladnutí na krystalizaci HDPE v přítomnosti plniva, dynamické mechanické rozbory nanokompozitů, stanovení obsahu skelných vláken v kompozitu, vytvrzovací kinetiky v přítomnosti plniva, aktivační energie vytvrzování v přítomnosti plniva, vliv plniva na vytvrzovací kinetiky kompozitů, teplota skelného přechodu nanokompozitů obsahující různé plniva, teplota skelného přechodu nanokompozitů obsahující whiskery, tepelná degradace polymerní taveniny obsahující plnivo, tepelný rozklad plniva, vliv plnění na DTA (dynamická termální analýza) plněného polymeru a tvoření uvnitř vznikajících sítí v přítomnosti plniva (31, 38).

ZÁVĚR

Laureát Nobelovy ceny za fyziku již před 40 lety prohlásil, že materiály, jejichž strukturu bude možno řídit až do extrémně malých oblastí, budou vykazovat nové překvapivé vlastnosti. 21. ledna 2000 president William J. Clinton dorazil na Caltech neboli Kalifornskou techniku a oznámil začátek Národní Nanotechnologické Iniciativy, která by měla umožnit příští průmyslovou revoluci.

V současné době jsou polymery v kombinaci s nanoplnivem pro polyolefiny předmětem intenzivního výzkumu, který se rychle rozvíjí. Velkým trendem v této oblasti jsou polymerní nanokompozity plněné jílovými minerály, které při nízkém plnění způsobují zlepšení vlastností. Důvodem tohoto zájmu je především schopnost jílového minerálu přijmout do své krystalové struktury velké organické molekuly, komplexní ionty nebo polymery, a dále schopnost exfoliace až na nanolítstky s velkým aspektálním poměrem. Montmorillonit je jílový minerál, který se musí nejdříve upravit-modifikovat, aby splňoval funkci plniva. Pro tuto úpravu lze je možno použít dva základní způsoby ion - výměnnou a ion - dipólovou metodu.

Hlavním předmětem této práce bylo studium termálních vlastností nanokompozitů na bázi polyolefinické matrice. Jak vyplývá ze souhrnu charakterizačních metod, existuje celá škála vlastností, které v této oblasti můžeme hodnotit. To záleží na tom, jaké konečné termální vlastnosti od daného polymeru požadujeme. Stejně pravidlo platí v případě hodnocení termálních vlastností nanokompozitních materiálů plněných jílovým nanoplnivem. Jílový minerál ve funkci nanoplniva vykazuje schopnost redukovat hořlavost polymerních materiálů, protože působí jako tepelná bariéra, která zvětšuje celkovou tepelnou stabilitu systému. U polypropylenu je hořlavé chování omezeno pouhým 2%-ním jílovým plněním. Pomocí jílového plniva můžeme snížit i rychlost hoření.

U polymer-vrstvených silikátových nanokompozitů stačí relativně nízká koncentrace silikátů ve srovnání s množstvím užívaným pro konvenční aditivní retardéry hoření, aby bylo dosaženo podobné nebo dokonce výborné úrovně retardérů

hoření. Navíc nedochází ke snížení fyzikálních vlastností polymeru, spíše jsou velmi zlepšené. Další výhoda je ta, že během hoření zůstanou silikáty nedotčené i za velmi vysokých teplot a působí jako isolační vrstvy proti žáru. Tato vznikající vrstva zpomalí uvolnění prchavých rozkládajících se produktů z polymeru, a tak jim udílí samozhášecí charakter. Na druhé straně tyto vrstvy zabrání prostupu kyslíku ke spodním vrstvám nanokompozitu a tím znesnadní další hoření. Podobným způsobem mohou být ovlivněny i další termální vlastnosti. Tyto materiály jsou také ve srovnání s tradičními retardéry hoření šetrnější k životnímu prostředí.

Po nastudování dostupné literatury týkající se této problematiky se domnívám, že v blízké budoucnosti by se bentonit mohl stát hlavním plnivem polyolefinových nanokompozitů v oblasti redukce hoření materiálů a nahradit tak montmorillonit, který má podobné vlastnosti a to z ekonomických důvodů, protože bentonit je podstatně levnější. Dále se domnívám, že nanokompozity nabízejí nové prostředky pro rozvíjení polymerních materiálů obsahující retardéry hoření a to nejen pro jejich uvedené vlastnosti, ale také z důvodu menšího zatížení životního prostředí ve srovnání s konvenčními retardéry hoření, které obsahují halogeny.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) FORTELNÝ, I.: *Přednášky Aplikovaná makromolekulární chemie*, 2004
- (2) MLYNARČÍKOVÁ, Z.; BORSIG, E.: *Vlákna a textil* 10(4) 172-175, 2003
- (3) Hospodářské noviny, *Jíl slouží v nových technologiích*, 7.12.1999, str.27
- (4) www.azom.com/details.asp?ArticleID=921
- (5) SCHATZ, M.; VONDRÁČEK, P.: *Zkoušení polymerů*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1979
- (6) HORÁK, *Přednášky Aplikovaná makromolekulární chemie*, 2004
- (7) ŠIMEK, J.: *Fyzika polymérov*, Slovenská vysoká škola v Bratislavě, 1981
- (8) JURENKOVÁ, M.; MARCINČIN, A.: *Vlákna a textil* 10(4) 189-193 (2003)
- (9) HORROCKS, A.R; PRICE: *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing, 2001
- (10) SUPRAKAS SINHA RAY; MASAMI OKAMOTO: *Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, Volume 28, Issue 11, November 2003, p.1539-1641
- (11) www.mse.cornell.edu/materials_science_discovering/nanocomposites.html
- (12) www.cem.msu.edu/~kanatzid/Nanocomposites.html
- (13) RYBNÍŘ, F. : *Makromolekulární chemie II*, Vysoké učení technické v Brně, 1987
- (14) ZÁMORSKÝ, Z.: *Nauka o makromolekulárních materiálech, syntetické polymery, jejich výroba, struktura a vlastnosti*, VUT v Brně, 1968
- (15) BLAŽEJ, A.; POKLUDOVÁ, E.: *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galanterním priemysle*
- (16) www.vuanch.cz/cz/vyzkum_kata.php?S_ID=1cdf95c7a4fd9d3c94bddeec22d99269
- (17) PAVLÍNEK, V.: *Zpráva projektu „Výzkum a vývoj speciálních fólií“*, 1999-2001
- (18) www.fch.vutbr.cz/minimovky/merna.pdf
- (19) MLEZIVA, J.: *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*; Sobotáles, 1993
- (20) STOKLASA, K.: *Přednášky Makromolekulární chemie II*, 2004
- (21) LAPČÍK, L.; RAAB, M.: *Nauka o materiálech II*, Universita T.Bati ve Zlíně, 2004
- (22) WERNER HÖLZMULLER; KURT ALTENBURG: *Fyzika polymerů*, Státní nakladatelství technické literatury, 1966
- (23) ŠKERŮ, J.: *Plasty v elektrotechnice a elektronice*, SNTL, 1991

- (24) VESELÝ, K.: *Polymery*, ČSPCH-pobočka Uniplast Brno, 1992
- (25) Dr.W.MÜHLSTEPH, Dr.W. PÖGE: *Použití disperzí plastických hmot a kaučuků*, SNTL, 1968
- (26) WEISS, Z., KUŽVART, M.: *Jílové minerály – jejich struktura a využití*, Karolinum Praha, v tisku
- (27) MĚŘÍNSKÁ, D.: *Polymerní nanokompozity na bázi organofilizovaných jílů – teze ke státní doktorské zkoušce*, 2002
- (28) www.nanocor.com/nano_struct.asp
- (29) MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; LU, B.; STRAWHECKER, K.; GILMAN, J.; CHUNG, T. C., *Polym. Mater Sci.Eng.*, 82, 282-283, 2000
- (30) KATO, MAKOTO; USUKI, ARIMITSU; OKADA, AKANE, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66(9), 1781-1785, 1997
- (31) WYPYCH, G.: *Handbook of Fillers*, Chem Tec Publishing, 1999
- (32) www.nanocor.com
- (33) SHAOFENG WANG; YUAN HU; QU ZHONGKAI et al: *Materials Letters*, vol.57, no.18 , Page: 2675-8, 2003
- (34) www.nist.gov/sigmax/Posters00/Abst/MorganAB.htm
- (35) UJHELYIOVÁ, A.; BOLHOVÁ, E.: *Vlákno a textil* 10 (3) 138-143 (2003)
- (36) <http://csnmt.fme.vutbr.cz/nano02/sbornik/32.pdf>
- (37) www.mujweb.cz/www/frenky/mikro.html
- (38) TAKASHI KASHIWAGIA, ERIC GRULKEB, JENNY HILDING et al: *Polymer* 45 (2004) 4227–4239

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Srovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu	21
Tab. 2. Základní fyzikálně-mechanické vlastnosti izotaktického polypropylenu Mosten 58,412(21)	22
Tab. 3. Potřebné množství retardujícího prvku, resp.sloučeniny (hmotn.%) pro dosažení samozhášivosti polymeru (19)	34
Tab. 4. Hořlavost různých materiálů vyjádřená kyslíkovým číslem (19).....	35
Tab. 5. Hodnoty procentuálního protažení při přetržení a píku uvolněného tepla měřené konickou kalorimetrií při 50 kW/m ² pro vzorky polyethylenu obsahujícího polymer-vrstvený silikát a tradiční retardéry hoření (9)	40
Tab. 6. Hodnoty teploty tepelné distorze PP s různými plnivy (31).....	42
Tab. 7. Vliv plniva na termální stabilitu polymerů (31)	43
Tab. 8. Údaje o rozlišení a zvětšení metody TEM a SEM.....	47

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma struktur polymer-vrstvených silikátových nanokompozitů (9)	10
Obr. 2. Struktury CGC katalyzátoru (16)	17
Obr. 3. Diiminové katalyzátory živé polymerace ethylenů a vyšších alkenů (18)	18
Obr. 4. Stereoizomery polypropylenu: <i>a</i> -izotaktický, <i>b</i> -syndiotaktický, <i>c</i> -ataktický (21) ...	21
Obr. 5. Schéma jílů s 2:1 vrstevnatou strukturou (9).....	28
Obr. 6. Difrakční princip na vrstevnatém systému (27).....	45
Obr. 7. Princip skanovacího elektronového mikroskopu (37)	46

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyethylen
PP	polypropylen
EVA	kopolymer ethylenu s vinylacetátem
PB	poly - 1 - buten
MMT	montmorillonit
XRD	rentgenová difrakce
SEM	skanovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
AFM	mikroskopie atomárních sil
HDT	teplota tepelné distorze