

Nanokompozity typu polyethylen/jíl

Nanocomposites polyethylene/clay

Petra Honová

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Dagmar Měřinské Ph.D. za odborné vedení, poskytnuté konzultace, pomoc při experimentech a za její cenné rady a vlídný přístup. Dále mé poděkování patří:

Fatře Napajedla, jmenovitě Ing. Petru Mertlíkovi (kompoundace)

Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, oddělení mikroskopické analýzy, RNDr. Miroslavu Šloufovi Ph.D. (vyhotovení snímků LM a TEM)

Panu doc. Jiřímu Maláčovi (měření DMA)

Panu prof. Františku Rybníkářovi a paní Jiřince Dohnalové (měření RTG difrakční analýzy)

Bc. Haně Kubišové a slečně Libuši Václavkové za pomoc při přípravě a měření vzorků.

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

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 10. 05. 2005

.....

podpis diplomanta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním vlastností nanokompozitů na bázi polyethylenu a ethylvinylacetátového kopolymeru. Jako plniva byly použity celkem čtyři druhy komerčně dostupných nanoplňiv, jednalo se o Nanofily s různým typem organické látky jako interkalantu a s různou koncentrací. Dále byla použita vlastní připravena plniva na bázi montmorillonitu interkalovaného ethylenglykolem a ditethylenglykolem. Pro posouzení vlivu koncentrace MMT na konečné vlastnosti byly od každého Nanofilu připraveny dvě koncentrace. U připravených interkalátů byly připraveny směsi pouze s jednou koncentrací plniva. Hodnocení dosažené úrovně exfoliace a vlastností vzorků bylo provedeno pomocí světelné mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy, dynamické mechanické analýzy, tahové zkoušky a zkoušky paropropustnosti. Bylo zjištěno, že v případě PE matrice byly pro některé typy Nanofilů získány uspokojivé výsledky. Podrobné hodnocení dosažených výsledků je uvedeno v diskuzi výsledků a následně shrnuto v závěru této diplomové práce.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the research of nanocomposites with polyethylene and EVA copolymer matrix. As fillers four types of commercial nanofillers were used – Nanofil – with various content of organic compounds and with different concentration. Moreover our own prepared nanofillers based on montmorillonite were prepared. MMT was intercalated by ethylenglycol and diethylenglycol. To evaluate the influence of the MMT concentration on the final nanocomposite properties two different concentration of Nanofil were discussed. In the case of the own produced intercalates only one concentration was prepared. The evaluations of reached exfoliation level and specimen properties were carried out on light microscopy and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, dynamic mechanical analysis, tensile test and water vapour transmission test. It was found out that in the case of the PE matrix for some types of Nanofils the satisfactory results were obtained. More detailed data are listed in the discussion of results and then commented in the summary of this diploma thesis.

OBSAH

ÚVOD	7
TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1. POLYOLEFINY	9
1.1.1. Polyethylen.....	9
1.1.2. Výroba polyethylenu o nízké hustotě (LDPE)	10
1.1.3. Výroba polyethylenu o vysoké hustotě (HDPE)	11
1.1.4. Chemické složení a struktura polyethylenu.....	15
1.1.5. Vlastnosti polyethylenu.....	15
1.1.6. Modifikace polyethylenu.....	17
1.1.7. Zpracování polyethylenu	17
1.1.8. Použití polyethylenu	20
1.1.9. Kopolymer ethylenu s vinilacetátem.....	20
1.2. JÍLOVÉ MINERÁLY	21
1.2.1. Rozdělení jílových minerálů.....	22
1.2.2. Minerály skupiny smektitů.....	23
1.2.3. Struktura a krystalochemie	24
1.2.4. Mezivrství smektitů.....	25
1.2.5. Strukturní uspořádání a rtg. difrakční obraz smektitů.....	25
1.2.6. Dehydratace a rehydratace smektitů	26
1.2.7. Modifikované formy smektitů	26
1.2.8. Využití minerálů skupiny smektitů.....	27
1.2.9. Klasifikace jílu – montmorillonitu.....	28
1.2.9.1.Modifikace jílu MMT.....	29
1.3. NANOKOMPOZITY	31
1.3.1. Struktura nanokompozitu polymer – jíl	32
1.3.2. Příprava nanokompozitů	34
1.3.3. Kompoundace	35
1.3.4. Nanokompozity na bázi polyolefin/jíl.....	35
2. POUŽITÉ METODY HODNOCENÍ VZORKŮ	37
2.1. RENTGENOGRAFIE	37
2.2. Mikroskopické metody hodnocení morfologie polymerů	39

2.2.1. Světelná mikroskopie	40
2.2.2. Elektronová mikroskopie – obecně.....	42
2.2.2.1. TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	42
2.3. DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA).....	45
2.4. TAHOVÁ ZKOUŠKA	47
2.5. PAROPROPUSTNOST.....	48
3. STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	50
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	51
4.1. Příprava zkušebních vzorků.....	51
4.1.1. Interkalace Cloisite® Na.....	51
4.1.2. Míchání směsi.....	52
4.1.3. Lisování.....	54
4.1.4. Vytlačování fólií	54
4.2. Hodnocení připravených vzorků.....	56
4.2.1. Rentgenová difrakční analýza	56
4.2.2. Světelná mikroskopie	56
4.2.3. Transmisní elektronová mikroskopie.....	56
4.2.4. Dynamická mechanická analýza.....	56
4.2.5. Tahová zkouška	57
4.2.6. Paropropustnost	57
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	58
5.1. NANOKOMPOZITY NA BÁZI PE/JÍL.....	58
5.1.1. Rentgenová difrakční analýza	58
5.1.2. Světelná mikroskopie.....	62
5.1.3. Transmisní elektronová mikroskopie.....	64
5.1.4. Dynamická mechanická analýza.....	66
5.1.5. Mechanické vlastnosti.....	68
5.1.6. Paropropustnost	75
5.2. NANOKOMPOZITY NA BÁZI EVA ₁ /JÍL	80
5.2.1. Rentgenová difrakční analýza	80
5.2.2. Světelná mikroskopie.....	82
5.2.3. Dynamická mechanická analýza.....	84
5.2.4. Mechanické vlastnosti.....	86
5.3. NANOKOMPOZITY NA BÁZI EVA ₂ /JÍL	92

5.3.1. Rentgenová difrakční analýza	92
5.3.2. Světelná mikroskopie	94
5.3.3. Mechanické vlastnosti	96
ZÁVĚR	103
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	107
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	110
SEZNAM OBRÁZKŮ	112
SEZNAM TABULEK	115

ÚVOD

Nanokompozity typu polymer – jíl jsou polymery, které obsahují jílové částičky o velikosti jednoho nanometru. Tyto nanokompozity jsou tvořeny spojením dvou rozlišných materiálů organického a minerálního původu. Za látku organickou považujeme konkrétní polymer a látku minerálního původu právě jíl.

Nejčastěji používanými jíly jsou konkrétně smektitové jíly, které jsou jedinečné a existují v přírodě ve formě turbostratických útvarů, které jsou hydrofilní a mohou se rozpadnout na destičky tenké jeden nanometr. Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes jíly uplatňují také v papírenství, gumárenství, při výrobě plastů, ve farmacii a kosmetice, navíc také jako přísady barev, katalyzátory, dále například vytvářejí bariéry proti propustnosti. Nejvíce používaným jílovým minerálem je přírodní montmorillonit. Montmorillonit je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Vzniká také zvětráváním sopečných popelů a skel. Předtím než však tento montmorillonit použijeme k přípravě nanokompozitu, musíme jej chemicky modifikovat, aby se jeho hydrofilní charakter změnil na organofilní, čímž se zlepší jeho mísitelnost s polymerní matricí. Podle druhu polymeru se používají různá modifikační činidla např. imidazoly, silany, polyimidy, polyestery, aminokyseliny atd.

Nanokompozity vznikají zabudováním molekul polymeru do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, přičemž získáme materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat nebo doladit podle potřeby. Další předností je nízká cena ve srovnání s obdobnými látkami.

Původ těchto moderních polymerů může být připsán průkopnické práci Wallace H. Carotherse ve firmě Dupont, kde jeho vrcholným úspěchem byla syntéza nylonu jako vynikající náhrada hedvábí.

První použití polymer-jílu nanokompozitu nalezneme ve firmě Toyota – v centrální vědecké laboratoři, kde byly tyto dvě odlišné organické a minerální látky úspěšně spojeny. První praktická aplikace nanokompozitu byla použita jako Nylon-Montmorillonit Nanokompozit při výrobě rozvodového řemenu (Timing belt) v automobilu Toyota Camry. Tento nanokompozit projevil rozsáhlé zvýšení tahových sil, modulu a zvýšil teplotu tepelné deformace. Tento nanokompozit měl také nižší propustnost plynu, citlivost na vodu a koeficient tepelné roztažnosti. Všechny tyto vlastnosti je dosahováno bez ztráty

jasnosti polymeru. Bylo také zjištěno, že nanokompozity mají takové vlastnosti, jako zpomalené hoření a zvýšenou UV odolnost, které v čistých polymerech přítomny nejsou.
(1)

Pro tyto vynikající vlastnosti se nanokompozitní materiály staly velkým zájmem vědeckého výzkumu, který neustále roste. Nanokompozity se staly výborným materiálem pro použití v různých odvětví průmyslu, jako v průmyslu v automobilovém, obalovém, v zemědělství a stavebnictví.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Polyolefiny

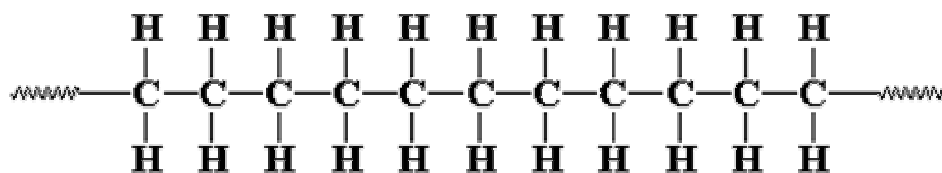
Mezi polyolefiny patří řada polymerů uhlovodíků s jednou dvojnou vazbou umístěnou na prvním uhlíku. Polyolefiny představují kvantitativně největší skupinu syntetických polymerů, což je způsobeno především snadnou dostupností surovin pro výrobu monomerů. Dalším důvodem pro jejich široké rozšíření je dobrá zpracovatelnost. Nejvýznamnějšími polyolefiny jsou polyethylen, polypropylen, poly-1-buten, polyisobutylen a poly-4-methyl-1-penten.

1.1.1. Polyethylen

Výchozím monomerem je ethylen C_2H_4 , bezbarvý nasládlý plyn, mírně narkotických účinků. Zkapalněný vře při normálním tlaku, při $-103,7^\circ C$. Je značně reaktivní, hlavně s látkami, které mají schopnost vázat elektrony jako halogeny, kyseliny apod. Zapálen na vzduchu tvoří třaskavou směs.

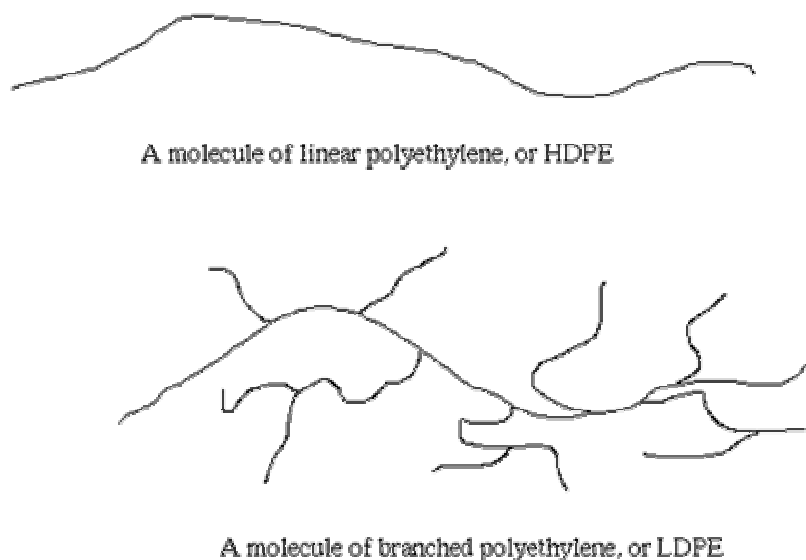
Ethylen se získává z ropy, zemního plynu a uhlí. Samotný ethylen se v ropě, zemním plynu ani uhlí nevyskytuje, ale vzniká jako vedlejší reakční zplodina při tepelném zpracovávání těchto surovin. Za použití katalyzátorů lze získat v odpadajících plynech až 30% obj. ethylenu. Ethylen se izoluje od ostatních plynů raktifikací, zpravidla za nízkých teplot a tlaku. Před zkapalněním se plyny stlačují a zbavují vlhkosti. V kolonách se oddělí nejprve methan a vodík, v další koloně se dělí ethylen v čistotě 95 – 98%. Získaný surový ethylen se dále dočistí zpravidla chemicky. Nečistoty velmi zhoršují kvalitu polymeru.

(2)



Obr. 1. Strukturní vzorec polyethylenu (6)

Vzhledem k tomu, že rozdíly ve struktuře se nejvíce projevují v hustotě polyethylenu (dále jen PE), dělí se obvykle na polyethylen o nízké hustotě (low density polyethylene, LDPE), který má při 23°C hustotu zpravidla 0,915 až 0,925 g.cm⁻³, a polyethylen o vysoké hustotě (high density polyethylene, HDPE) o hustotě při 23°C zpravidla 0,950 – 0,960 g.cm⁻³. Polyethylen o hustotě 0,925 – 0,940 g.cm⁻³ bývá zpravidla označován jako polyethylen o střední hustotě (medium density polyethylene, MDPE) (2)



Obr. 2. Na tomto obrázku vidíme, jak vypadá řetězec lineárního PE, nebo-li HDPE (horní část); pod ním pak řetězec rozvětveného PE či-li LDPE (6)

1.1.2. Výroba polyethylenu o nízké hustotě (LDPE)

Řetězce makromolekul LDPE jsou silně rozvětvené, a proto se často označuje jako rozvětvený polyethylen. Nízkohustotní polyethylen se vyrábí vysokotlakou a výhradně radikálovou polymerací.

Polymerace probíhá při teplotě kolem 200°C a tlaku 150 až 300 MPa v přítomnosti malého množství (0,05 – 0,1%) kyslíku, který účinkuje jako iniciátor. Polymerace probíhá do

spotřebování kyslíku a pak ustává. Se zvyšováním koncentrace kyslíku stoupá konverze a klesá relativní molekulová hmotnost PE. Technické provedení polymerace probíhá tak, že pečlivě vyčištěný ethylen se mísí s kyslíkem a stlačuje se několikastupňovými kompresory. Tavenina polymeru opouští poslední separátor ve formě pásků a stabilizuje se proti oxidaci přidávkem antioxidantů, obvykle ve šnekovém vytlačovacím stroji za polymerační zařízení. Pigmenty, barviva, plniva, UV-stabilizátory a ostatní přísady se do PE vpravují nejčastěji odděleně na dvouválcích, hnětacích či vytlačovacích strojích. Hodnota M_w leží v rozmezí 30 000 až 300 000.

1.1.3. Výroba polyethylenu o vysoké hustotě (HDPE)

HDPE má převážně lineární strukturu, a proto bývá často označován jako lineární polyethylen. Jeho výroba se uskutečňuje při nízkých nebo středních tlacích a proto bývá také označován jako nízkotlaký a středotlaký polyethylen. Málo rozvětvený lineární PE se podařilo připravit v 50. letech třemi postupy probíhajícími jako polyinzerce na katalyzátorech z přechodných kovů. Byly to Zieglerův nízkotlaký postup a středotlaké postupy firmy Philips Petroleum a Standard Oil. V současné době se používají hlavně dva základní typy katalyzátorů: Zieglerovy nebo Philipsovy katalyzátory. Novinkou výroby polyethylenu je polymerace s metallocenovými katalyzátory (3)

Polymerace ethylenu s Zieglerovými katalyzátory

Typickým příkladem Zieglerova katalyzátoru je triethylaluminium nebo diethylaluminiumchlorid v kombinaci s $TiCl_4$. Zieglerovy heterogenní katalyzátory umožňují polymeraci ethylenu v uhlíkovém prostředí při normálním tlaku a teplotě, a přitom velkou rychlostí a ve vysoké konverzi. V současné době existují tři postupy výroby HDPE: suspenzní, roztokový a v plynné fázi.

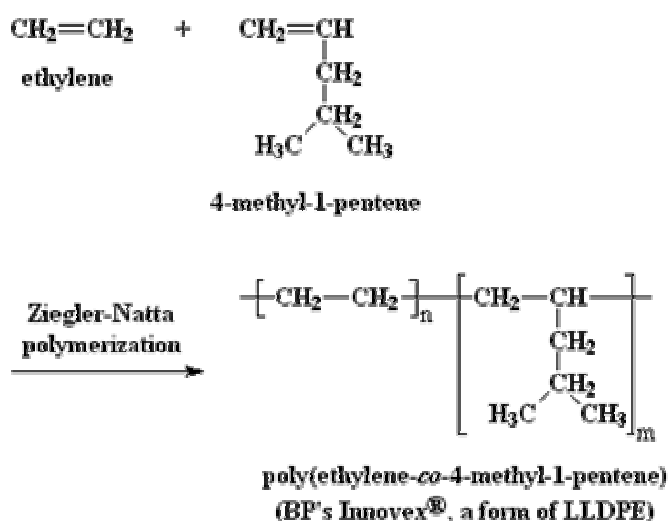
Suspenzní postup je vlastně srážecí polymerací. Polymerace probíhá v prostředí rozpouštědla, ve kterém je monomer rozpustný a polymer v podstatě nerozpustný (v hexanu nebo benzínové frakci). Pracuje se při teplotách pod $100^\circ C$ (zpravidla 60 až $75^\circ C$) za míchání a chlazení. Tlak je do 4 MPa. Hodnota M_w klesá s teplotou a stoupá s tlakem.

Hodnota M_w bývá mezi 50 000 až 300 000. Suspenzní postup se hodí i pro přípravu HDPE s velmi vysokou molekulovou hmotností. Tento polyethylen s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMW-PE) má výbornou rázovou houževnatost i při nízkých teplotách.

Při roztokovém postupu se rovněž používá jemně disperzní heterogenní katalyzátor, ale monomer i polymer jsou rozpuštěny. Pracuje se za teplot nad 130°C (150 až 240°C). Potřebné relativně vysoké reakční teploty si vynucují vyšší tlaky (3 až 6 MPa).

Polymerace v plynné fázi umožňuje získávat zrna polymeru o průměru cca 500 μm s úzkou distribucí velikosti zrn, což je dáno katalyzátory o vysoké účinnosti, jejichž zbytky se nemusí z polymeru odstraňovat. Jako reakční médium zde slouží plynný ethylen.

Ethylen je polymerován ve fluidní vrstvě v plynné fázi bez použití kapalného média. Používá se vysoce aktivní katalyzátor, který se nemusí po polymeraci odstraňovat. Katalyzátor je chromový v kombinaci s ethylaluminiumdichloridem na nosiči, kterým je silika s velmi nízkým obsahem Al. Polymerace ve fluidní vrstvě polyethylenového prášku probíhá za tlaku 2 MPa a při teplotě 85 až 110°C . Práškový PE je ethylenem z reaktoru vynášen do zásobníků a z nich se pak pneumaticky dopravuje k homogenizaci. Po přidávku aditiv se granulje extrudérem za chlazení proudem vody, přičemž se získávají téměř dokonalé kuličky. Plyn z reaktoru se vede k recyklaci. Touto technologií se v současné době získává přes 25% světové výroby HDPE. (3,4)



Obr. 3. Ukázka Ziegler-Natta polymerace (6)

Polymerace ethyleny s Philipsovy katalyzátory

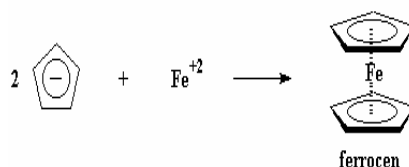
Philipsové katalyzátory se připravují impregnací křemičité hlínky (aluminosilikátu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) o vysokém specifickém povrchu vodným roztokem CrO_3 a následující tepelnou aktivací za přítomnosti neredukujících plynů (dusíku, vzduchu) při teplotě 500°C . Polymerace se provádí v prostředí cyklohexanu jako rozpouštědla při teplotách 125 až 160°C a tlaku $3 - 3,5$ MPa. Katalyzátor má vysokou účinnost a za polymeračním reaktorem se buď odstřeďuje, nebo odfiltruje. Z ochlazeného roztoku o koncentraci 6 až 12% vypadává PE (3)

Polymerace ethyleny s metallocenovými katalyzátory

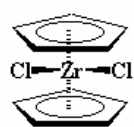
Metallocenová polymerace je zaznamenává velký úspěch od doby vynalezení Ziegler-Natta polymerace. Důvodem je, že polyethylen vyráběný touto polymerací má mnohem větší molekulovou hmotnost než polyethylen vyráběný Ziegler-Natta polymerací. Má dokonce lepší vlastnosti než Kevlar (jedná se o název nylonu, který se používá k výrobě neprůstřelných vest). Ale jsou zde i jiné vlastnosti, než vysoká molekulová hmotnost. Metallocenovou polymerací můžeme získat specifickou takticitu dle našich přání. Můžeme získat ať už syndio- nebo isotaktické polymery.

Metallocenová polymerace je v podstatě polymerace s metallocenovými katalyzátory. Přičemž metallocen je pozitivně nabitý kovový kationt vložený mezi dva negativně nabité cyklopentadienylové aniony. Cyklopentadienylový anion je vlastně malý ion, který získáme z molekuly cyklopentadienu.

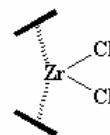
Cyklopentadienyl vystupuje jako běžný aniont a s kovovými kationty tvoří soli.



Pokud má kov vyšší náboj, pak se váže s více anionty. Např. pro Zr^{4+} se dá připravit sendvičová sloučenina:

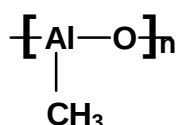


bis-chlorozirkonocen

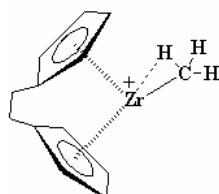


Polymerace

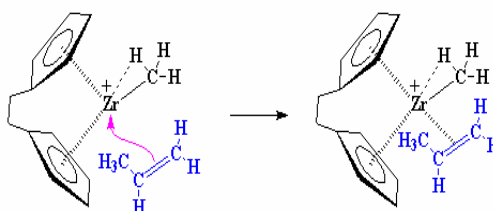
V první fázi se metallocen aktivuje přidavkem MAO (methylalumoxan).



Jedna z methylových skupin se odštěpí a vznikne zvláštní kationt.

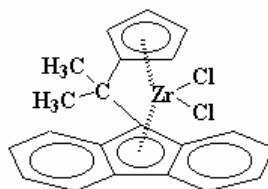


Vzniklý kationt je vlastním propagátorem polymerní reakce. Může vytvořit komplex s vinylovým monomerem, např. s propylenem.



Vzniklý komplex nevydrží dlouho. Elektrony se dají do pohybu a dojde k přesmyku za vzniku řetězce se třemi uhlíky. Poté následuje propagace.

Změnou derivátu cyklopentadienyly v metallocenu lze docílit jiného strukturního uspořádání řetězce. Následující metallocen umožňuje přípravu syndiotaktického polypropylenu.



1.1.4. Chemické složení a struktura polyethylenu

Hlavní složkou polyethylenu je řetězec složený z CH_2 skupin, mohou však být přítomny také skupiny CH_3 , nenasycené vazby i kyslík. Počet dvojných vazeb bývá 0,3 – 1 na jednu makromolekulu. Kyslík je vázaný nejčastěji v ketonických, aldehydických, nebo hydroxylových skupinách.

Větvení, spolu s molekulovou hmotností a její distribucí, značně ovlivňují výsledné vlastnosti PE. Struktura polymeru záleží na způsobu přípravy, úseky řetězců tvoří krystalické oblasti. Obsah krystalického podílu je tím větší a také krystality jsou tím větší, čím je řetězec lineárnější a má méně nepravidelností. Je také závislý na molekulové hmotnosti a na teplotě

(2,4)

1.1.5. Vlastnosti polyethylenu

Polyethylen je tuhá látka, v tenkých vrstvách nebo filmech ohebná, téměř průhledná, popř. s mléčným zákalem. Na omak má voskovitý charakter. Všechny typy PE mají vysokou krystalinitu. Teplota tání se pohybuje mezi 105 až 136°C, lišící se hustotou polyethylenu. PE má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi stálý proti chemickým činidlům a za normální teploty se nemění účinkem H_2SO_4 , HCl , HNO_3 i HF . Omezená je jeho stálost proti oxidačním činidlům. PE nepropouští vodní páru a je mrazuvzdorný. Absorbuje tuky, uhlovodíky, aminy, ethery, ketony i jiné kapalné organické sloučeniny, které jím zvolna difundují. Podléhá studenému toku a má sklon k praskání pod napětím.

Chemická odolnost PE závisí na jeho struktuře. Větší krystalický podíl činí PE vždy chemicky odolnějším. Při pokojové teplotě může polyethylen botnat v alifatických, aromatických a chlorovaných uhlovodících, což ovlivňuje jeho fyzikální vlastnosti. Pod odpaření rozpouštědla se původní vlastnosti polymeru v podstatě vrátí. Těžko odpařitelné látky vyvolávají změny trvalé (oleje, vazeliny, tuky). Jejich vliv se projeví zvláště tehdy, jsou-li výrobky z PE pod napětím. V takovém případě praskají často samy a potom mluvíme o korozi pod napětím. U PE ovlivňují korozi pod napětím alkoholy, uhlovodíky, organické estery, kovová mýdla a naopak bez vlivu jsou voda, bílkoviny, cukry, kalafuna.

Na rozpustnost má vliv molekulová hmotnost a teplota, obsah krystalického podílu a jiné faktory. Propustnost pro plyny a páry se vysvětluje kombinací rozpouštění a difuze. Polyethylen propouští nepochybně organické látky lépe než polární, vlivem své nepolární povahy. Například voda jako polární látka proniká vrstvou PE podstatně méně než např. benzín. (3,5)

Tepelná oxidace se objevuje při zpracování polymeru za zvýšených teplot a přístupu vzduchu (válcování, svařování). Fotochemická oxidace nastává u výrobků, které jsou vystaveny slunečnímu záření. Jeho účinek je podobný, jako působení zvýšené teploty. Kyslík se při oxidaci váže za vzniku aldehydických a ketonických skupin v řetězcích. Tím se zvýší křehkost a zhorší elektrické vlastnosti. Pro potlačení oxidace se přidávají antioxidační přísady, ke snížení vlivu světla saze.

LDPE je stálý v rozmezí teplot -50 až 85°C , taje při 105 až 115°C a rozkládá se nad 280°C . Zpracovatelské teploty závisí na tavném indexu a na metodě zpracování. (2,5)

Výhodnými charakteristikami PE jsou:

- nízká cena
- snadná zpracovatelnost
- výborné elektroizolační vlastnosti
- velmi dobrá chemická odolnost
- tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách
- průhlednost tenkých fólií
- nízká permeabilita vodních par
- zdravotní nezávadnost

Použitelnost PE je omezena:

- nízkým bodem měknutí
- sklonem k oxidaci
- zákalem materiálu v tlustších vrstvách
- voskovitým vzhledem a nízkou odolností proti poškrábání
- nízkou pevností v tahu
- vysokou permeabilitou plynů

1.1.6. Modifikace polyethylenu

Běžně vyrobený polymer se před zpracováním musí vhodně upravit, a to stabilizovat proti účinkům teploty, světla, kyslíku, případně barvit, plnit, měkčit a posléze granulovat.

K zabránění účinkům teploty vůči polymeru se používá tepelný stabilizátor, který nesmí být prchavý, vyluhovatelný vodou, jedovatý a ani zapáchající a musí chránit polymer za zpracovatelských teplot. Stabilizátory se zamíchávají do PE před granulací.

Proti slunečnímu záření se přidávají do PE světelné stabilizátory. Mohou používat některé pigmenty a látky absorbující ultrafialové paprsky. Je známo několik druhů světelných stabilizátorů, nejlepší ochranou jsou však saze, které absorbují všechno záření. Přidává se jich okolo 2%. Vhodně stabilizované výrobky mohou mít v tropických klimatech životnost 3 – 6 let, u nás se prodlužuje asi na dvojnásobek.

Přírodní zabarvení polyethylenu není zvláště líbivé a pro spotřební účely je většinou nutné jej zabarvovat. To lze provádět barvivy. Používá se anorganických i organických barviv a pigmentů běžného výběru. Podmínkou však je, aby barviva nevystupovala na povrch výrobků, vydržela podmínky zpracování a byla na světle dostatečně stálá při používání.

Přídavkem plniv k PE se zpravidla sleduje zvětšení váhy a zlevnění výrobku. Speciální přísady se k PE přidávají pro docílení zvláštních vlastností, např. odstranění statické elektřiny nebo zmenšení hořlavosti. (2,3,4)

1.1.7. Zpracování polyethylenu

Polyethyleny se dají zpracovávat všemi obvyklými metodami zpracování termoplastů – vstřikováním, vytlačováním a vyfukováním.

Vstřikování

Vstřikováním se označuje takový způsob tváření polymerních materiálů, při kterém zplastifikovaný materiál se vstřikuje vysokou rychlostí do uzavřené dutiny formy, které je

temperována. Materiál se plastikuje v plastikační jednotce, která je součástí vstřikovacího stroje. Plastikací rozumíme převedení materiálu do plastického stavu, zpravidla účinkem tepla. Účinkem vstřikovacího tlaku teče zplastifikovaný materiál přes vstřikovací trysku a vtokové kanály do dutiny formy.

Vstřikováním lze zpracovat jak termoplasty, tak i reaktoplasty a kaučukové směsi. Zatímco u termoplastů je interval tváření neomezený, v dalších dvou případech je tento interval omezen v důsledku probíhajícího síťování. Čím je teplota vyšší, tím je tvářecí interval kratší. Vstřikovat se mohou ztužené i lehčené materiály. Zmetky a vtokové zbytky z termoplastů se mohou znovu zpracovat. Bez potíží se zpracovávají materiály vysoce stabilní (např. PE, PP, PS).

Vstřikovací cyklus zahrnuje dvě oblasti: jedna se vztahuje k plastikační jednotce, druhá k formě. Forma se uzavírá uzavírací jednotkou, která může pracovat na mechanickém, hydraulickém nebo kombinovaném principu. K uzavřené formě se přisune plastikační jednotka, ze které se vstříkne zplastikovaný materiál do dutiny formy. Doba po kterou se plní dutina formy se nazývá doba plnění (8-10)



Obr. 4. Ukázka vstřikovacího stroje (7)

Vytlačování

Vytlačováním se rozumí proces, při kterém je materiál tvářen průtokem přes profilovaný otvor (hubici) do volného prostoru. Potřebný tvářecí tlak lze vyvozovat na zpracovávaný materiál několika způsoby. Nejčastěji se setkáváme s použitím šneku. Méně běžné je

použití pístu. Podle toho pak rozdělujeme vytlačovací stroje na šnekové a pístové. Šnekové stroje mohou být jednošnekové, dvoušnekové i vícešnekové.

Materiál, který vstupuje do šneku je jím dopravován a homogenizován. Ve směru násypky začíná pásma vstupní, ve kterém materiál vstupuje do šnekového profilu buď v sypké formě nebo ve formě pásu. Potom následuje pásma přechodové, kde materiál zpravidla přechází do taveniny. Poslední pásma je výstupní. Ve výstupním pásmu vystupuje materiál obvykle přes lamač se sadou sít do vytlačovací hlavy. Široký sortiment výrobků vyžaduje rozmanité typy vytlačovacích hlav, například širokoštěrbinová hlava, která se používá pro vytlačování desek a plochých fólií. Šnek je charakterizován průměrem a délkou, je to válcové těleso opatřené profilem, který je určen stoupáním resp. úhlem stoupání a hloubkou (8,10,11)



Obr. 5. Ukázka vytlačovacího stroje (7)

Vyfukování

Vyfukování dutých výrobků zahrnuje sled opakujících se operací, sloužících k výrobě předtvaru neboli parizonu, ze kterého se potom v uzavřené formě zhotoví dutý výrobek účinkem vnitřního přetlaku. Vyfukováním lze také vyrábět fólie, jak z rozvětveného tak z lineárního polyethylenu.

Polotovary z PE lze ohýbat a tvarovat (LDPE při teplotě 100 až 115°C, HDPE při 125 až 135°C). Pro spojování dílců z polyolefinů se osvědčilo svařování. Nepolární chemická struktura polyolefinů vede k potížím při lepení a potiskování, které lze překonat ožehnutím plamenem, koronovým výbojem nebo ponořením do kyseliny chromsírové (9,12)

1.1.8. Použití polyethylenu

Převážná část produkce rozvětveného polyethylenu LDPE je zpracovávána na fólie (od těžkých izolačních a technických obalovin až po tenké transparentní fólie). Dalším hospodářsky velmi významným aplikačním polem je oplášťování vodičů a kabelů. Mezi LDPE jsou i typy určené k nanášení tenkých povlaků na substráty, především na papír. Vícevrstvé sáčky laminované polyethylenem se používají k balení různých výrobků, které mají být chráněny před vlhkostí. Pro izolaci kabelů se používá lehce zesíťovaný LDPE. PE lze zesíťovat působením elektronového záření nebo peroxidů. Předměty ze síťovaného LDPE odolávají vroucí vodě, jsou mnohem méně rozpustné, odolnější vůči chemikáliím, jsou tvrdé.

Lineární polyethylen HDPE je stálejší proti organickým rozpouštědlům než rozvětvený PE. Vzhledem k vysoké krystalinitě vykazuje větší bílý zákal. Vyšší krystalinita se projevuje i jako ztužující faktor: zvyšuje modul pružnosti a tvrdost, snižuje propustnost pro plyny a páry a podporuje fixaci orientovaných řetězců. To se využívá u fólií a pásků pro textilní a vázací účely. Vyšší krystalinita se však negativně odráží ve snížené odolnosti proti korozi za napětí. Teplotní použitelnost HDPE je krátkodobě až 110°C. HDPE se zpracovává hlavně vstřikováním, vyrábí se z něj velké duté předměty, trubky a fólie. Mezi významné aplikace HDPE patří velké zásobníky na odpadky (o objemu až 1 100 l), palety a velké vyfukované produkty (2,3,5)

1.1.9. Kopolymer ethylenu s vinylacetátem (EVA)

Kopolymer ethylenu s vinylacetátem se vyrábějí blokovou radikálovou vysokotlakou polymerací při 140 Mpa a 180 až 250°C. Představují asi 5% výroby LDPE. Vlastnosti kopolymerů závisí na obsahu vinylacetátové (VA) složky. Kopolymery jsou průsvitné až průhledné, mají vysokou pevnost, rozpouštějí se v ketonech a v aromatických i chlorovaných uhlovodících. Lze je hodně plnit. Se stoupajícím obsahem vinylacetátu stoupá jejich průtažnost, rázová houževnatost a odolnost proti tvorbě trhlin pod napětím. Pevnost v tahu je maximální při obsahu vinylacetátu 20 až 30%. Tvrdost a tvarová stálost za tepla naproti tomu s stoupajícím obsahem vinylacetátu klesají. Největší podíl

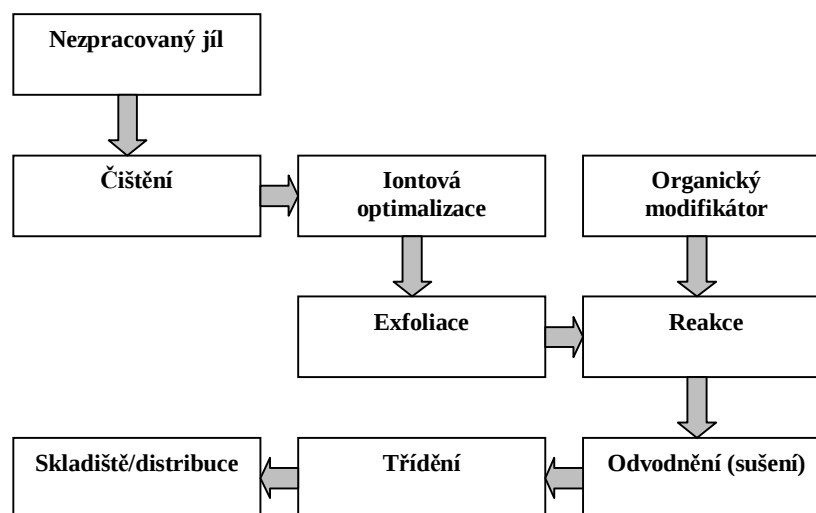
kopolymerů EVA má obsah vinylacetátu pod 7%. Fólie z kopolymerů EVA jsou dobře svařovatelné při teplotách 105 až 135°C. Hustota EVA kopolymeru je 920 – 960 kg/m³ a teplota použití od -60 až + 55°C.

Kopolymery EVA s obsahem vinylacetátu kolem 20% se vlastnostmi blíží měkčenému PVC. Používají se k výrobě fólií, ohebných hadic, obalovin aj. Kopolymery s obsahem vinylacetátu 20 až 40% se používají pro nanášení na papír, pro výrobu snímacích laků a snímacích povlaků proti korozi a jako disperze i pro nátěrové hmoty. Významné použití mají pro výrobu tavných lepidel pro polygrafický a nábytkářský průmysl. Kopolymery ethenu s vinylacetátem se osvědčily také jako modifikátory polyethylenu a polyvinylchloridu pro zvýšení houževnatosti i odolnosti proti stárnutí na povětrnosti. Produkty s obsahem vinylacetátu 40 až 70% se používají jako oxidačně sítovatelné kaučuky s nadprůměrnou tepelnou odolností. Používají se pro opláštění kabelů, topných vedení a těsnění, k výrobě těžkých pytlů a flexibilních obalů i hraček a ve stavebnictví pro fólie a profily vystavené povětrnosti (2)

1.2. Jílové minerály

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. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich zde mohou být přítomny jiné minerály a organická hmota, které mohou ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO₂, minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku (14)

Zpracování jílu



Obr. 6. Proces zpracování jílu (15)

1.2.1. Rozdělení jílových minerálů

- Jílové minerály, kde patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, které jsou uvedeny v předešlém odstavci, např. minerály skupiny alofánu atd. Tyto minerály na rozdíl od fylosilikátů bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.
- Doprovodné minerály, což jsou minerály, které mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené minerály

Fylosilikáty

Fylosilikáty dělíme na planární, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů a neplanární fylosilikáty, v jejichž strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, nebo k ohnutí, či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí.

Mezi základní koordinační polyedry z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů patří tetraedry (TO_4) a oktaedry (MA_6). Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů, a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} . Centrální kationty oktaedrů

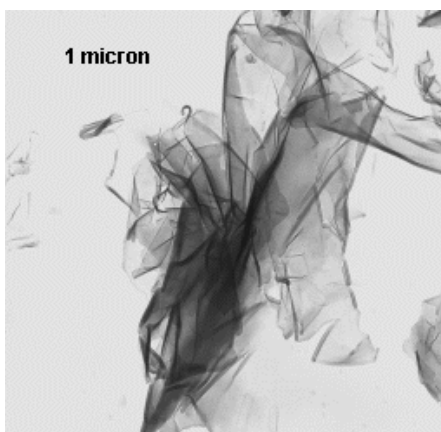
jsou označeny jako M a mohou jimi být například Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+} . Anionty mohou být nejen O, ale také OH či F.

Meziatomární vzdálenosti se s v tetraedrech a oktaedrech liší a jejich velikost je především závislá na chemickém složení, tj. na typu centrálního kationtu a typu aniontu.

„Silikátová kostra“ fylosilikátů je tvořena především tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$, v nichž je charakter vazby mezi Si a O kovalentní. Tento typ vazby vzniká při vzájemném přiblížení dvou atomů na takovou vzdálenost, která dovoluje sdílení elektronů ve vnějších slupkách (14)

1.2.2. Minerály skupiny smektitů

Minerály skupiny smektitů patří mezi technologicky nejvýznamnější jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejvíce využívané minerály této skupiny patří montmorillonit – beidelit. V technické praxi se však většinou používá bentonit, což je jílová hornina s převládajícím obsahem smektitů (převážně MMT). Právě kvalita MMT přítomného v bentonitu však do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti souvisí s jejich mineralogickým a chemickým složením. Nejčastěji se vyskytuje jeho Ca-forma, či Mg-forma. Ve vodném prostředí bentonity expandují vlivem mezivrstevní absorpce vody (12-ti násobné i vícenásobné zvětšení objemu).



Obr. 7. Ukázka TEM morfologie montmorillonitu (17)

1.2.3. Struktura a krystalochemie

Struktura těchto jílových minerálů je v podobě velmi malých krystalů s často porušenou strukturou, proto je stále předmětem zájmu. Všeobecně přijatá teorie o strukturní stavbě těchto minerálů vychází z toho, že jejich struktura je složena z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratované kationy.

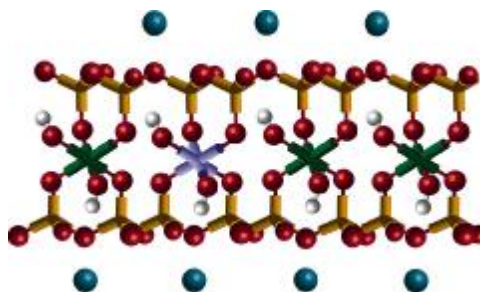
Mezivrstevní vyměnitelné kationy mohou být jednomocné (nejčastěji Na a K) a nebo dvojmocné (nejčastěji Ca).

Podle typu oktaedrické a tetraedrické substituce můžeme hovořit o „koncových členech“ dioktaedrických smektitů, jimž je právě montmorillonit.

MMT je charakteristický tím, že tetraedrické sítě nevykazují žádnou, nebo jen velmi malou míru substituce Al za Si. Náboj vrstvy 2:1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí.

Spojením oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů, mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů (včetně montmorillonitu) a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek, označených jako vrstvy:

1. Vrstvy 1:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedrů vyváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. V případě vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě
2. Vrstvy 2:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť společné dvě roviny kyslíkatých atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou. Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedrů tudíž vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků viz obr. 8



Obr. 8. Molekulární struktura montmorillonitu, ve které je jedna oktaedrická síť vázána mezi dvěma tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou (15)

1.2.4. Mezivrství smektitů

Jak již bylo řečeno, v mezivrství smektitů mohou vystupovat, jak jednomocné (Na, K), tak i dvojmocné (Ca, Mg) kationy. Se strukturou mezivrství souvisí uspořádání molekul vody, které vytváří hydratační obaly kationů. Lze tedy konstatovat, že uspořádání a množství molekul vody v mezivrství smektitů výrazně ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost, která se s větším počtem molekul vody výrazně zvyšuje (14)

1.2.5. Strukturní uspořádání a rtg. difrakční obraz smektitů

Z hlediska celkového uspořádání smektitů je důležitý vzájemný klad strukturních jednotek na sebe ve směru kolmém k vrstvám. Existují tři základní způsoby uspořádání:

- 1.) pravidelné uspořádání – kdy dochází ke vzniku periodických struktur s pravidelným kladem dvojrozměrně periodických stavebních jednotek struktury. U smektitů je tento způsob uspořádání naprosto vyjimečný.
- 2.) nepravidelné uspořádání I.druhu – nevede ke vzniku trojrozměrně periodických struktur, ale ještě je zachován jistý druh pořádku. Toto uspořádání je u smektitů mnohem častější nežli uspořádání pravidelné.
- 3.) nepravidelné uspořádání II. druhu – turbostratické – toto uspořádání rovněž nevykazuje periodicitu ve směru kolmém na vrstvy a není zachován žádný druh pořádku. Dochází ke zcela nahodilému posunu či rotaci celých stavebních jednotek struktury a to v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami. Díky zvláštnímu

charakteru mezivrsteví dochází u smektitů k tomuto nahodilému kladu dvojrozměrných periodických jednotek především na rozhraní mezivrsteví a vrstev 2:1. Tento způsob uspořádání je u smektitů nejčastější (14)

1.2.6. Dehydratace a rehydratace smektitů

Mezi velmi důležité vlastnosti smektitů patří jejich schopnost přijímat a odevzdávat vodu v závislosti na prostředí a vnějších podmínkách, jímž je smektit vystaven. Jde především o modifikaci struktury mezivrstevního prostoru.

Dehydratační proces MMT je doprovázen postupným kolapsem jeho struktury. Tento kolaps způsobený únikem mezivrstevních molekul vody lze dobře dokumentovat na změnách v poloze maxim a intenzity profilů první bazální difrakce. Se zvyšováním teploty dochází ke snižování mezivrstevní vzdálenosti a difrakční profily jsou difusnější.

Rehydratační schopnost MMT znamená přijímání vzdušné vlhkosti po zahřátí na určitou teplotu a vyjadřuje se v procentech (14)

1.2.7. Modifikované formy smektitů

Monoiontové formy

Přírodní formy smektitů mají obvykle mezivrsteví obsazeno společně kationy různého typu a typ převažujícího mezivrstevního kationu výrazně ovlivňuje vlastnosti smektit. Například převaha Na ovlivňuje jeho geologické vlastnosti (viskozitu, tixotropii, aj.). Proto je v řadě aplikací výhodné, aby byly mezivrstevní pozice obsazeny jen jedním typem kationu. Během přípravy monoiontových forem dochází nejen ke kationtové výměně v mezivrstevních pozicích, ale také k výměně kationů v pozicích na povrch částic.

Formy interkalované organickými molekulami

Při intenzivním sycení smektitů organickými látkami lze dosáhnout toho, že se organické molekuly adsorbují nejen na povrchových výměnných pozicích, ale interkalují také do mezivrstevních prostor smektitové struktury. Organické molekuly jsou rozměrově obvykle větší než stávající mezivrstevní materiál přírodního smektitu a proto je tento proces většinou spojen s výraznou expanzí struktury smektitu ve směru kolmém na vrstvy.

Před interkalací organickým kationem se obvykle převádí výchozí MMT na homoiontovou formu, například sycení ionty Na^+ či Li^+ . Vlastní interkalace organickými kationty probíhá na bázi iontovýmenné reakce, například při použití vodných roztoků chloridů, které obsahují příslušné organické kationy. Po interkalaci dochází ke zvětšení vzdálenosti mezi 2:1 vrstvami.

Interkalace organickými molekulami se běžně využívá při rentgenografické identifikaci smektitů, kdy se vzorek sytí například etylenglykolem a porovnávají se rtg. difrakční záznamy před a po sycení. U smektitů dochází vlivem interkalace k výraznému zvýšení mezivrstevní vzdálenosti a tím k posunu polohy první bazální difrakce směrem k nižším úhlům.

Formy interkalované anorganickými polykationty

Při tomto způsobu modifikace smektitů dochází k interkalaci velkých anorganických polykationtů do jejich mezivrstev. Takto modifikované formy mají oproti organicky modifikovaným formám výhodu především v tom, že jsou teplotně stabilnější. Při interkalaci smektitu nejčastěji Al-polykationty dochází rovněž k expanzi struktury a zvětšování mezivrstevní vzdálenosti, čímž je vytvořena pórová struktura, kde jsou póry definovány distribucí velkých polykationtů v mezivrsteví. Velikost pórů povrchu, stejně jako další vlastnosti takto modifikovaných forem, závisí nejen na použitém typu polykationtu, ale také na typu smektitu (14)

1.2.8. Využití minerálů skupiny smektitů

V chemickém průmyslu je bentonit používán jako nosič katalyzátorů a v ropném průmyslu se využívá například k výrobě benzínu či výrobě syntetického kaučuku. V zemědělství se bentonity využívají především na zúrodnování písčitých půd, při výrobě granulovaných krmných směsí a při kompostování. Významné místo zaujímají bentonity také ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Značný stupeň disperzity, hydrofilnost a další důležité vlastnosti umožňují použití v tomto průmyslu. Využívají se jako lékotvorné látky a jako pomocné látky při výrobě léčiv.

Pro nás nejvýznamnější je využití bentonitu při výrobě plastů, gumy, keramických materiálů. Bentonit se v omezené míře používá jako plnivo do polyuretanu a

polyesterových vláken pro výrobu textilií a do močovinoformaldehydových pryskyřic. Polyamidové kompozity plněné povrchově upraveným MMT mají dobré mechanické vlastnosti i tepelnou odolnost. Příměs bentonitu k epoxidovým pryskyřicím zvyšuje jejich skladovací stabilitu. Byl také vyvinut postup výroby montmorillonitických jílu s obsahem pyrolitického uhlíku nebo nitridu bóru, vhodných jako vyztužovací plnivo do plastů. Velmi jemně mletý bentonit byl vyzkoušen jako plnivo do gumy pro výrobu automobilových pneumatik. Bentonit má příznivý vliv na viskozitu gumy a rychlost její vulkanizace (14)

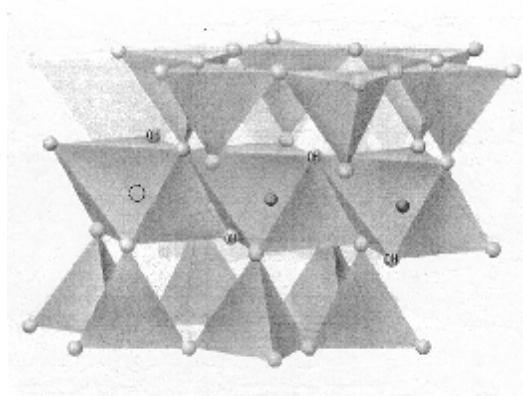
1.2.9. Klasifikace jílu - montmorillonitu

Chemická charakteristika MMT

- chemické složení: $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 - n\text{H}_2\text{O}$
- třída: **silikáty**
- podtřída: **fylosilikáty**
- skupina: **smektické jíly**

Fyzikální charakteristika MMT

- barva: **obvykle bílá, šedá nebo růžová se žlutými nebo zelenými odstíny**
- lesk: **matný**
- transparence: **krystaly jsou průzračné, hmota neprůhledná**
- štěpnost: **ideální v jednom směru, základním; v celém vzorku nezaznamenáno**
- přetržení: **nerovnoměrné**
- krystalická forma: **jednoklonná**
- vzhled krystalu: **obvykle je vystavěn z kompaktní nebo lamelární látky**
- tvrdost: **1 – 2**
- vryp: **bílý**
- ostatní charakteristiky: **pokud jsou krystaly míseny s vodou, jsou schopny mnohokrát zvětšit svůj původní objem (15)**



Obr. 9. Struktura montmorillonitu (15)

U montmorillonitu se jedná o typ vrstev 2:1, které vznikají má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou.

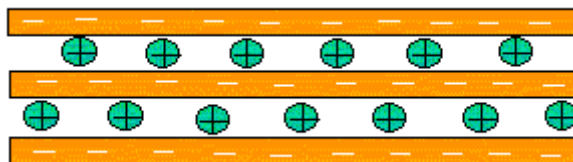
Co se týče obsahu mezivrství, konkrétně u MMT se jedná o R^* , nH_2O , kde R^* označujeme mezivrstevní kationty, kterými bývají především Na, Ca, ale i K (14)

1.2.9.1. Modifikace jílu – MMT

Montmorillonit tvoří bloky lamelové struktury nebo-li lamely. Každá lamela je méně než 10 Angströmů (Å) tenká, ale 200-krát tak široká. Prostory mezi těmito destičkami jsou nazývány jako mezivrství. Za stanovených podmínek mohou být mezivrství plněny monomermem, oligomermem nebo polymerem popřípadě jinou organickou sloučeninou. Tím dochází ke zvětšování vzdálenosti mezi destičkami, což způsobuje zvětšování jílu. Jílové destičky, které jsou plněny polymerem jsou nazývány jako interkalované. Pokud se jíl zvětšuje tak, že už se neuspořádává do pravidelných bloků, nazýváme jej jako exfoliát (19)

Montmorillonit (MMT) a jiné vrstvené silikátové jíly jsou přirozeně hydrofilní. To je dělá méně vhodné k mísení a interakci s většinou polymerních matric. Bloky jílových destiček jsou k sobě vázány pomocí elektrostatické síly. Protiionty nacházející se mezi jílovými destičkami jsou přitahovány k negativnímu náboji uvnitř jílových struktur. Protiionty

mohou být sdíleny dvěma sousedícími deskami, výsledkem jsou pak bloky destiček, které jsou spolu spjaty viz obr. 10 (19)

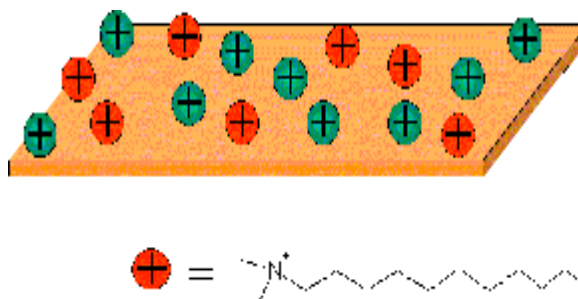


Obr. 10. Protionty spojující jednotlivé bloky destiček (19)

Před tím než bude tento jílový MMT užíván k přípravě nanokompozitů, musí být upraven. Použití kompozitů z neupravených jílovů by nebylo moc efektivní, protože většina jílovů uvnitř bloku by byla nemožná interakce s polymerní matricí. Populární a relativně snadná metoda úpravy povrchu jílu, dělající ho více kompatibilním s organickou matricí, je iontová výměna.

Kationy nejsou pevně vázány k povrchu jílu, proto mohou malé molekuly kationů nahradit kationty existující na jílu.

Pro znázornění (obráz. 11) – zelené kationty jsou sodné ionty. Některé z nich byly nahrazeny jiným kationem. Pokud jsou červené kationty kvarterní amonné ionty s dlouhými alkylovými řetězci, může být takový jílový mnohem více kompatibilní s organickou matricí. Při této výměně s různými organickými kationty může být MMT kompatibilní s širokou škálou polymerních matric. Tento proces také napomáhá oddělování jílových destiček, tzn. že mohou být mnohem snadněji interkalovány nebo exfoliovány.



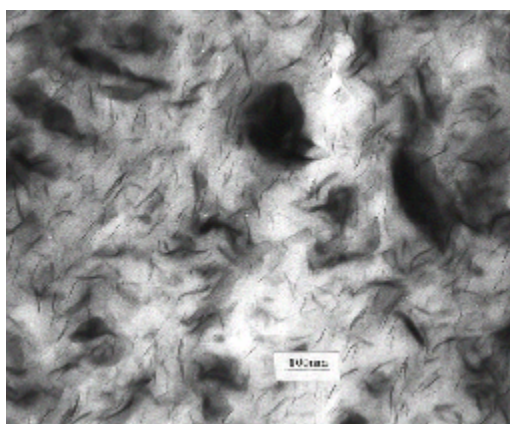
Obr. 11. Znázornění iontové výměny (20)

Nanokompozity mohou být tvořeny z interkalovaných nebo exfoliovaných jílu. Proces iontové výměny je využíván k výrobě prvního komerčního nanokompozitu/jílu – konkrétně nanokompozitu typu nylon/jíl.

1.3. Nanokompozity

Nanokompozity představují aktuální trend v materiálovém výzkumu. Kompozitní materiál je materiál, který je složený z více komponent, jejichž vlastnosti se navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu.

Nanokompozit označujeme jako kompozitní materiál, kde jedna ze složek má alespoň jeden rozměr v nanometrech, což je 10^{-9} m (22)



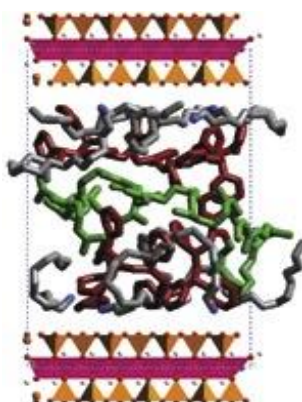
Obr. 12. Morfologie nanokompozitu (TEM) (17)

V současné době se věda zabývá zejména polymerními nanokompozity, které jsou plněny jílovými minerály. Zejména používané jsou jíly – smektity nebo jíly, které se mohou být plněny malými molekulami. Takový nanokompozit může mít příznivé vlastnosti, jako vysoká tuhost a bariérové vlastnosti.

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

Jílové minerály se dnes uplatňují také v papírenství, gumárenství, farmacii, kosmetice a při výrobě plastů. V dnešní době množství aplikací přesahuje stovku, ale nejnovější trendy se soustřeďují do několika 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 (21)

Cílem této technologie je optimalizace mechanických vlastností, jako je tvrdost, pružnost, pevnost a zlepšení tepelné stability. Tyto nanokompozity jsou perspektivní jako plastové konstrukční materiály, které oproti klasickým plastům vykazují vyšší pevnost, tvrdost a tvarovou stálost. V České republice se výzkumem týkající se využití jílových minerálů v technologiích zabývá – Katedra chemické fyziky a optiky na matematicko-fyzikální fakultě UK v Praze, Centrální analytická laboratoř Vysoké školy báňské v Ostravě a také Fakulta technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (21)



Obr. 13. Tato počítačem upravená simulace nám ukazuje postavení bloků vrstveného nanokompozitu. Kopolymer je interkalovaný mezi jílové destičky krystalického silikátu. Vrstvy takovéto struktury jsou pouze několik nanometrů tenké, tzn. asi tři atomy (22)

1.3.1. Struktura nanokompozitu polymer-jíl

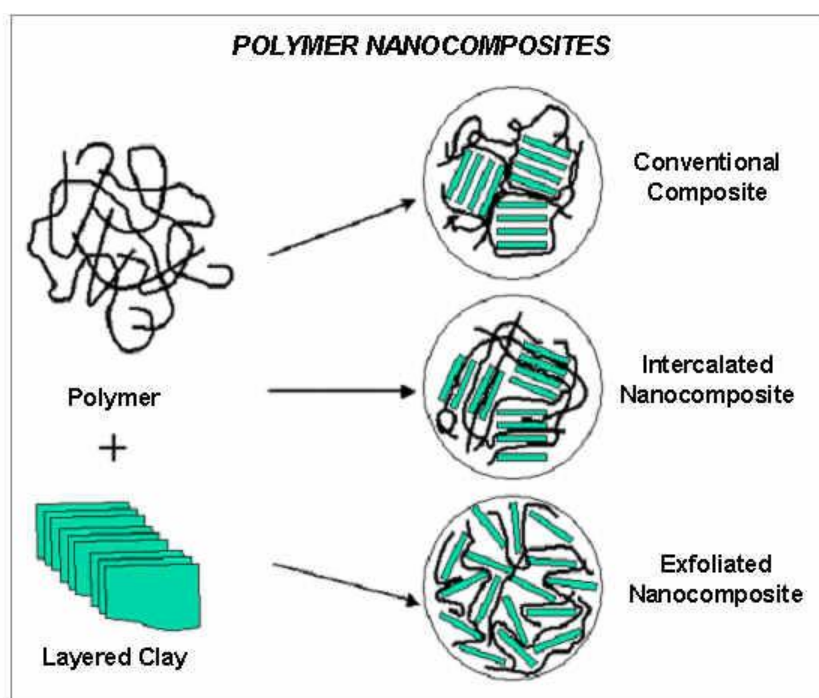
Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z částic jílového minerálu, které jsou interkalovány polymerními řetězci, obaleny a stmeleny polymerní maticí. Interkalací rozumíme zabudování molekul polymeru do vrstevnaté struktury jílu. Interkalace může v těchto případech však dosahovat tak vysokého stupně, že dojde k exfoliaci jílu, kdy jsou

silikátové vrstvy od sebe natolik vzdálené, že se již nemůže mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, ve které se střídají organické vrstvy se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozorientovatelných silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici (22)

Během exfoliace se jílové části nejen zmenší ale současně se jejich tvar změní z krychlových bloků na ploché destičky o rozměru okolo 700 m²/g.

Polymer-jílové nanokompozity můžeme tedy rozdělit do tří skupin:

- konvenční kompozity
- interkalované kompozity
- exfoliované kompozity

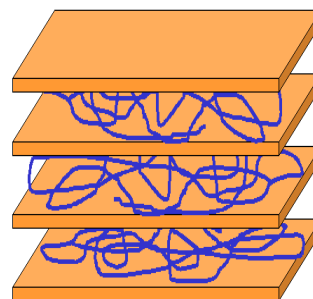


Obr. 14. Příklady polymerních nanokompozitů (17)

V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu bez proniknutí polymerní matrice do jílu, takže částice jílu působí jako mikroplnivo. V případě interkalovaných kompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy silikátů, které se tímto oddalují, ale celkově zůstávají pohromadě. V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy silikátů zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matrici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění (23)



Obr. 15.a – exfoliovaný kompozit



Obr. 15.b – interkalovaný kompozit (19)

1.3.2. Příprava nanokompozitů

Pro přípravu jílových nanokompozitů se používá několik způsobů:

- **exfoliační adsorpce** – vrstvený silikát je exfoliovaný do jednotlivých vrstev, polymer je rozpuštěn v nějakém rozpouštědle. Je dobře známo, že vrstvený silikát má slabé síly, kterými jsou vrstvy spoutány k sobě. Proto se dobře disperguje ve vhodném rozpouštědle. Polymer poté pohltí destičky nanočástic a když je rozpouštědlo odpařené, zformuje polymer do „sendviče“ a v ideálním případě vznikne vícevrstvá organizovaná struktura.
- **in situ polymerace** – při tomto postupu je silikát nabobtnaný uvnitř tekutého monomeru, protože k polymeraci může dojít mezi destičkami nanočástic. Polymerace může začít teplem, zářením, anebo difúzí vhodného iniciátoru.
- **termická interkalace** – vrstvený silikát je s polymerní matricí v roztaveném stavu. Za takovýchto podmínek a pokud je povrchová vrstva dostatečně sloučitelná s vybraným polymerem, může polymer vnikat do prostoru mezivrstev a vytvoří exfoliovaný nanokompozit. Při tomto způsobu není třeba rozpouštědla (28)

1.3.3. Kompoundace

Při přípravě nanokompozitů je důležitým krokem právě smíchání polymeru s upraveným montmorillonitem. Při míchání musí dojít k co nejdokonalejší dispergaci exfoliovaných částic plniva v polymeru, ale musíme dbát na to, aby co nejméně docházelo k degradaci polymeru a modifikovaného MMT.

Kompoundace polyethylenu s montmorillonitem není jednoduchá pro jejich různý hydrofilní charakter. Pro dosažení dobré adheze s polyethylenem je třeba tento minerál chemicky modifikovat. Používá se organofilizace. Zlepšení mezifázové soudržnosti (afinity) mezi polyethylenem a montmorillonitem se také zajišťuje přidávkou polypropylenu upraveného maleinanhydridem, ten působí jako kompatibilizátor.

Důležitým faktorem, které ovlivňuje stupeň rozmíchání je typ kompostačního zařízení. Používají se jednošnekové nebo dvoušnekové stroje. Aby došlo k rozpadu částic plniva, je nutno dodat systému energii k překonání vazebných sil mezi sítěmi montmorillonitu. Vyššímu stupni rozdispergování můžeme napomoci použitím většího namáhání v systému při kompositaci. Toho se docílí zvýšením otáček šneku, popřípadě zvolením dvoušnekového stroje namísto jednošnekového (1,29,30)

1.3.4. Nanokompozity na bázi polyolefin/jíl

Nanokompozitní polyolefiny jsou lákavou vyhlídkou na výrobu konstrukčních plastů z důvodu poměrně levného polymeru. U takových materiálů se dosahuje vyšší tuhosti a určitých teplotních změn. Požadavek vysoké tuhosti je splňován vyšším plněním, kterým se ovšem snižuje houževnatost. Dispergace nanoplňiv je však komplikovaná, protože řetězce polyolefinů nejsou polární.

Použití těchto nanokompozitů je aplikováno v automobilovém průmyslu, zvláště pro nárazníky, kryty přístrojů a obložení. Nejrychleji se rozvíjející plasty jsou termoplastické polyolefiny (TPO), jelikož jsou ale nepolární, je u nich nevýhoda ve složitější dispergaci nanoplňiv. Součásti z tohoto materiálu jsou tužší, lehčí a méně křehké za nízkých teplot ve srovnání s konvenčními polyolefinovými kompozity (s plnivem jako je mastek). Další

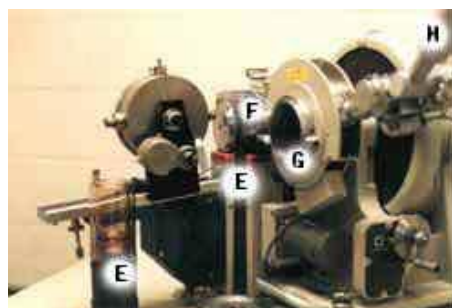
výhodou těchto nanokompozitů založených na TPO je úspora hmotnosti, která je dosažena nižším plněním než 5% (1)

2. POUŽITÉ METODY HODNOCENÍ VZORKŮ

2.1. Rentgenografie (RTG)

Tato metoda využívá difrakce rentgenového záření ke zmapování řezů, povrchů, popřípadě celých objemů monokrystalických vzorků. Udává informace o vzdálenostech mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Pomocí této metody můžeme zjistit stupeň exfoliace u nanokompozitů.

RTG záření je elektromagnetické vlnění s vlnovými délkami v intervalu $<10^{-8}; 10^{-12}>\text{m}$, které vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů na energii elektromagnetického záření. RTG záření objevil v roce 1895 německý fyzik Wilhelm Conrad Rentgen a za svůj objev obdržel v roce 1901 první Nobelovu cenu za fyziku (36)



Obr. 16. Difraktometr (37)

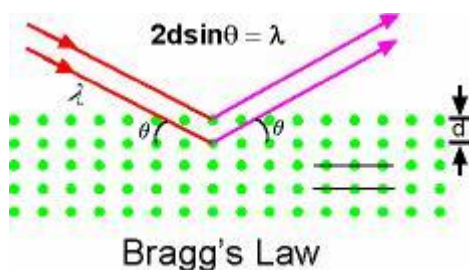
Mezi významné úspěchy 20. století patří Laueův objev difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce. Ukázalo se, že RTG paprsky po průchodu nebo po odrazu na krystalu dávají vznik difrakčnímu obrazu s charakteristickými maximy a minimy intenzity difrakčních skvrn. Pokud při experimentu necháme svazek záření z RTG lampy dopadat na krystal, pak krystalem difraktované paprsky můžeme nechat dopadat na fotografický film. Po vyvolání se na filmu budou nacházet uspořádané difrakční stopy odpovídající pravidelnému rozmístění atomů v krystalu (36)

Primárním zdrojem rentgenových paprsků je Roentgenova trubice, která obsahuje 2 elektrody mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově desítky kV.

Máme dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d a necháme na ně dopadat svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Jak víme z difrakce na mřížce, interferenční maximum difraktovaných paprsků nastává v případě, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl paprsků 11' a 22' je roven

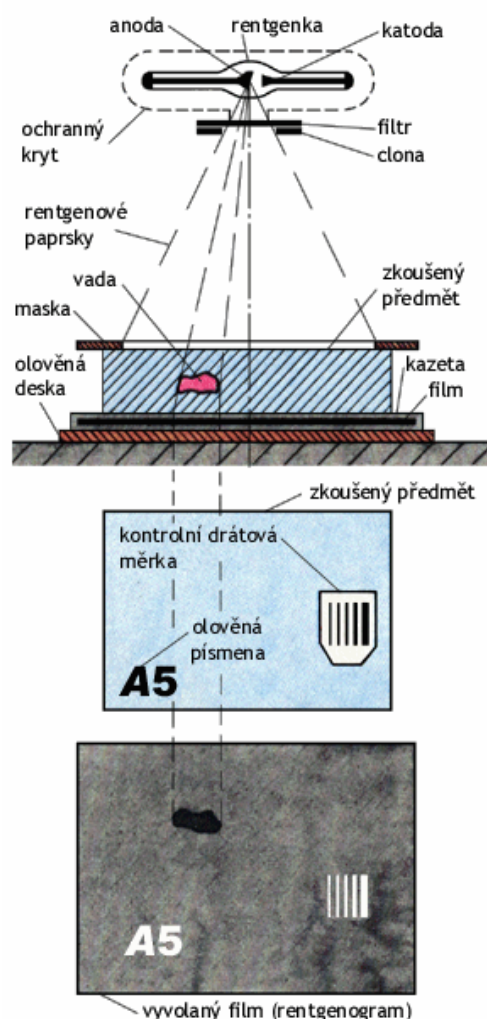
$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

To je známa **Braggova rovnice**. Známe-li vlnovou délku λ a změříme-li úhel θ , můžeme určit vzdálenosti d krystalových rovin. Na tomto principu je založena vědní disciplína - Rentgenová strukturní analýza.



Obr. 17. Znázornění Braggovy rovnice (38)

Rentgenové přístroje se skládají ze tří částí: Zdroj RTG záření, zařízení pro difrakci na vzorku a zařízení registrující difraktované záření. RTG záření vzniká v rentgenových lampách po dopadu urychleného svazku elektronů na kovovou přepážku. Katodou rentgenové lampy je přímožhavená wolframová spirála, která emisí uvolňuje elektrony. Vzniklé elektrony jsou urychlovány napětím 20 – 60 kV a dopadají na anodu. Anoda je v tomto případě kovová destička vyrobená z Cu, Mo, Co, Fe nebo Cr. Energie dopadajících elektronů se mění na RTG záření pouze z malé části. Zbytek se mění na tepelnou energii, a proto musí být anoda chlazená vodou. RTG záření vystupuje z rentgenky Be – okénky. RTG záření vycházející z rentgenky bývá označováno jako primární (36)



Obr. 18. Princip zkoušky rentgenovými paprsky (39)

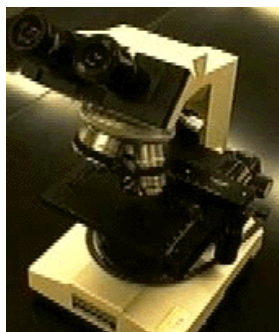
2.2. Mikroskopické metody hodnocení morfologie polymerů

Mikroskopické metody umožňují přímé zobrazení a analýzu morfologie polymeru. Těchto metod je možno úspěšně využít pro hodnocení krystalických útvarů u polymerů, obsahujících více než 20% krystalické fáze. Vyznačují se obecně vysokou rozlišovací schopností, která umožňuje rozlišit detaily určité velikosti.

2.2.1. Světelná mikroskopie

Při světelné mikroskopii se používá k zobrazení zvětšovaného objektu viditelná část spektra elektromagnetického vlnění nebo přilehlé oblasti. Nejjednodušším zvětšovacím přístrojem je lupa tvořená jednou čočkou. Vícečočkový přístroj je mikroskop, který obsahuje většinou dvě soustavy čoček, z nichž jedna tvoří meziobraz, který je dále zvětšován druhou soustavou čoček a pozorován okem.

Ve světelném mikroskopu (obr. 19) se pozoruje obraz objektu zvětšený dvěma čočkami ve viditelném procházejícím světle nebo odraženém světle. Světelný mikroskop se skládá z optické a mechanické části (31)



Obr. 19. Světelný mikroskop (32)

Optická část světelného mikroskopu se skládá z objektivu, okuláru a osvětlovacího zařízení. Objektiv a okulár jsou tvořeny soustavou čoček, které jsou spojeny tak, aby byly korigovány tzv. optické vady. Objektiv vytváří převrácený reálný a zvětšený obraz. Funkcí okuláru je zvětšit tento obraz tak, aby byly bezpečně rozlišeny všechny detaily zobrazené objektivem.



Obr. 20. Objektiv světelného mikroskopu (32)

Osvětlovací zařízení mikroskopu je tvořeno zdrojem světla a zařízením soustředujícím světlo na preparát. Jako zdroj světla se používá bílé denní světlo nebo mikroskopická lampa. Světlo se soustřeďuje otáčivým zrcátkem do kondenzoru tvořeného soustavou čoček. Každý mikroskop má několik objektivů, proto se numerická apertura kondenzoru zmenšuje pomocí irisové clonky umístěné pod kondenzorem.

Nejdůležitější charakteristikou klasických světelných mikroskopů je jejich **rozlišovací schopnost** - a , tj. nejmenší vzdálenost dvou bodů, jež lze jako dva body danou optickou soustavou zobrazit nebo nejmenší rozměr struktury, kterou lze rozlišit. Rozlišovací schopnost je teoreticky dána Abbého vztahem:

$$a = k * \lambda / A = k * \lambda / n * \sin \alpha$$

λ - délka vlny použitého světla

k - konstanta závislá na způsobu osvětlení

n - index lomu prostředí mezi preparátem a čočkou objektivu nejbližší u preparátu

α - polovina otvorového úhlu (úhel, který svírají protilehlé krajní paprsky, vycházející z bodu preparátu ležícího v optické ose objektivu, vstupující do čelní čočky objektivu)

Mechanická část mikroskopu se skládá ze stativu, tubusu a stolku mikroskopu a umožňuje snadné ovládání optické soustavy mikroskopu během pozorování.

Jednotlivé morfologické struktury v polymerních preparátech mají v procházejícím světle velmi podobnou prostupnost pro světlo a jsou proto v nativním mikroskopu těžko rozlišitelné. Viditelnost závisí na kontrastu daném barevnou odlišností detailů obrazu nebo jasnem. Kontrast se zvyšuje použitím mikroskopů upravených pro pozorování v polarizovaném světle.

Polarizační mikroskopie poskytuje velmi kontrastní obraz při pozorování anizotropního objektu mezi zkříženými polarizátory. Polarizační mikroskopie poskytuje údaje nejen o dvojlomu krystalických polymerů a indexu lomu, ale také o stupni orientace, o sférolitické struktuře a způsobu uspořádání krystalů ve sférolitech. Dále umožňuje sledovat kinetiku růstu sférolitů a jejich rozměry

Výhodou světelné mikroskopie je to, že preparát je možno sledovat při různých teplotách a za normálního tlaku, aniž by došlo k jeho narušení světlem. Dále, příprava preparátu je relativně jednoduchá a nevyžaduje v řadě případů speciálního zařízení. Kromě morfologie je světelnou mikroskopií možno studovat botnavost polymerů, průběh polymerace a velikost částí suspenzních a emulzních polymerů (31)

2.2.2. Elektronová mikroskopie - obecně

Elektronová mikroskopie využívá pro vytvoření obrazu elektronových paprsků, získaných emisí z katody (žhavené wolframové vlákno) a urychlených vysokým urychlovacím napětím (104 - 106 V). Takto emitované elektrony mají rychlost rovnou až 1/3 rychlosti světla a vlnovou délku řádově v pikometrech (1 pm = 10⁻¹² m).

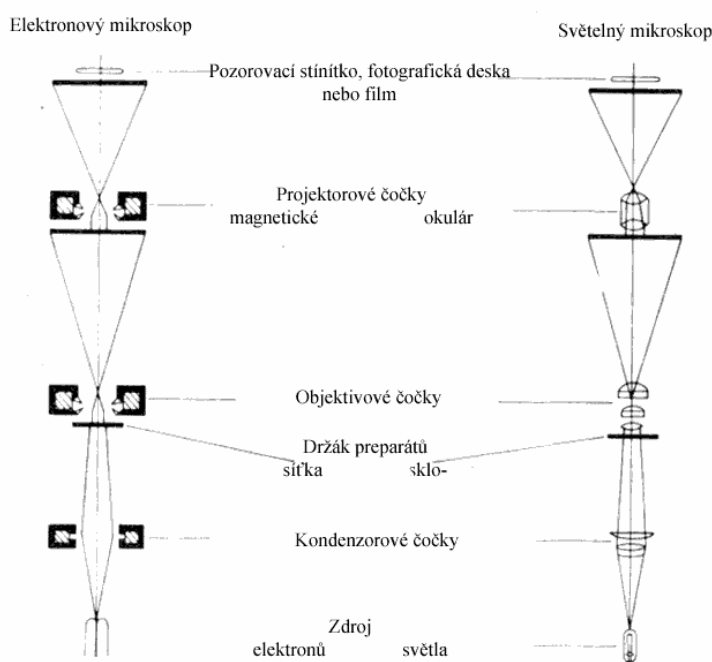
Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu je však vinou obtížně korigovatelných optických vad elektromagnetických čoček užívaných při zpracování elektronového svazku nižší než by odpovídalo této vlnové délce, a u špičkových přístrojů se pohybuje kolem 0,15 nm. To je hodnota stále ještě o tři řády lepší než u světelného mikroskopu. V současné době se používají dva typy elektronových mikroskopů, založené na rozdílném principu:

- a) transmisní (prosvětlovací) elektronový mikroskop - TEM (transmission elektron microscope)
- b) rastrovací (řádovací) elektronový mikroskop - SEM (scanning elektron microscope)

2.2.2.1. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

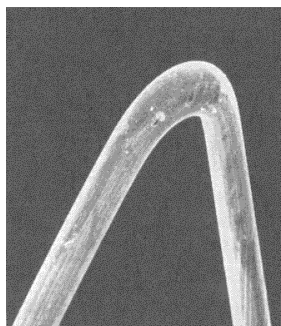
Principem této metody je prozařování preparátu svazkem elektronů, podobně jako světelným paprskem ve světelném mikroskopu. Základní části elektronového mikroskopu tvoří zdroj elektronů, tj. nažhavené wolframové vlákno (katoda), které produkuje tepelné elektrony, jež jsou urychlovány vysokým napětím (50 - 100kV) a fokusovány dvojitým kondenzorem na preparát umístěný ve speciálním držáku. Různým rozptylem elektronů je tedy určen kontrast obrazu (31)

Mikroskopický obraz preparátu je tvořen fokusací elektronů prošlých preparátem pomocí dvou nebo více elektrostatických nebo elektromagnetických čoček a je pozorován na luminiscenčním stínítku. Většinou se však vyhodnocení provádí až na fotografiích. K jejich získání využíváme přímého působení dopadajících elektronů na fotografickou emulzi. Do obrazové roviny mikroskopu vložíme místo stínítka fotografickou desku. Dopadající elektrony na ní po krátké expozici vytvoří latentní obraz preparátu, který zviditelníme obvyklou fotografickou cestou.



Obr. 21. Srovnání světelného a elektronového mikroskopu (33)

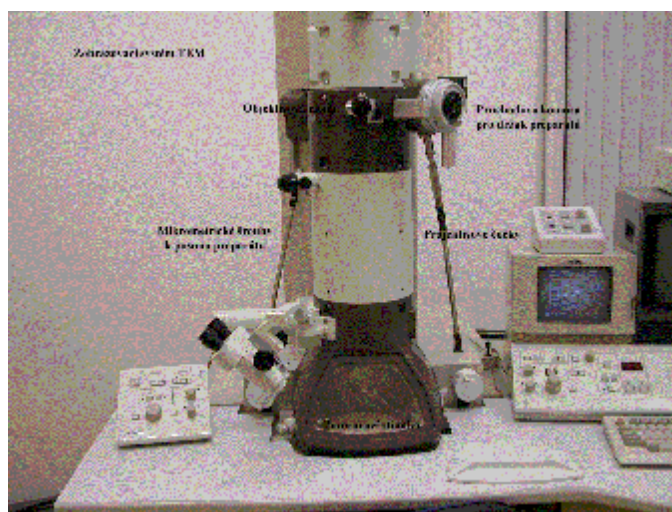
Soudobé elektronové mikroskopy dovolují pozorovat změnu proudu elektronů v elektromagnetických čočkách jak obraz preparátu, tak i difrakci elektronů a tím korelovat morfologii s krystalovou strukturou mikroobjektu.



Obr. 22. Wolframové vlákno (katoda) – zdroj elektronů (33)

Příprava preparátů pro TEM představuje velmi náročný a složitý proces. Hlavním požadavkem na preparát je, aby byl dostatečně propustný pro elektrony. Na tloušťce preparátu do značné míry závisí úspěšnost hodnocení mikroskopického obrazu. Nejjednodušší metoda přípravy preparátu pro TEM je nanesení suspenze částic polymerů na nosný uhlíkový nebo polymerní film (o tloušťce cca 20 nm) a kontrast zvýšit šikmým napařováním těžkých kovů ve vakuu (31)

Obvykle dosahovaná rozlišovací schopnost je až 0,15 nm a tloušťka vzorku se pohybuje mezi 50 až 200 nm. Zvětšení mikroskopu je 5000:1 až 50 000:1. U špičkových mikroskopů se dosahuje zvětšení až 1 000 000:1



Obr. 23. Zobrazovací systém TEM (33)

2.3. Dynamická mechanická analýza (DMA)

Touto metodou se měří mechanické vlastnosti materiálů jako funkcí času, teploty a frekvence. Jejím principem je sledování odezvy materiálu na vybuzené kmity při mechanickém namáhání vzorku definovanou silou za různých podmínek. Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat T_g a další fázové přechody, jako např. krystaliniku, síťování, atd.

Dynamická mechanická analýza je nedestruktivní metoda, kterou lze změřit například dynamický modul pružnosti. Dynamický modul pružnosti $E^*(\omega)$ můžeme komplexně vyjádřit následujícím vztahem:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i E''(\omega)$$

- $E'(\omega)$ – dynamický soufázový modul (schopnost viskoelastického materiálu ukládat vratně energii – elastické chování)
- $E''(\omega)$ – dynamický ztrátový modul (nevratná deformace, disipace tepla, viskózní chování)

Poměr mezi oběma složkami dynamického modulu se nazývá ztrátový faktor:

$$\tan \delta = E'' / E'$$

Přístroje konstruované pro DMA měří rezonanční frekvenci a disipaci energie v širokém intervalu teplot a modulů (0 - 10³ GPa).

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálních držáků upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření, tak měření při změně teploty v rozmezí 150 - 500°C (31,34)



Obr. 24. Ukázka zařízení pro měření DMA (RDA III) – vzorek je upnutý v čelistech (35)

Deformace vzorku je výsledkem působení dvou protichůdných momentů stejné velikosti M , které působí na protilehlé konce vzorku upnuté ve svorkách. Díky tomuto uspořádání je smyková síla rovnoměrně rozložena podél délky vzorku.

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a útlumu (ztrátového úhlu) na teplotě (případně čase). Tím poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především k použitelnosti výrobků. Je třeba zdůraznit, že DMA umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metodiky málo citlivé (31)

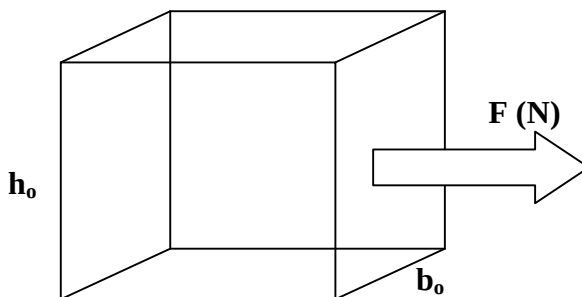


Obr. 25. Zkušební vzorek je připraven k měření DMA v tepelné komoře, která se uzavře (35)

2.4. Tahová zkouška

Tahová zkouška je nejrozšířenější statická zkouška a je nutná téměř u všech technických materiálů. Tahovou zkouškou se hodnotí pevnost materiálu. Na zkušební těleso působí stále se zvětšující síla a po určité deformaci dojde k jeho přetržení. Pevnost v tahu se vyjadřuje napětím potřebným k přetržení hmoty.

Deformaci tahem lze znázornit na hranolu v pravoúhlých souřadnicích, jehož původní průřez A_0 je dán součinem šířky b_0 a výšky h_0 .



Obr. 26. Zkušební těleso před deformací. Na těleso působí síla F

Na plochu A_0 působí napětí σ

$$\sigma = F / A_0 \quad (\text{MPa}) \quad (2)$$

Hranol se začne deformovat a měnit původní rozměry až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Chceme-li těleso dále deformovat, musíme zvýšit napětí až na hranici, kdy se těleso přetrhne.

Při tahové zkoušce dochází k prodloužení tělesa. S prodloužením se mění jeho původní délka l_0 na délku l . Délkovou změnu nazýváme poměrné prodloužení

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

Mezní hodnota deformace - protažení při přetržení (tažnost) - je důležitou veličinou a je definována

$$\varepsilon = (l_t - l_0 / l_0) * 100 \quad (\%) \quad (4)$$

kde l_t je délka tělíska při přetržení.

V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen Hookovým zákonem

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (5)$$

kde konstanta úměrnosti E se nazývá Youngův modul.

Další významnou materiálovou charakteristikou je mez kluzu. U některých materiálů lze počátek trvalé deformace poměrně snadno odečíst z tahového diagramu. Objevuje se zde totiž výrazná nespojitost v závislosti smluvního napětí na deformaci. Pokud zkoušený materiál nevykazuje výraznou mez kluzu, určuje se tzv. smluvní mez kluzu. Jedná se o napětí, při kterém trvalá deformace dosáhne 0,2 % počáteční měřené délky L_0 (40,41)

2.5. Paropropustnost

Paropropustnost je veličina, která nám udává, jak je materiál schopen odolávat účinku vody co do propustnosti. Touto zkouškou stanovujeme stupeň propustnosti vodních par (water vapour transmission - WVT).

Princip zkoušky

Zkušební těleso je vystaveno vlivu prostředí nasyceného vodní parou s relativní vlhkostí 50% a při dané teplotě.

Přístroje a pomůcky

1. Eloxovaný zabroušený hliníkový kelímek se dvěma pryžovými těsnícími kroužky kruhového tvaru a o průměru 50 mm.
2. termostat

Postup

1. Připraví se nejméně 3 zkušební tělesa o průměru 50 mm
2. Zkušební tělesa se zváží a změří se jejich tloušťka
3. Do kelímku se odměří dané množství destilované vody (ml)
4. Na rozšířený okraj kelímku se položí těsnící kroužek, na který se umístí zkušební těleso. Na zkušební těleso se opět přiloží těsnící kroužek a kelímek se uzavře šroubovým uzávěrem.
5. Takto připravený kelímek se zkušebním vzorkem se vloží do sušárny o vlhkosti 50%.
6. Po 1 hodině dotáhneme uzávěr natěsno a převrátíme kelímky dnem vzhůru.
7. V daných časových intervalech kelímky vážíme a zapisujeme hmotnosti.

Z naměřených hodnot hmotností vypočteme stupeň propustnosti vodních par (WVT).

$$WVT = (G / t) / A \quad [g/hod \, m^2] \quad (6)$$

G..... změna hmotnosti kelímku v daném čase

t..... čas, za který došlo ke změně G

A..... testovaná plocha

3. STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíle práce:

- hodnocení vlivu použitého typu průmyslového nanoplňiva
- hodnocení vlivu koncentrace použitého nanoplňiva
- hodnocení vlivu připraveného interkalátu
- hodnocení vlivu koncentrace připraveného interkalátu
- hodnocení mechanických vlastností připravených nanokompozitů pomocí DMA a tahové zkoušky
- hodnocení exfoliace plniva v polymerní matrici pomocí TEM, RTG
- hodnocení propustností fólií nanokompozitů

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Příprava zkušebních vzorků

4.1.1. Interkalace Cloisite®Na⁺

Z důvodu rozdílné polaritý polymerní matrice a montmorillonitu (MMT), je nutno hydrofilní montmorillonit upravit na organofilní. MMT byl modifikován ethylenglykolem (EG) a diethylenglykolem (DEG) při různých koncentracích.

Jako polymerní matrice byl použit:

Polyethylen – DOWLEX 2035 E (PE)

EVA kopolymer – GREENFLEX FF 35 (dále jen GF₁) a GREENFLEX FF 55 (dále jen GF₂)

Pro zlepšení mísitelnosti jednotlivých složek byl přidán maleinizovaný polypropylen (PPMa) EXXELOR PO 1015, KO 1909201 1 3. Charakteristika jednotlivých polymerů je uvedena v tab. I.

Tabulka I. Charakteristika jednotlivých polymerů

Polymer	Index toku taveniny – ITT (g/10min)	Hustota ρ (g/cm ³)	Podíl vinilacetátu (VA) – (%)
PE – DOWLEX 2035 E	6	0,919	-
PP – EXXELOR PO 1015	22	0,9	-
EVA – GREENFLEX FF 35	0,7	0,92	9
EVA – GREENFLEX FF 55	0,7	0,94	19

Cloisite®Na⁺ byl interkalován ethylenglykolem (EG) a diethylenglykolem (DEG) při různých koncentracích, které jsou uvedeny v tab. II.

Nanokompozity byly připraveny jak s použitím průmyslových nanofilů (NANOFIL[®] SE 3000, NANOFIL[®] 5), tak s použitím našich připravených interkalátů (Cloisite[®] Na⁺ + EG/DEG). Charakteristika jednotlivých nanoplňiv je uvedena v tab. III.

Tabulka II. Připravené interkaláty

Koncentrace	Hmotnost MMT (g)	Hmotnost EG / DEG (g)
MMT/EG 1:1	200	200
MMT/EG 2:1	200	100
MMT/DEG 1:1	200	200
MMT/DEG 2:1	200	100

Tabulka III. Vlastnosti jednotlivých nanoplňiv

Nanoplňivo	Střední velikost částic	Interkalant	Mezivrstevní vzdálenost
Nanofil [®] 5	8 μm	distearyldimethylamoniumchlorid	2,8 nm
Nanofil [®] SE 3000	10 μm	-	-
Cloisite [®] Na ⁺	2 μm < 10% 6 μm < 50% 13 μm < 90%	-	1,25 nm

4.1.2. Míchání směsi

Směsi PE a EVA s Nanofily byly míchány ve společnosti Fatra Napajedla na jednošnekovém vtačovací stroji KO BUSS. Hlavní funkční částí vytlačovacího stroje byl pracovní válec, který byl vyhříván topnými pásy. Uvnitř se nacházel šnek, který se otáčel a tím materiál dopravoval a homogenizoval.

Homogenizovaná hmota vystupovala z vytlačovací hlavy ve formě struny do vodní chladicí lázně. Strunu jsme následně granulovali na drtícím přístroji.

Každá připravená směs obsahovala daný polymer, příslušné nanoplňivo a maleinizovaný polypropylen (PPMa). Byly připraveny směsi o 3 či 5 hm.% nanoplňiva.

Podmínky při vytlačování PE

$T_1 = 135^{\circ}\text{C}$	Otáčky vynášecího šneku	= 67 ot/min
$T_2 = 140^{\circ}\text{C}$	Otáčky hnětiče	= 280 ot/min
$T_3 = 140^{\circ}\text{C}$		
$T_4 = 150^{\circ}\text{C}$		
$T_5 = 150^{\circ}\text{C}$		
$T_6 = 155^{\circ}\text{C}$		

Teploty jsou uvedeny směrem od násypky až k vytlačovací hlavě. Složení jednotlivých směsí s PE je uvedeno v tab. IV.

Tabulka IV. Jednotlivé vzorky na bázi PE s Nanofily

	Směs PE + PPMa + Nanofil	Jednotlivé navážky (g)
1	PE + PPMa + MMT/EG 1:1	2400 + 120 + 240
2	PE + PPMa + MMT/EG 2:1	2400 + 120 + 180
3	PE + PPMa + MMT/DEG 1:1	2400 + 120 + 240
4	PE + PPMa + MMT/DEG 2:1	2400 + 120 + 180
5	PE + PPMa + N5 3%	2400 + 120 + 180
6	PE + PPMa + N5 5%	2400 + 120 + 300
7	PE + PPMa + N 3000 3%	2400 + 120 + 180
8	PE + PPMa + N 3000 5%	2400 + 120 + 300

Podmínky při vytlačování EVA (GF_1 , GF_2)

$T_1 = 130^{\circ}\text{C}$	Otáčky vynášecího šneku	= 67 ot/min
$T_2 = 146^{\circ}\text{C}$	Otáčky hnětiče	= 317 ot/min
$T_3 = 146^{\circ}\text{C}$		
$T_4 = 151^{\circ}\text{C}$		
$T_5 = 160^{\circ}\text{C}$		
$T_6 = 154^{\circ}\text{C}$		

Teploty jsou opět uvedeny směrem od násypky až k vytlačovací hlavě. Složení jednotlivých směsí EVA je uvedeno v tab. V.

Tabulka V. Jednotlivé vzorky na bázi EVA s Nanofily

	Směs GF₁ (GF₂) + PPMa + Nanofil	Jednotlivé navážky (g)
1	GF _{1,2} + PPMa + MMT/EG 1:1 (5%)	2400 + 120 + 240
2	GF _{1,2} + PPMa + MMT/EG 2:1 (5%)	2400 + 120 + 180
3	GF _{1,2} + PPMa + MMT/DEG 1:1 (5%)	2400 + 120 + 240
4	GF _{1,2} + PPMa + MMT/DEG 2:1 (5%)	2400 + 120 + 180
5	GF _{1,2} + PPMa + N5 (3%)	2400 + 120 + 180
6	GF _{1,2} + PPMa + N5 (5%)	2400 + 120 + 300
7	GF _{1,2} + PPMa + N 3000 (3%)	2400 + 120 + 180
8	GF _{1,2} + PPMa + N 3000 (5%)	2400 + 120 + 300

4.1.3. Lisování

Připravené směsi byly použity na vylisování destiček. Lisovalo se na mechanickém lisu a chlazení proběhlo na lisu hydraulickém. Při lisování byly použity dvě kovové destičky a rámeček o rozměrech 12,5 cm x 12,5 cm o tloušťce 2 mm. Podmínky lisování jsou uvedeny v tab. VI.

Tabulka VI. Podmínky lisování

Polymer	Teplota lisování	Doba lisování
PE	180°C	8 min
EVA	200°C	9 min

Z vylisovaných destiček byly vysekány tělíska ve tvaru oboustranných lopatek pro tahovou zkoušku. Pro každou směs bylo připraveno 12 tělísek, ze kterých se připravily také vzorky pro TEM, LM, DMA a RTG zkoušky.

4.1.4. Vytlačování fólií

Dalším úkolem pro náš experiment bylo vytlačit fólie o tloušťce 0,05 mm pro měření bariérových vlastností. Fólie byly vytlačovány na předem sestavené lince, která se skládala ze šnekového vtláčovacího stroje Brabender, dále ze speciální vytlačovací širokoštěrbínové hlavy, chladicího válce a navíjecího zařízení. Tloušťka fólie byla regulována rychlostí odtahu a chlazení válce elektrickým čerpadlem. Fólie jsme vytlačovali ze všech připravených směsí.

Podmínky vytlačování pro směsi s PE:

$T_1 = 110^{\circ}\text{C}$	Otáčky vynášecího šneku	= 40 ot/min
$T_2 = 150^{\circ}\text{C}$	Rychlost odtahu	= 2,8 ot/min
$T_3 = 160^{\circ}\text{C}$		
$T_4 = 170^{\circ}\text{C}$		
$T_5 = 190^{\circ}\text{C}$		
$T_6 = 190^{\circ}\text{C}$		

Teploty jsou opět uvedeny směrem od násypky až po vytlačovací hlavu.

Podmínky vytlačování pro směsi s EVA kopolymerem:

$T_1 = 130^{\circ}\text{C}$	Otáčky vynášecího šneku	= 35 ot/min
$T_2 = 160^{\circ}\text{C}$	Rychlost odtahu	= 2,8 ot/min
$T_3 = 180^{\circ}\text{C}$		
$T_4 = 190^{\circ}\text{C}$		
$T_5 = 200^{\circ}\text{C}$		
$T_6 = 200^{\circ}\text{C}$		

Jak bylo na začátku této kapitoly již řečeno, byly tyto fólie určeny pro měření bariérových vlastností. Časová tíseň bohužel tyto zkoušky neumožnila, proto byly fólie z PE využity alespoň pro měření paropropustnosti.

4.2. Hodnocení připravených vzorků

4.2.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na FT UTB Zlín na difraktometru URD 6. Měření bylo prováděno v reflexním módu v rozmezí od 2 do 30° 2 θ s krokem 0,02 s a to jak pro hodnocení práškových nanoplňiv, tak pro hodnocení námi připravených polymerních nanokompozitů.

4.2.2. Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie byla provedena na ÚMCH v Praze. Jako vzorky byly vzaty celé desky (tloušťka cca 2 mm) v prošlém světle. Snímky byly nasnímány pomocí stereomikroskopu SMZ-2T (Nikon), zaznamenáváno digitální kamerou DXM 1200 (Nikon).

4.2.3. Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na ÚMCH v Praze. Jako vzorky byly použity ultratenké řezy, které byly připraveny na speciálním řezacím zařízení ultracryomikrotomu LEICA ULTRACUT UCT při teplotě 110°C. TEM byla provedena na zařízení JEM 200CX (JEOL) při 100 kV. Vzniklé snímky byly digitalizovány pomocí počítačem kontrolované digitální kamery DXM1200 (NIKON).

4.2.4. Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza byla prováděna na přístroji DMA DX04T (R.M.I., ČR – FT UTB Zlín). Vzorky pro tuto zkoušku byly připraveny lisováním. DMA byla prováděna při teplotě 30°C.

4.2.5. Tahová zkouška

Tahová zkouška byla prováděna na přístroji T 2000 Alpha technologies. Zkušebními vzorky byly oboustranné lopatky, které byly vysekávány z vylisovaných destiček. Rychlost posuvu čelistí byla nastavena na hodnotu 25 mm/min a počáteční vzdálenost čelistí byla 60 mm. Zkouška byla prováděna až do přetržení zkušebních tělísek a pro každou směs bylo provedeno 10 měření, ze kterých jsou uvedeny aritmetické průměry.

4.2.6. Paropropustnost

Zkouška paropropustností PE fólií byla provedena na přístroji Termostat Chirona na FT UTB ve Zlíně. Relativní vlhkost byla 50%, teplota v termostatu byla 37°C. Zkušebními vzorky byly kolečka o průměru 50 mm. Pro každou PE směs byly připraveny tři kolečka z příslušné fólie. Byly použity hliníkové kelímky o průměru 50 mm. Do každého kelímku bylo odměřeno 10 ml destilované vody. Poté byla fólie vložena mezi dva těsnící kroužky a kelímek byl uzavřen, následně obrácen dnem vzhůru a vložen do termostatu.

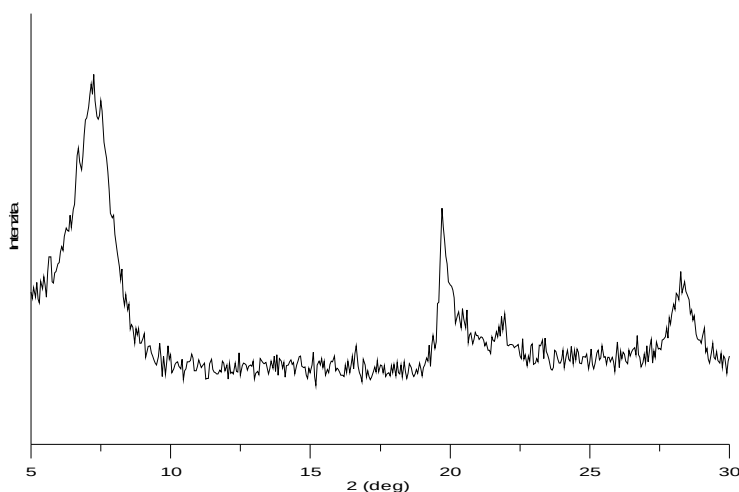
Měření proběhlo v těchto hodinových intervalech: 24, 48, 144, 168, 216, 288 hod.

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

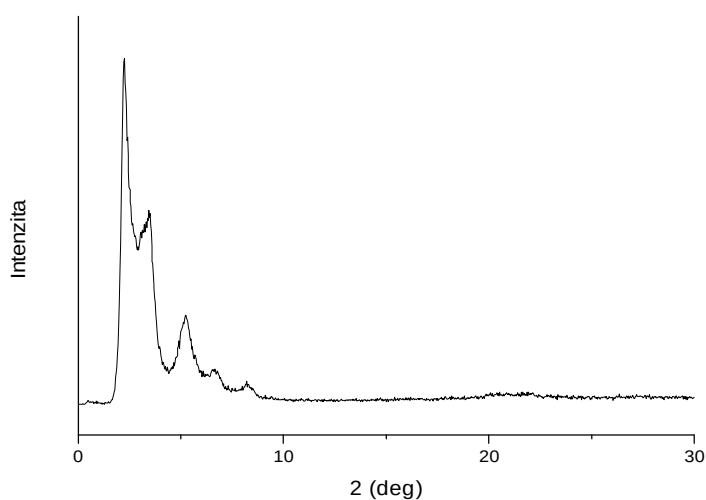
5.1. Nanokompozity na bázi PE/jíl

5.1.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza nám podává cenné informace o morfologii námi připravených interkalátů. Na následujícím grafu (obr. 27) je uveden RTG záznam čistého montmorillonitu (Cloisite Na⁺). Zde je charakteristický pík v oblasti okolo 7°. Jak už bylo uvedeno dříve, mezivrstevní vzdálenost je u čistého MMT 1,25 nm. Na obr. 28 je RTG záznam čistého Nanofilu 5.



Obr. 27. RTG záznam čistého MMT (Cloisite[®] Na⁺)

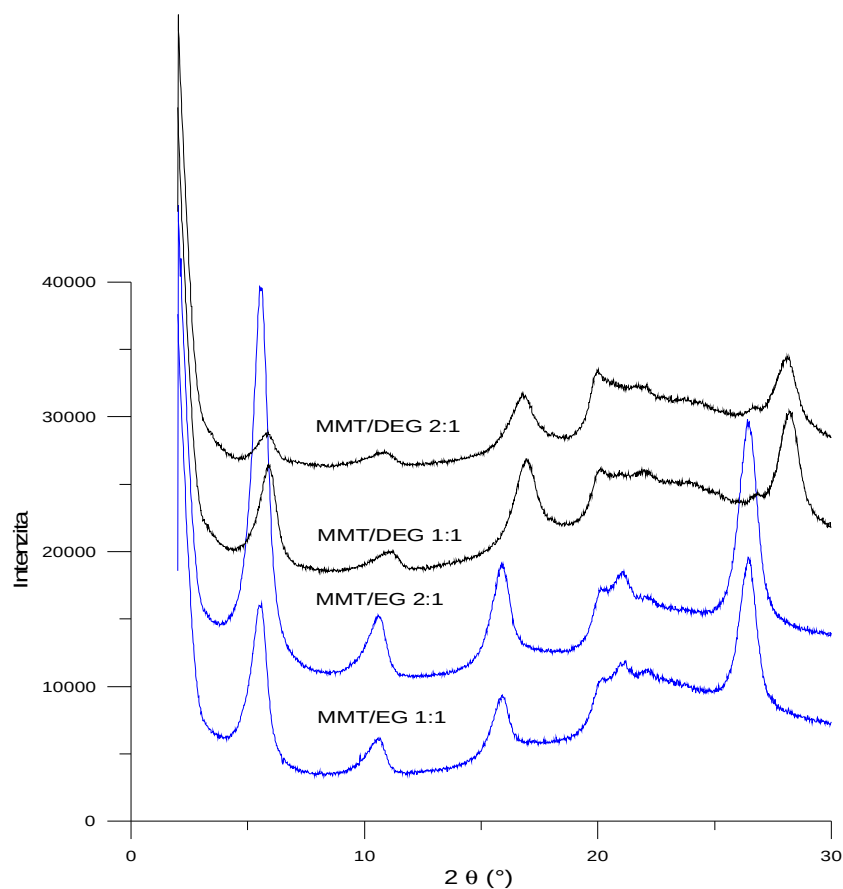


Obr. 28. RTG záznam samotného Nanofilu 5

Na tomto grafu (obr. 29) jsou RTG difrakční záznamy připravených interkalátů. Jak je vidět, k interkalaci došlo, ale zvětšení mezivrstevní vzdálenosti není nijak významné. Píky se zde posunuly do oblasti okolo 5° , což znamená $d = 1,5 - 1,6 \text{ nm}$, jak je shrnuto v tab. VII.

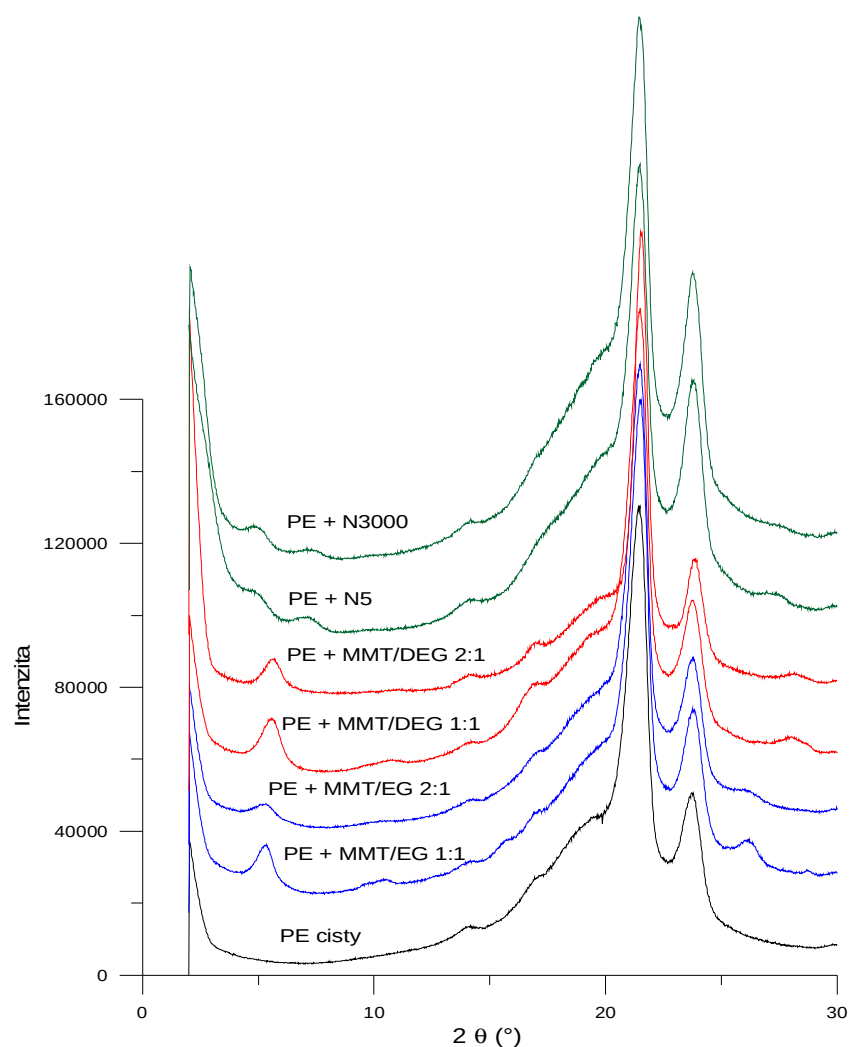
Tabulka VII. Mezivrstevní vzdálenosti připravených interkalátů

Interkalát	Mezivrstevní vzdálenost - d
MMT/EG 1:1	1,6 nm
MMT/EG 2:1	1,6 nm
MMT/DEG 1:1	1,5 nm
MMT/DEG 2:1	1,5 nm



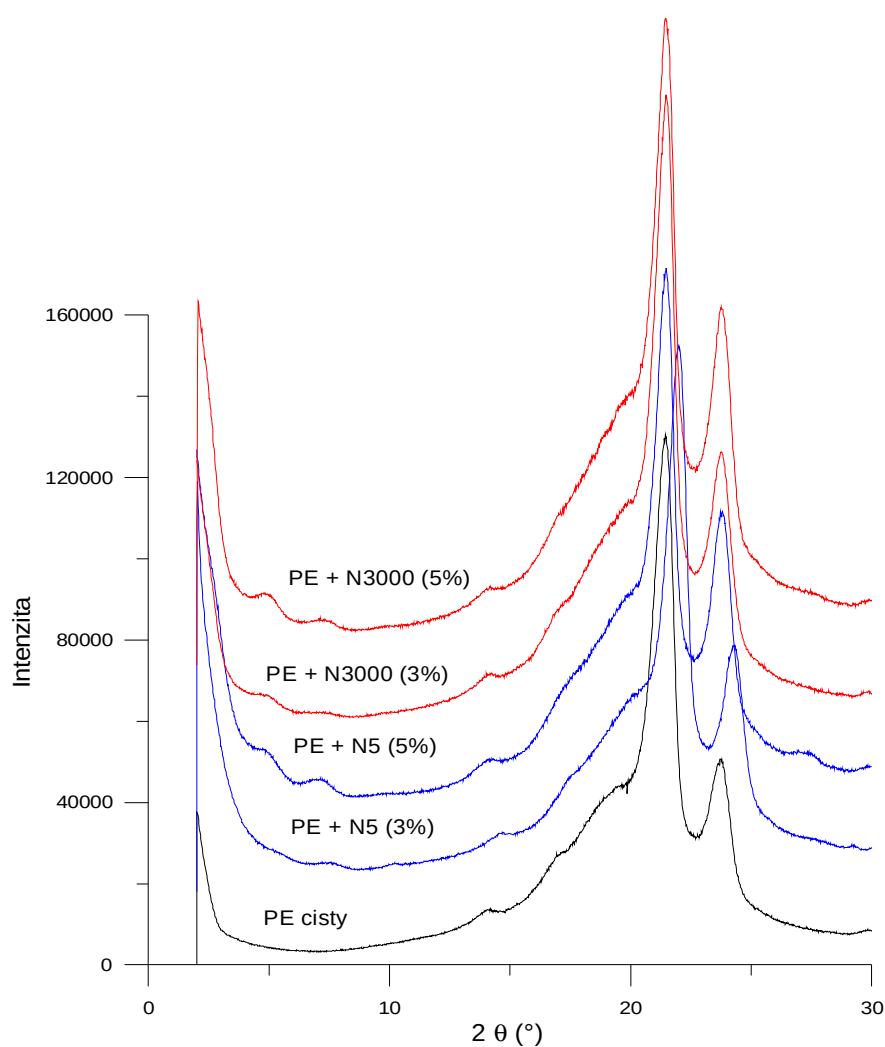
Obr. 29. RTG záznam připravených interkalátů

Na dalším obrázku (obr. 30) jsou zaznamenány RTG spektra směsi PE s 5 % podílem plniva. V oblasti hodnot kolem 2θ 20° vidíme píky charakteristické pro PE. Píky v oblasti okolo 5° nám v souvislosti s RTG čistých interkalátů indikují přítomnost nerozpadlých aglomerátů. Ani v případě plniva MMT/DEG 1:1 nedošlo k úplné exfoliaci plniva, což potvrzují snímky LM a TEM v následujících kapitolách. U Nanofilu 5 a Nanofilu 3000 už nejsou tyto píky kolem 5° tak ostré. Nejlepším plnivem se v tomto případě jeví Nanofil 3000. Ani zde však nelze říct, že došlo k dokonalé dispergaci částecek nanopltniva, což opět potvrzuje snímek TEM v následující kapitole.



Obr. 30. RTG záznam směsi PE s 5 % nanopltniva

Na následujícím grafu (obr.31) je vidět srovnání jednotlivých koncentrací nanoplňiv. V případě směsi PE s 3 % nanoplňiva jsme zjistili, že výsledky jsou oproti 5 % plnění lepší. A to jak u Nanofilu 5, tak u Nanofilu 3000. Píky v oblasti kolem 5° nejsou téměř znatelné a RTG spektrum těchto plněných PE se přibližuje čistému PE. Ani v tomto případě není jisté, že došlo k dokonalé exfoliaci částecek nanoplňiva.



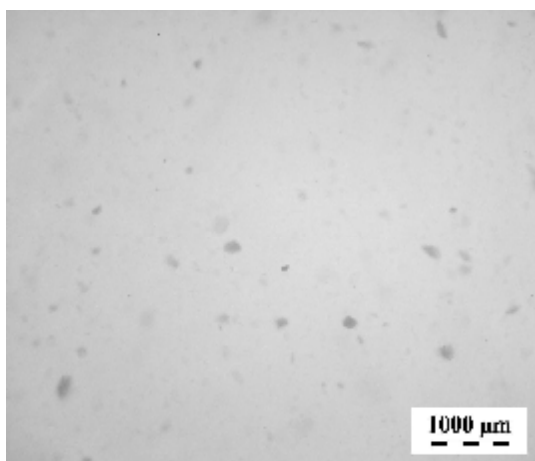
Obr. 31. RTG záznam směsi PE s Nanofilem 5 a Nanofilem 3000 – porovnání koncentrací

5.1.2. Světelná mikroskopie (LM)

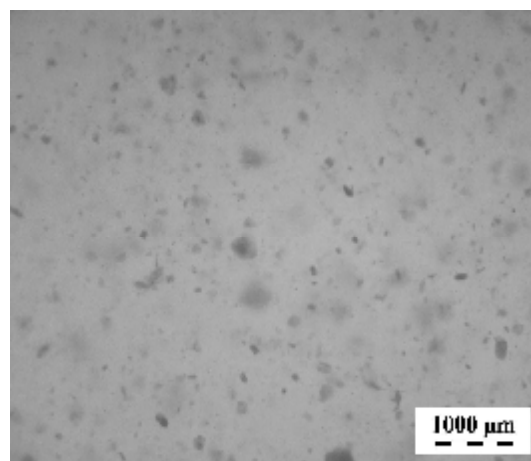
Světelná mikroskopie umožňuje vidět strukturu polymeru, v našem případě strukturu plněného polymeru, v mnohem větším rozměru než je schopno zaznamenat lidské oko. Poskytuje užitečné informace nejen o dvojlomu krystalických polymerů a indexu lomu, ale také o stupni orientace, o sférolitické struktuře a způsobu uspořádání krystalů ve sférolitech. Dále umožňuje sledovat kinetiku růstu sférolitů a jejich rozměry.

V případě nanokompozitních materiálů byla použita světelná mikroskopie, abychom získali co nejpřesnější informace o dosažené dispergaci jílových částic v polymeru.

Na následujících dvou obrázcích jsou zaznamenány snímky LM směsi PE s připravenými interkaláty. Konkrétně na levém snímku (obr.32) je PE plněný MMT/EG 2:1. Je zde vidět, že homogenizace polymeru s nanoplňivem není úplně dokonalá, ale lze říci, že je lepší než v případě použitého modifikátoru DEG. V obou případech jsou ale stále znát částičky nanoplňiva. Podobně na tom je i PE, který byl plněn MMT/DEG 2:1 (obr.33), kde bohužel opět nelze říct, že compoundace byla 100% úspěšná. Tuto skutečnost nám potvrzují výsledky získané z RTG měření viz. kapitola 5.1.1. obr.

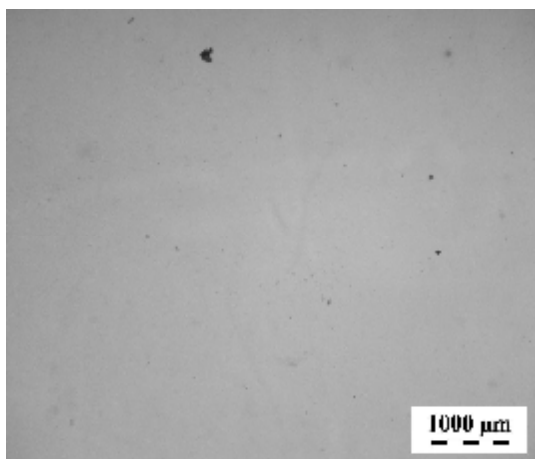


Obr. 32. LM snímek vzorku na bázi PE s MMT/EG 2:1

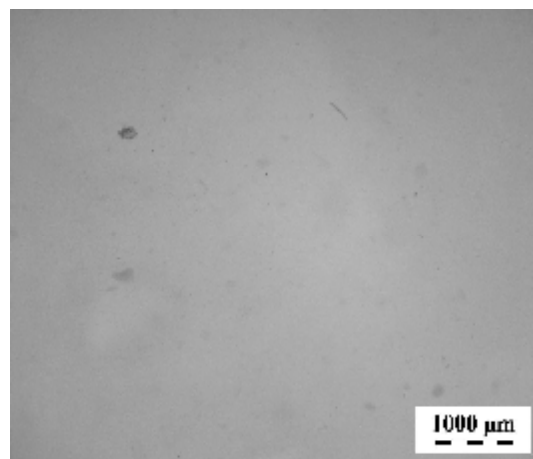


Obr. 33. LM snímek vzorku na bázi PE s MMT/DEG 2:1

Na následujících snímcích (obr.34, 35) jsou srovnávány snímky směsi PE s 3 a 5 % podílem Nanofilu 3000. Jak je zde vidět, homogenizace s tímto typem plniva proběhla úspěšněji než v předchozím případě. Na obou snímcích jsou jen z malé části vidět zbytky nezhomogenizovaného nanopliva. Na závěr lze tedy říct, že tyto výsledky opět potvrzují výsledky z RTG měření.



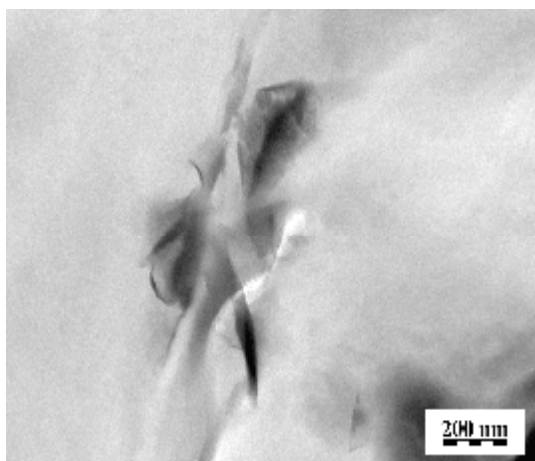
Obr. 34. LM snímek vzorku na bázi PE s 3% Nanofilu 3000



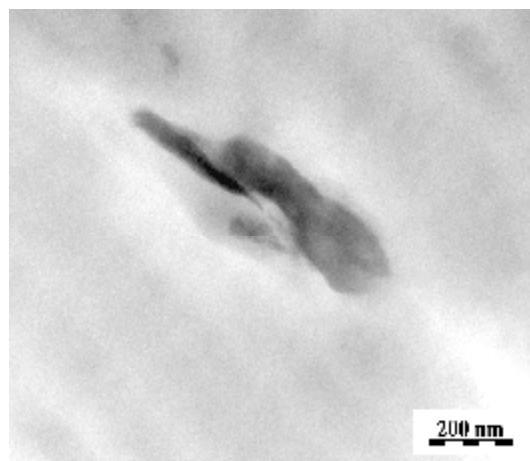
Obr. 35. LM snímek vzorku na bázi PE s 5% Nanofilu 3000

5.1.3. Transmisní elektronová mikroskopie

Informace o stupni exfoliace částíček plniva nám podává právě TEM. Na dalších uvedených snímcích (obr. 36, 37) jsou zaznamenány vzorky na bázi PE s MMT/EG 1:1 a MMT/DEG 1:1 (zleva). Je patrné, že ve směsi PE s těmito interkaláty jsou přítomny stále velké nerozpadlé částice plniva až o tloušťce 200 nm (viz. srovnání s uvedeným měřítkem). Toto nám potvrzují také výsledky RTG záznamu.



Obr. 36. TEM vzorku na bázi PE s MMT/EG 1:1



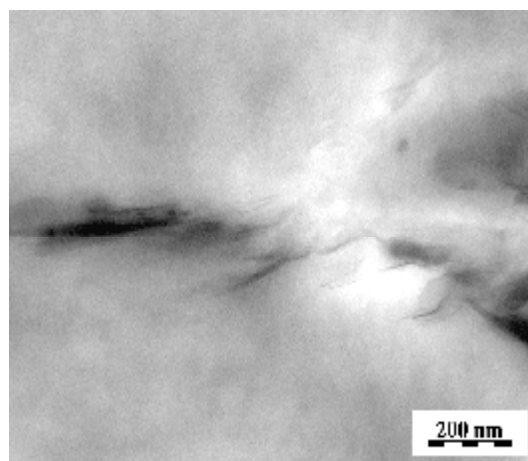
Obr. 37. TEM vzorku na bázi PE s MMT/DEG 1:1

Na dalších dvou TEM snímcích (následující strana) jsou zaznamenány vzorky na bázi PE s Nanofilem (obr.38,39)

Je patrné, že v tomto případě jsou výsledky o něco lepší než v předchozích diskutovaných. Pohled na levý snímek nabízí stav, kdy je nanoplivo rozexfoliované do jednotlivých destiček. U pravého snímku s vyšší koncentrací plniva jsou tyto lístky vidět taky, ale jsou zde přítomny nerozpadlé aglomeráty plniva. Lze říct, že dispergace u těchto vzorků je lepší než v předchozím případě. Ale zároveň lze tvrdit, že ne všechno přidané množství MMT je rozpadnuté skutečně až na jednotlivé lístky, což podporuje výsledky RTG.



Obr. 38. TEM vzorku na bázi PE s 3% Nanofilu 3000



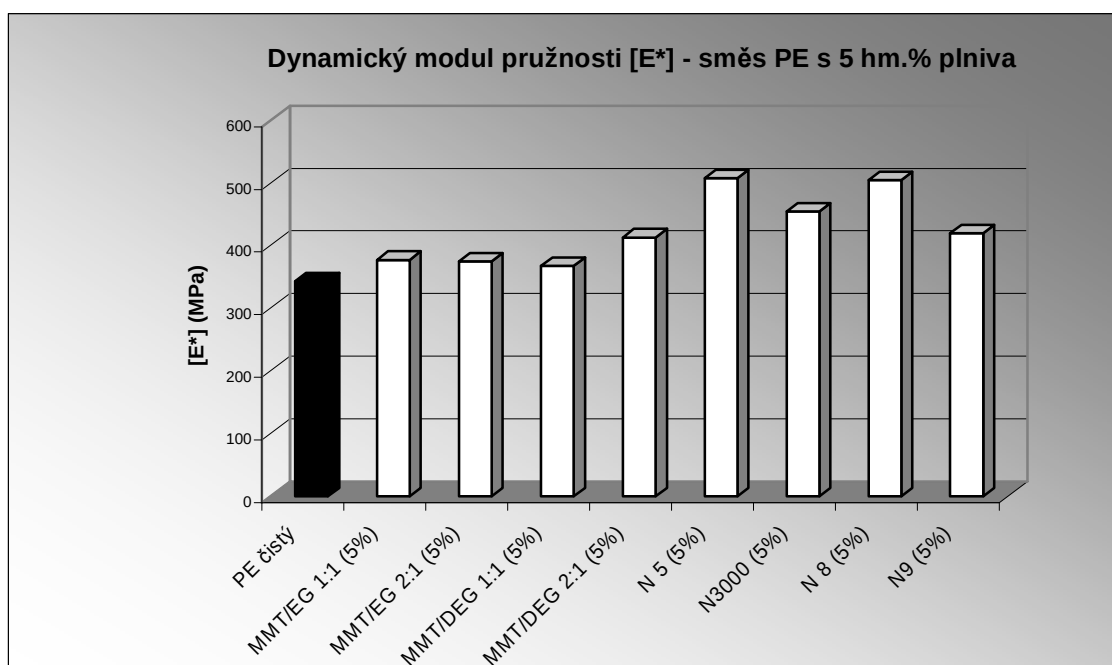
Obr. 39. TEM vzorku na bázi PE s 5% Nanofilu 3000

5.1.4. Dynamická mechanická analýza

Cílem měření bylo stanovení dynamického modulu pružnosti E^* a dále také ztrátového úhlu δ . Naměřené hodnoty DMA jsou uvedeny v následující tabulce (tab. VIII)

Tabulka VIII. Hodnoty DMA u vzorků na bázi PE

Směs	$[E^*]$ (Mpa)	$\text{tg } \delta$
PE čistý	343,044	0,1276
PE + MMT/EG 1:1	377,438	0,1265
PE + MMT/EG 2:1	375,205	0,1231
PE + MMT/DEG 1:1	367,996	0,1304
PE + MMT/DEG 2:1	413,165	0,1217
PE + N 5 (3%)	460,228	0,1172
PE + N 5 (5%)	507,632	0,1162
PE + N3000 (3%)	396,762	0,1160
PE + N3000 (5%)	454,890	0,1281
PE + N 8 (3%)	396,480	0,1232
PE + N 8 (5%)	505,080	0,1157
PE + N9 (3%)	395,200	0,1207
PE + N9 (5%)	420,050	0,1251



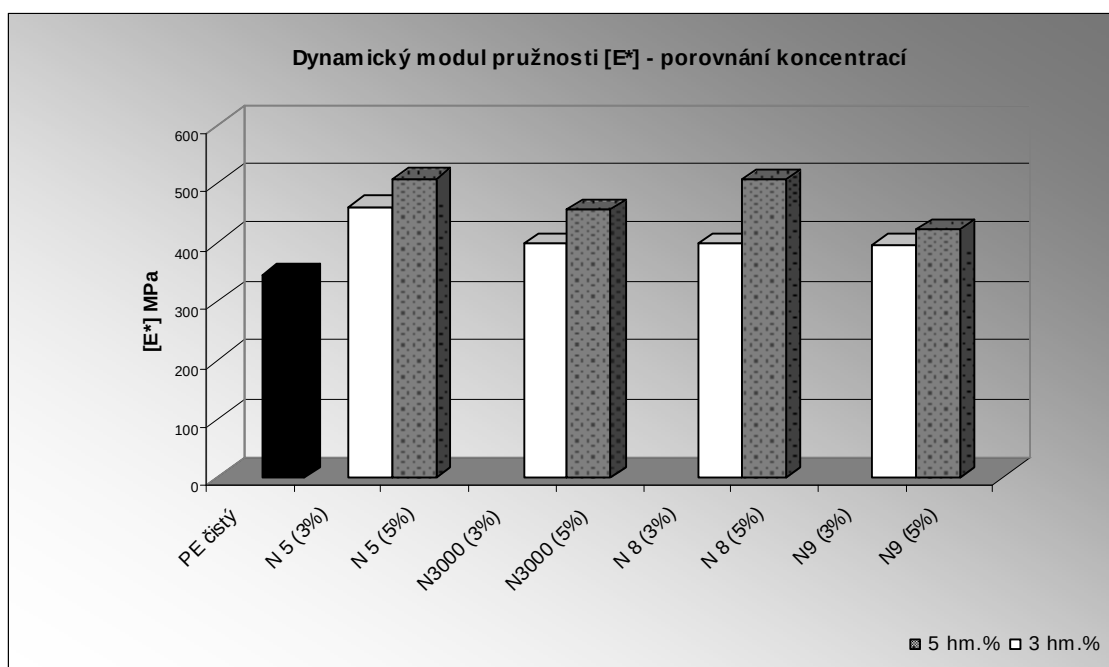
Obr. 40. Dynamický modul pružnosti u vzorku na bázi PE s 5 % plniva

Na předchozím grafu (obr. 40) je vidět srovnání dynamického modulu pružnosti mezi čistým PE a PE plněným montmorillonitem o 5% koncentraci. Z grafu je znát, že všechna použitá plniva nám hodnotu dynamického modulu zvýšila. Nejvyšších hodnot zde dosáhl PE plněný Nanofilem 5, kde hodnota $[E^*]$ je 507,632 MPa, což je o téměř 50 % více než u čistého PE. Druhou nejvyšší hodnotu dosáhl Nanofil 8 s hodnotou $[E^*]$ 505,08 MPa.

Na následujícím grafu (obr. 41) je sledován vliv koncentrace plniva na dynamický modul pružnosti. Výsledkem je, že i při nižší koncentraci (3%) dynamický modul pružnosti vzrostl. Nejlepšího výsledku při 3% plnění dosáhl opět jako v předchozím případě Nanofil 5.

Také zde vidíme, že při 5% podílu plniva se dosahuje lepších výsledků než při 3% podílu.

Závěrem lze tedy říct, že všechna použitá plniva byla v tomto případě efektivní. Největších hodnot dosáhl PE plněný Nanofilem 5 a to jak při 3% plnění, tak i při 5%plnění.



Obr. 41. Dynamický modul pružnosti na bázi u vzorku PE s Nanofily – porovnání koncentrací

5.1.5. Mechanické vlastnosti

Pro tahové zkoušky jak u PE, tak u EVA kopolymerů byla použita tělíska, která jsme získali vylišováním destiček a následným vyseknutím. Byla hodnocena horní mez kluzu, pevnost v tahu a tažnost. Naměřené hodnoty jsou aritmetickým průměrem z deseti měření a jsou uvedeny v následující tabulce (tab. IX)

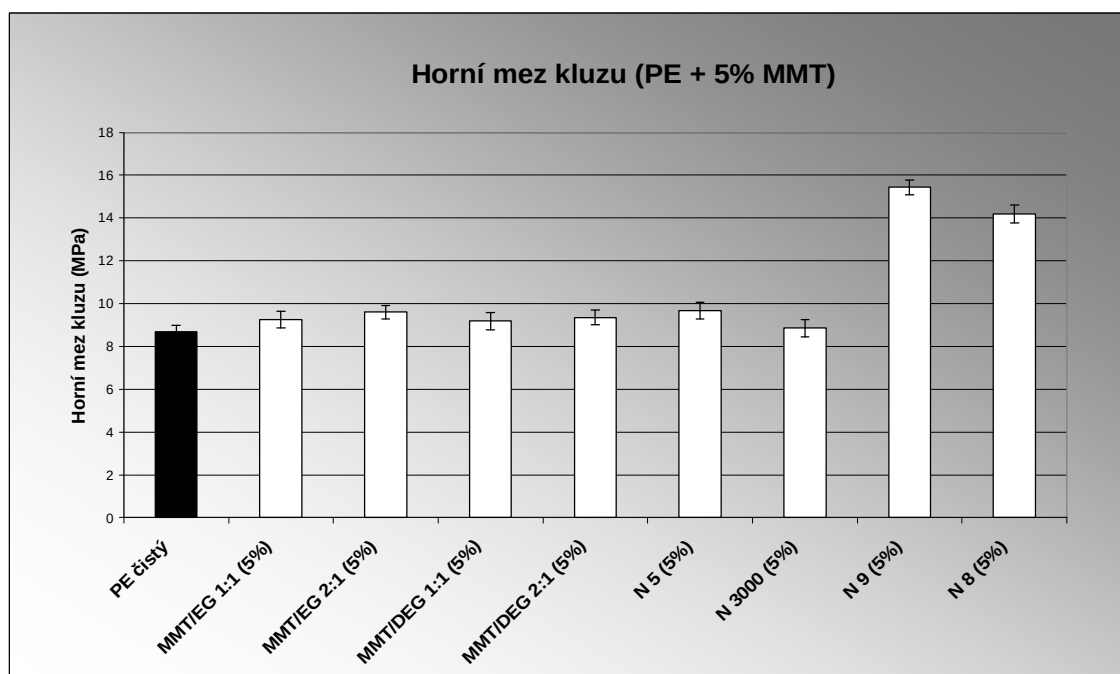
Tabulka IX. Hodnoty u vzorků na bázi PE

	Pevnost v tahu (Mpa)	Tažnost (%)	Horní mez kluzu (Mpa)
PE čistý	14,725	571,880	8,691
MMT/EG 1:1 (5%)	14,865	666,975	9,252
MMT/EG 2:1 (5%)	15,056	555,030	9,607
MMT/DEG 1:1 (5%)	16,326	741,250	9,188
MMT/DEG 2:1 (5%)	16,401	714,100	9,357
N 5 (5%)	14,985	692,340	9,675
N 3000 (5%)	11,220	619,100	8,853
N 9 (5%)	13,943	362,358	15,433
N 8 (5%)	2,894	37,904	14,192
N 5 (3%)	14,196	657,050	9,087
N 3000 (3%)	12,459	592,650	9,642
N 9 (3%)	14,828	388,517	16,554
N 8 (3%)	3,393	74,305	13,855

Podmínky při trhání PE vzorků:

- rychlost posuvu čelistí.....25 mm/min
- vzdálenost čelistí.....60 mm
- rozměry průřezu pracovní plochy zkušebních tělísek.....2,0 mm x 6 mm

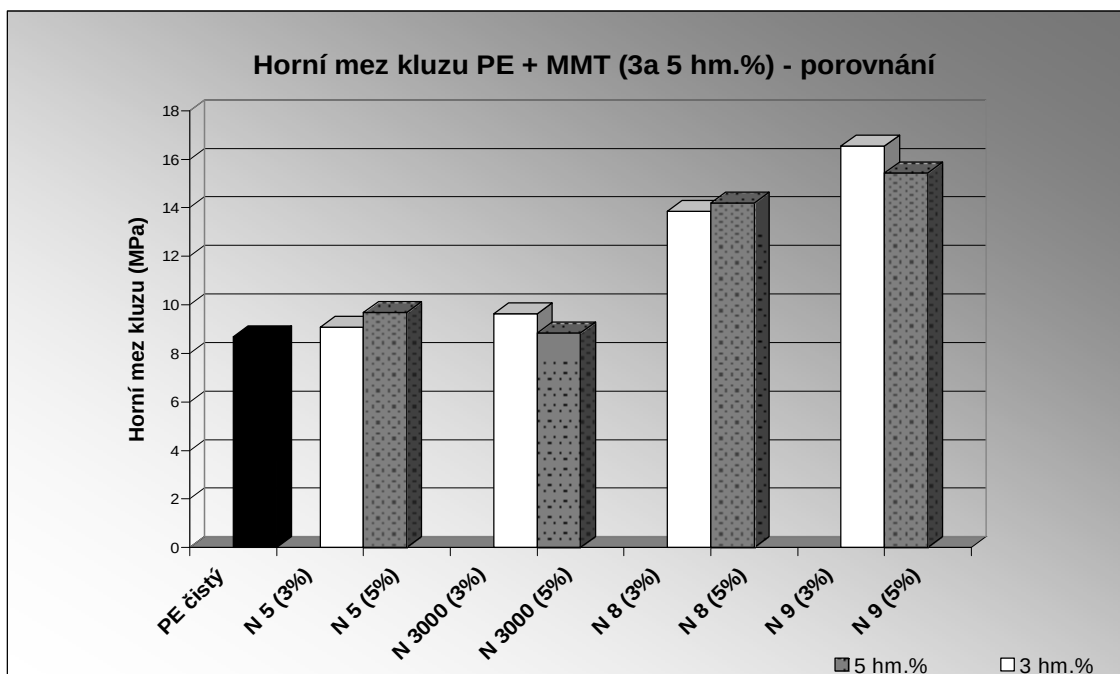
a) Horní mez kluzu



Obr. 42. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT

V této diplomové práci byl hodnocen vliv jednotlivých nanoplňiv na mechanické vlastnosti a rovněž vliv koncentrací jednotlivých nanoplňiv. Byly použity dvě koncentrační řady, a to 3% a 5%. Při hodnocení horní meze kluzu lze říct, že u Nanofilu 8 a Nanofilu 9 při 5% plnění (obr. 42) je hodnota meze kluzu oproti čistému PE cca o 40% větší. Pro porovnání, u čistého PE je hodnota meze kluzu 8,691 MPa, u 5 % Nanofilu 9 bylo dosaženo zvýšení téměř o 80%. U ostatních použitých nanoplňiv při 5% koncentraci je vidět, že hodnota meze kluzu se od čistého PE příliš neliší. U každého plniva je však hodnota horní meze kluzu vždy větší.

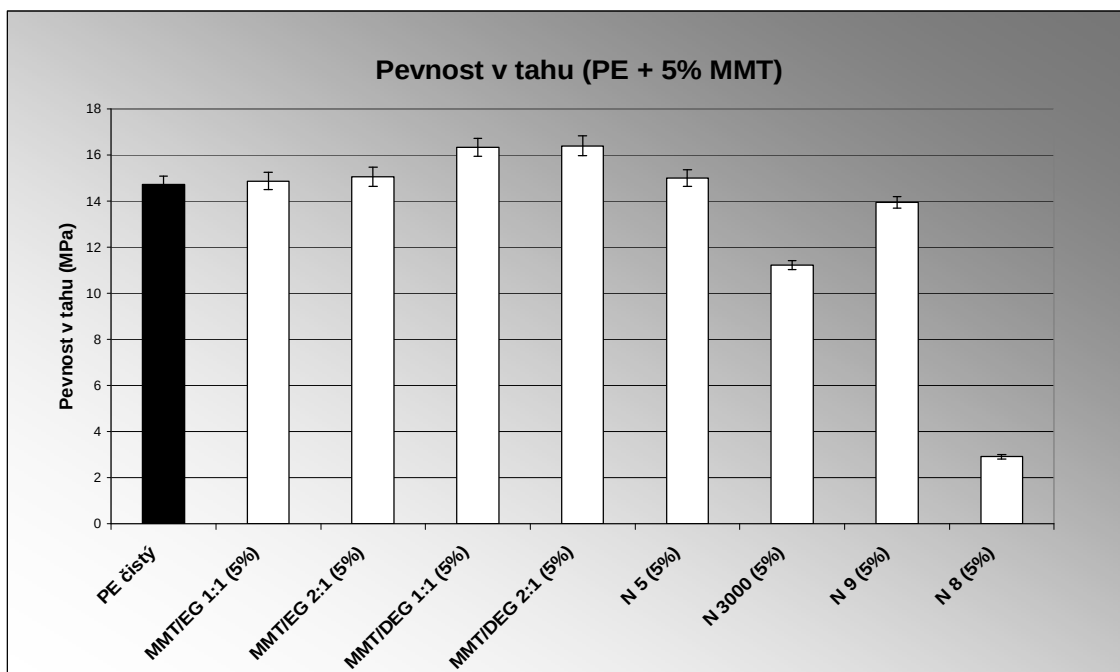
Při porovnávání 3 a 5 % koncentrace nanoplňiv (obr. 43) bylo zjištěno, že i při 3 % plnění jsou výsledky u Nanofilu 8 a Nanofilu 9 nejlepší, tak jako u koncentrace 5 %. U Nanofilu 3000 bylo dokonce zjištěno, že při 3 % plnění jsou hodnoty o téměř 10% vyšší než při 5 % plnění. Je vidět, že je tomu tak i v případě Nanofilu 9, kdy hodnota meze kluzu je v případě 3 % koncentrace o více než 10% vyšší než v případě 5 % koncentrace. Je možné říci, že při nižším podílu plniva došlo k lepší exfoliaci částicěk jílu a tím lepší homogenizaci.



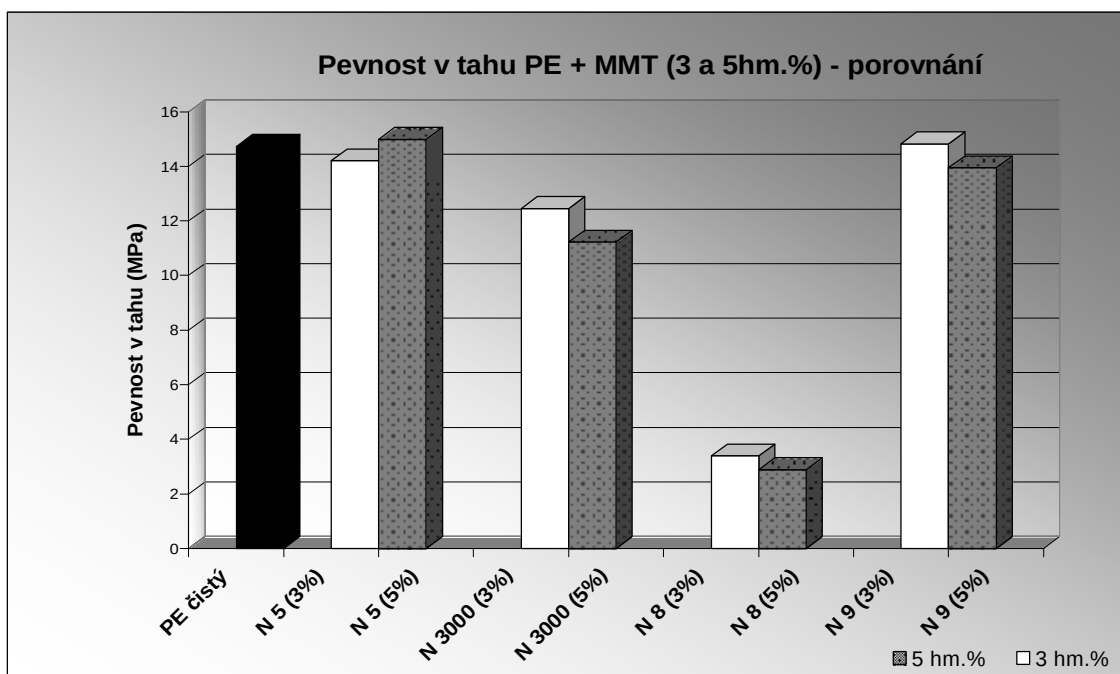
Obr. 43. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací

Výsledkem tedy je, že jako nejlepší z použitých nanoplniv se jeví Nanofil 8 a Nanofil 9. Konkrétně nejlepších hodnot dosahujeme při 3 % plnění Nanofilem 9. Můžeme tedy dojít k závěru, že u všech námi použitých plniv hodnoty meze kluzu vzrostly.

b) pevnost v tahu



Obr. 44. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT



Obr. 45. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací

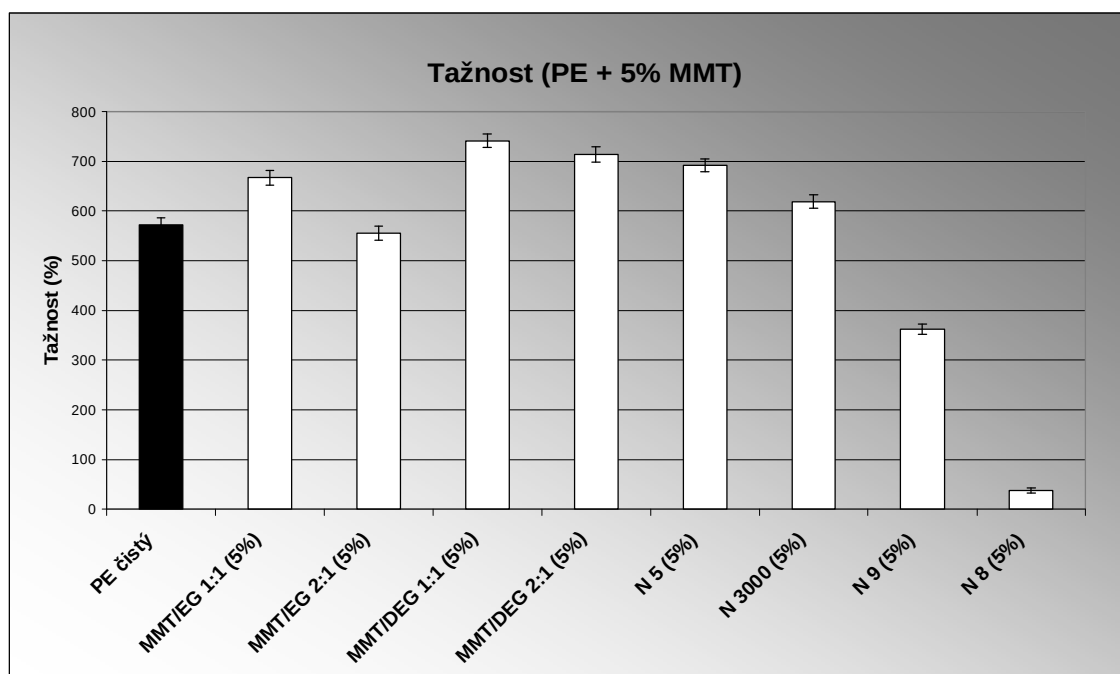
Další mechanická vlastnost, na kterou byla při tahových zkouškách obrácena pozornost, byla pevnost v tahu. Zde byl opět sledován vliv plniva a jeho koncentrace na pevnost v tahu. Zajímalo nás, jak se bude lišit hodnota napětí potřebná k přetržení tělíska u čistého PE a plněného PE. Dále také, které z našich použitých plniv by bylo nejvhodnější a naopak.

V prvním grafu pevnosti v tahu při 5 % koncentraci (obr. 44) dosáhl jednoznačně nejhorší pevnosti PE plněný Nanofilem 8. Naopak nejlepších vlastností zde dosahuje PE plněný námi připraveným plnivem, a to konkrétně montmorillonitem modifikovaným diethylenglykolem. Hodnota pevnosti v tahu zde dosahuje 16,401 MPa, což je téměř o 12 % více než u PE čistého. Také MMT s ethylenglykolem se jeví jako dobré plnivo, které přispělo rovněž ke zvýšení hodnoty pevnosti v tahu. Totéž můžeme říct o Nanofilu 5.

V druhém grafu (obr.45) je porovnáván vliv koncentrací na pevnost v tahu. Nejméně efektivními plnivy jsou zde Nanofil 8 a Nanofil 3000, i když při 3 % koncentraci vykazují o něco lepší pevnost v tahu než při 5 % koncentraci. U Nanofilu 9 při nižší koncentraci, je vidět, že oproti 5 % vykázal lepší pevnosti vůči čistému PE. S největší pravděpodobností to můžeme vysvětlit tím, že při nižší koncentraci dochází k lepší homogenizaci a tím polymerní matrice obsahuje menší množství nerozpadlých částecek plniva, které v polymeru mohou působit jako případné zdroje trhlin při měření pevnosti.

Pokud se tedy hodnotí efektivnost daných plniv na výslednou hodnotu pevnosti v tahu, výsledkem je, že téměř ve všech případech došlo alespoň k mírnému zvýšení pevnosti v tahu. K největšímu zvýšení došlo u námi připravených typů nanoplňiv.

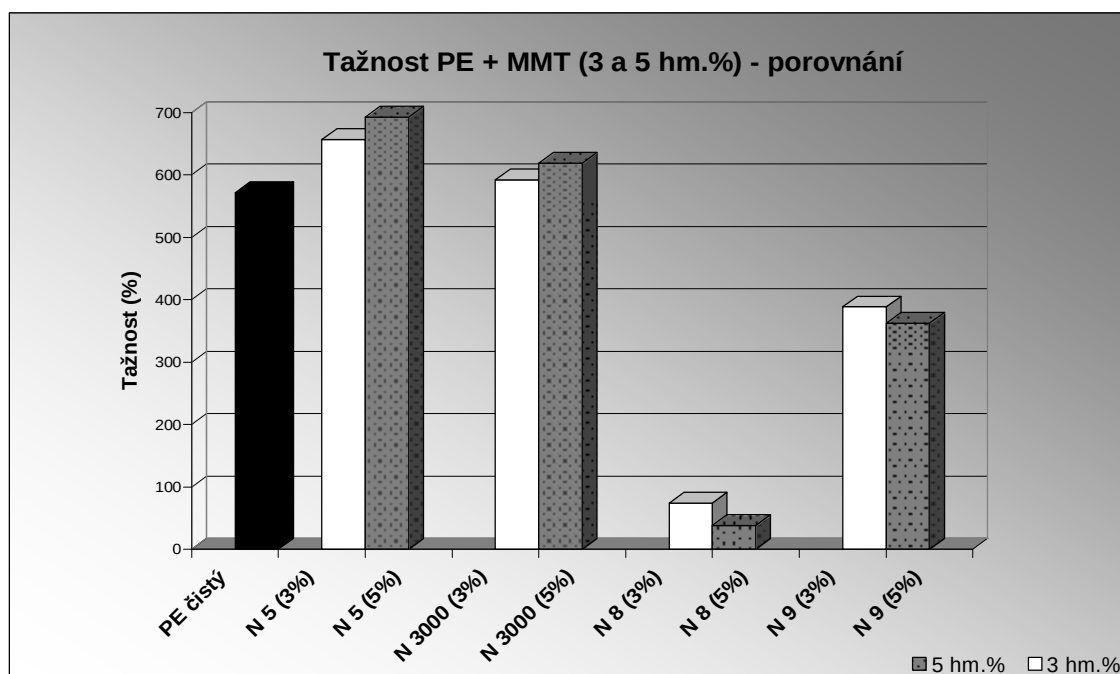
c) tažnost



Obr. 46. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT

Co se týče tažnosti nebo-li protažení při přetržení, hodnotí se stejným způsobem jako v předchozích případech. Z prvního grafu tažnosti při 5 % koncentraci (obr. 46) je zřejmé, že nejméně efektivní je zde opět Nanofil 8, tak jako v případě pevnosti v tahu. Jako neefektivní plniva se jeví také Nanofil 9 a námi připravené plnivo MMT/EG 1:1, které tažnost snížily.

Při porovnávání vlivu koncentrace plniva na tažnost, můžeme z druhého grafu vidět (obr.47), že u Nanofilu 5 a Nanofilu 3000 je dosaženo lepší tažnosti při větším plnění PE. Naopak u Nanofilu 8 a Nanofilu 9 je vidět, že při nižší koncentraci jsou hodnoty tažnosti o něco lepší, čehož je příčinou zřejmě opět lepší homogenizace.



Obr. 47. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací

Nejlepších výsledků tedy dosáhl PE plněný opět námi připraveným plnivem, konkrétně MMT/DEG 1:1. Hodnota tažnosti u tohoto použitého plniva dosáhla 741 %, což znamená značné zvýšení oproti čistému PE, který měl tažnost 572 %. Efektivním plnivem se jeví také MMT/DEG 2:1, MMT/EG 1:1 a Nanofil 5 u nichž je hodnota tažnosti nejméně o 100 % vyšší než u čistého PE. U Nanofilu 3000 došlo také k mírnému zvýšení tažnosti.

5.1.6. Paropropustnost

Paropropustnost PE fólií s nanoplniv

Touto zkouškou byl stanoven stupeň propustnosti vodních par (water vapour transmission = WVT). Z vytlačených PE fólií byly připraveny pro každou směs tři kolečka o průměru 50 mm.

V tab. X. jsou uvedeny změny hmotností vzorků v daných časových intervalech, ze kterých jsme vypočetli dle daného vzorce paropropustnost (WVT). V tab. XI. potom paropropustnost jednotlivých fólií.

$$WVT = (G / t) / A \quad [\text{g/hod m}^2]$$

G..... změna hmotnosti kelímku v daném čase

t..... čas, za který došlo ke změně G

A..... testovaná plocha

Podmínky měření:

Teplota v termostatu = 30°C

Relativní vlhkost = 50%

Časové intervaly = 24, 48, 144, 168, 216, 288 hod.

Testovaná plocha = 0,0009616 m².

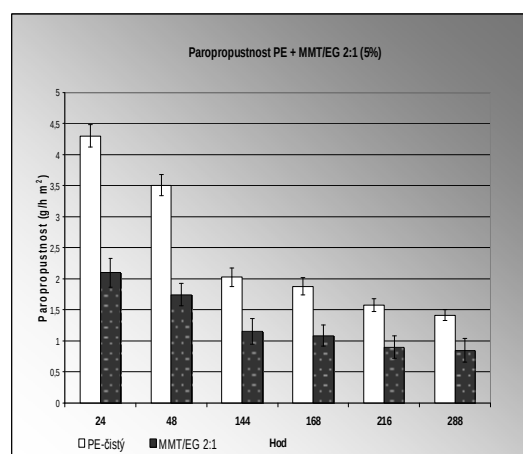
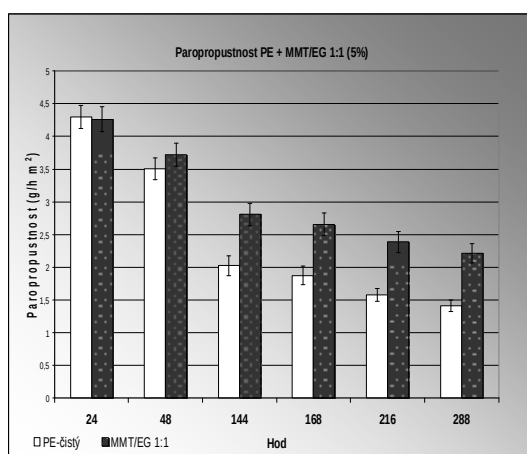
Tabulka X. Změny hmotností vzorků v daném časovém intervalu

Změna hmotnosti vzorku (g)									
Hod.	PE - čistý	MMT/EG 1:1 (5%)	MMT/EG 2:1 (5%)	MMT/DEG 1:1 (5%)	MMT/DEG 2:1 (5%)	N 5 (3%)	N 5 (5%)	N3000 (3%)	N 3000 (5%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0,0992	0,0984	0,0484	0,0212	0,1244	0,0459	0,0161	0,1689	0,0285
48	0,1618	0,1717	0,0805	0,0343	0,1952	0,0804	0,0314	0,2905	0,0461
144	0,2802	0,3889	0,1592	0,0844	0,4352	0,1653	0,0782	0,5442	0,1054
168	0,3029	0,4291	0,1748	0,0941	0,4976	0,1832	0,0893	0,5804	0,1150
216	0,3272	0,4956	0,1866	0,1112	0,7016	0,1982	0,0986	0,6408	0,1317
288	0,3914	0,6133	0,2342	0,1879	0,9489	0,2555	0,1443	0,7407	0,1853

Tabulka XI. Paropropustnost u vzorku na bázi PE s nanoplnivvy

Hod.	Paropropustnost - PE (g/h m ²)							
	PE - čistý	MMT/EG 1:1 (5%)	MMT/EG 2:1 (5%)	MMT/DEG 1:1 (5%)	MMT/DEG 2:1 (5%)	N5 (3%)	N5 (5%)	N3000 (3%)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	4,2984	4,2637	2,0972	0,9186	5,3903	1,9889	0,6976	7,3185
48	3,5054	3,7199	1,7441	0,7431	4,2291	1,7419	0,6803	6,2927
144	2,0235	2,8085	1,1497	0,6095	3,1429	1,1934	0,5647	3,9297
168	1,8750	2,6562	1,0820	0,5825	3,0802	1,1337	0,5528	3,5924
216	1,5753	2,3861	0,8984	0,5354	3,3779	0,9540	0,4747	3,0849
288	1,4133	2,2146	0,8457	0,6785	3,4264	0,9226	0,5210	2,6746

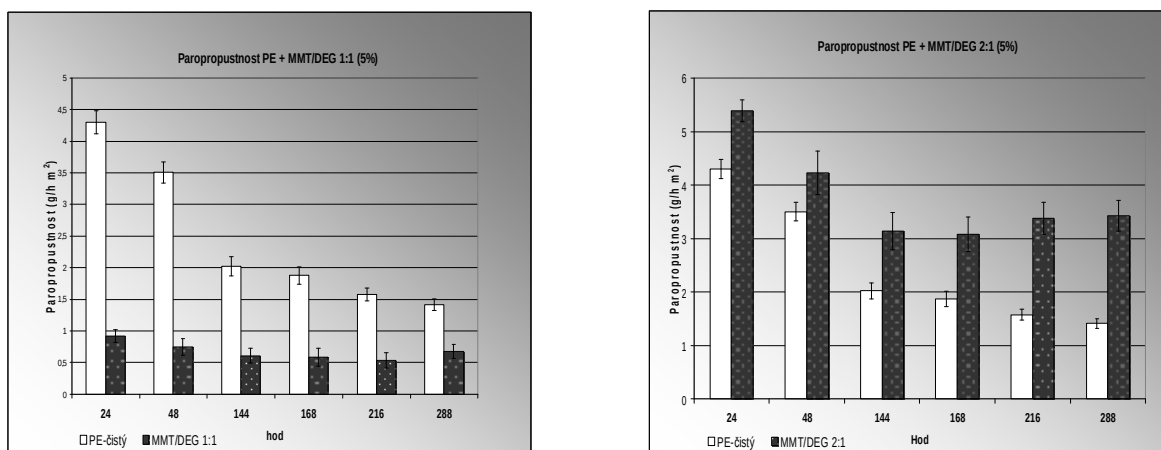
a) Paropropustnost fólií u vzorků na bázi PE s 5 % podílem nanoplniva



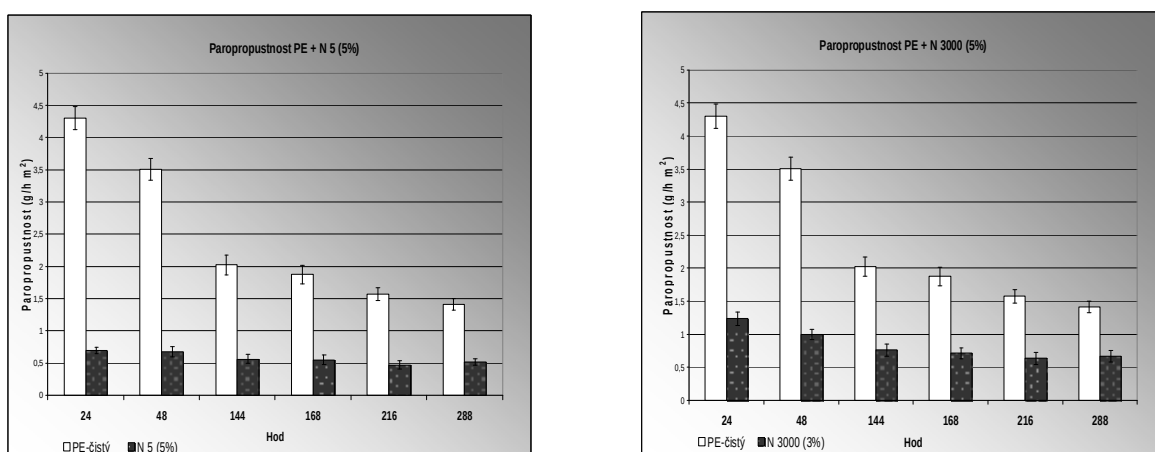
Obr. 48. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorků na bázi PE s plnivem MMT/EG 1:1 (vlevo) a plnivem MMT/EG 2:1 (vpravo)

Z grafu paropropustnosti (obr. 48 - vlevo) je vidět, že u čistého PE je paropropustnost nižší než u PE plněného modifikovaným MMT. Druhým případem je PE plněný MMT, který byl modifikován ethylenglykolem (EG) jako v předchozím případě, ale v jiném poměru (obr. 48). V tomto případě se díky plnivu paropropustnost fólie zvýšila.

Dalším vzorkem je montmorillonitem plněný PE, kdy byl MMT modifikován diethylenglykolem v poměru 1:1 (obr. 49). Zde je paropropustnost několikanásobně nižší u plněného PE. Zato u grafu paropropustnosti pro PE plněný MMT, který byl také interkalován diethylenglykolem, ale v jiném poměru (2:1), je vidět, že paropropustnost lepší u čistého PE.

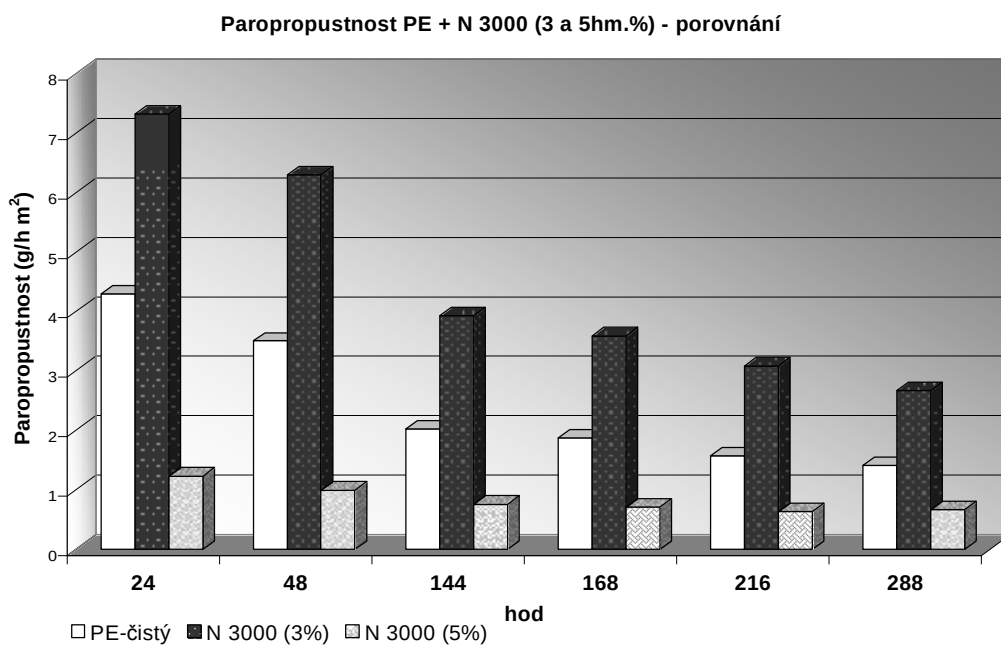


Obr. 49. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorku na bázi PE s plnivem MMT/DEG 1:1 (vpravo) a plnivem MMT/DEG 2:1 (vlevo)

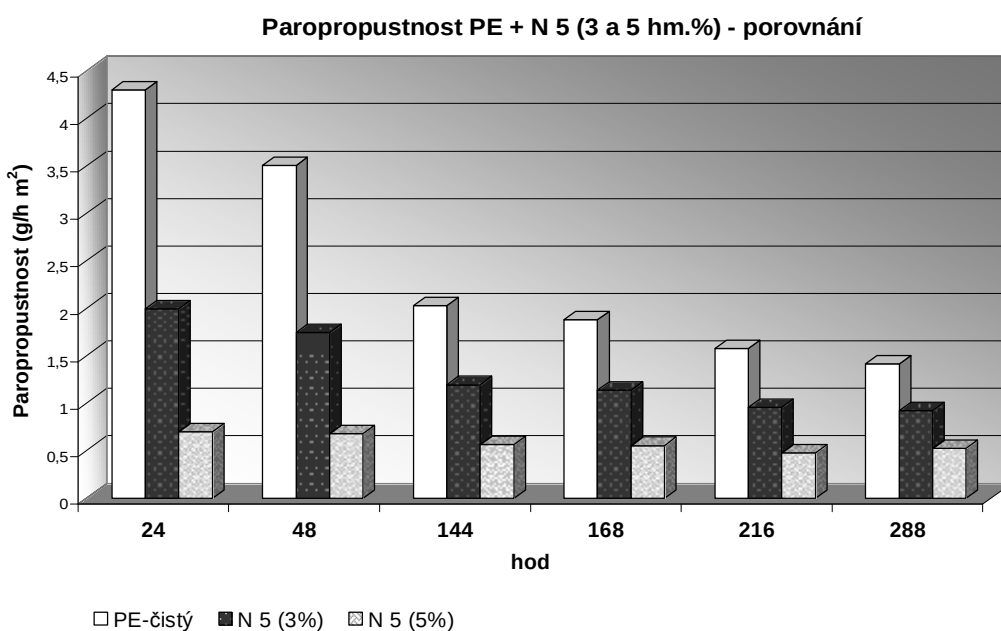


Obr. 50. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorku na bázi PE s Nanofilem 5 (vlevo) a Nanofilem 3000 (vpravo)

b) paropropustnost PE fólií – porovnání 3 a 5 hm.% nanoplniva



Obr. 51. Hodnoty paropropustnosti fólie u vzorku na bázi PE s Nanofilem 3000 – porovnání koncentrací



Obr. 52. Hodnoty paropropustnosti fólie u vzorku na bázi PE s Nanofilem 5– porovnání koncentrací

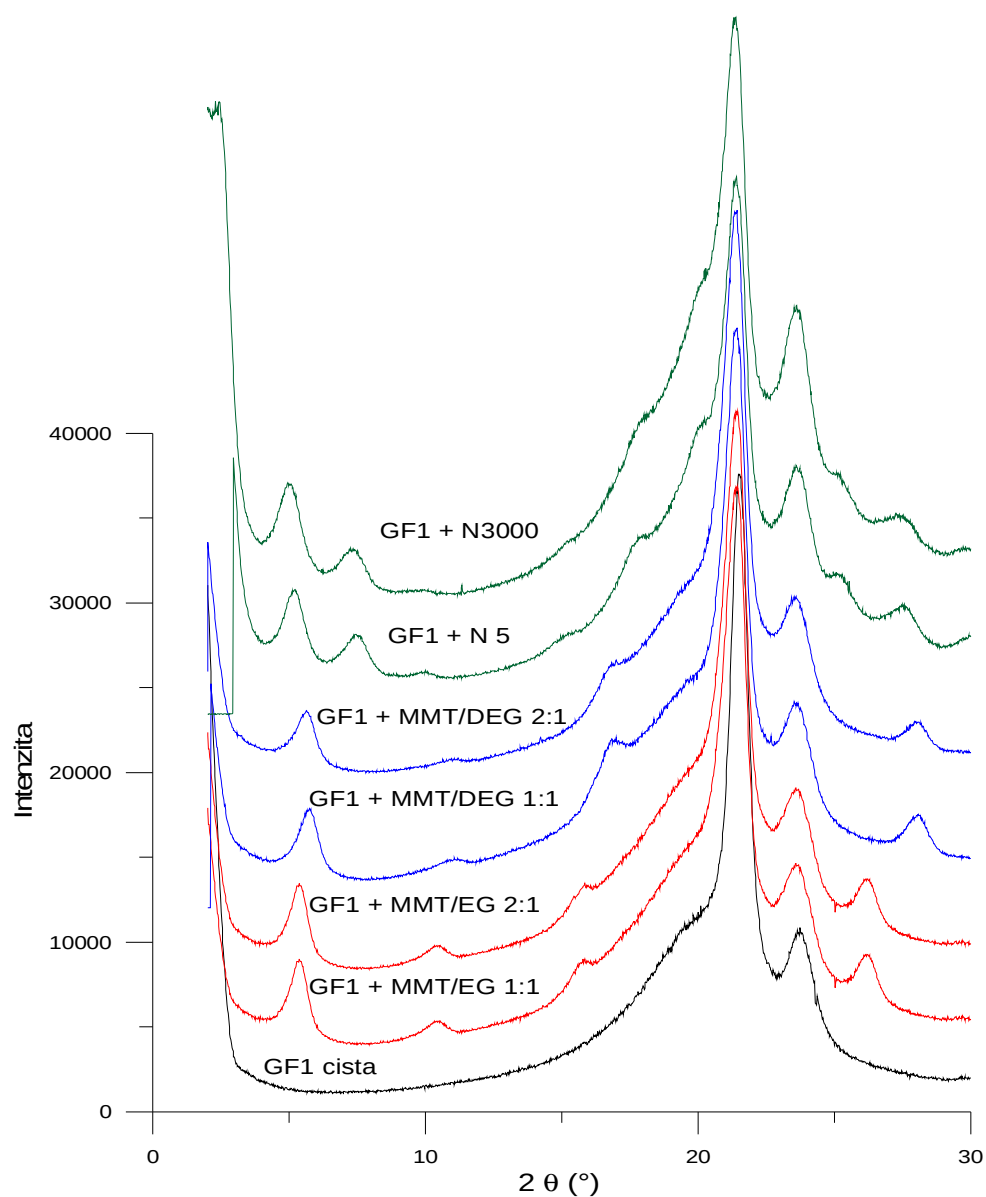
U PE plněného průmyslovými Nanofily (Nanofil[®] 5 a Nanofil SE[®] 3000) (obr. 50) je paropropustnost nejnižší. Znamená to, že změna hmotnosti od počátku měření nebyla tak velká. Můžeme se domnívat, že konkrétně tato nanoplniva mají v polymerní matrici nejlepší účinek proti propustnosti vodní páry.

Jaký vliv mají nanoplniva (Nanofil[®] 5 a Nanofil[®] SE 3000) při 3 a 5 hm.%, je vidět na předchozích dvou grafech (obr. 51, 52). V prvním případě bylo zjištěno, že Nanofil 3000 (3 hm.%) má nejvyšší hodnotu paropropustnosti. Je zde velký rozdíl, jak vůči čistému PE, tak vůči Nanofilu 3000 (5 hm.%). V druhém případě je u PE plněného 3 hm.% Nanofilu 5 paropropustnost nižší než u čistého PE, ale je opět vyšší oproti Nanofilu 5 (5 hm.%). Lze z toho vyvodit, že nejlepší paropropustnost má PE plněný 5 hm.% Nanofilu 5 a Nanofilu SE 3000. Je tedy patrné, že plnění PE bylo opět efektivní.

5.2. Nanokompozity na bázi EVA₁ kopolymer/jíl

5.2.1. Rentgenová difrakční analýza

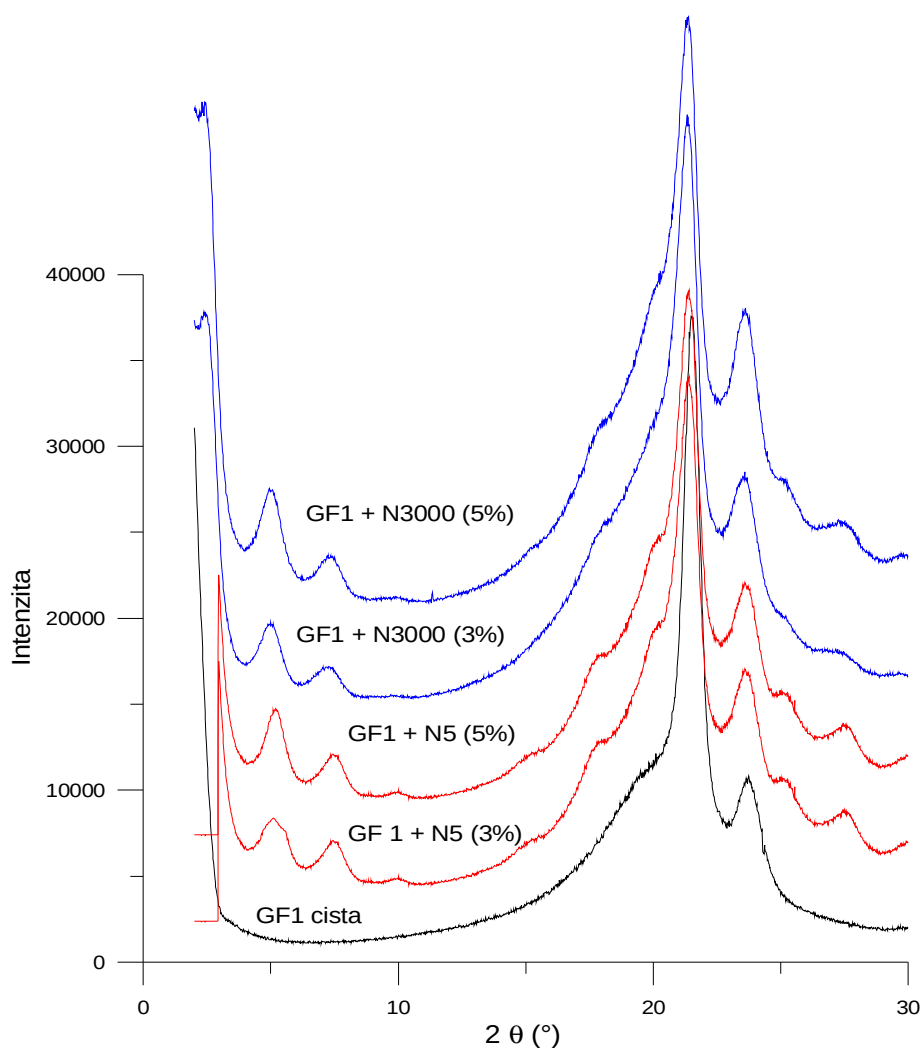
Také u EVA₁ (9 % VA) kopolymeru byla provedena rentgenová difrakční analýza, aby bylo zjištěno, jaký stupeň exfoliace částecek nanoplňiva byl dosažen. Na následujícím grafu (obr. 53) jsou zaznamenána RTG spektra směsí EVA₁ s 5% plniva.



Obr. 53. RTG záznam směsi u vzorku na bázi GF₁ s 5 % plniva

Jak už bylo řečeno, RTG záznam nám umožňuje zjistit, zda došlo k exfoliaci částecek plniva a do jaké míry. Bohužel nelze říci, že došlo k úplné exfoliaci. Je zde vidět rozdíl mezi čistým EVA₁ kopolymerem a kopolymerem plněným. Jsou zde vidět stále píky v oblasti kolem 7°. Je zde ještě nutno říct, že u RTG záznamu pro GF₁ s N5 a N3000, RTG spektrum je zaznamenáno až od 3°. Na hodnocení stupně interkalace to v tomhle případě nemá žádný vliv.

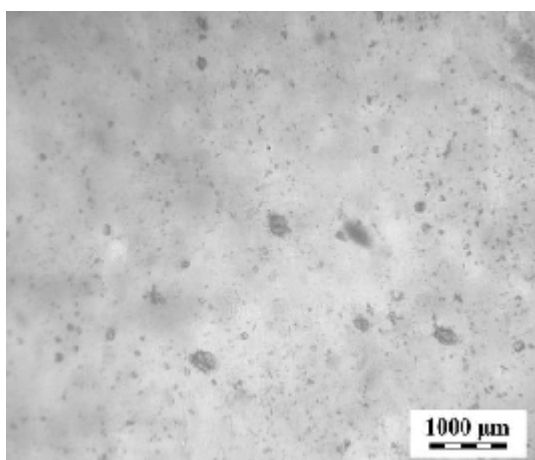
V druhém grafu (obr.54) už jsou zaznamenány RTG spektra EVA₁ kopolymeru s Nanofily a porovnávají se zde opět dvě koncentrační řady (3 a 5%). Je vidět, že kopolymery s nižším podílem plniva dosahují přece jen lepších výsledků a došlo u nich k lepší exfoliaci nanopliva než v případě 5 % koncentrace. Ale jsou zde stále vidět píky v oblastech, které jsou charakteristické pro MMT.



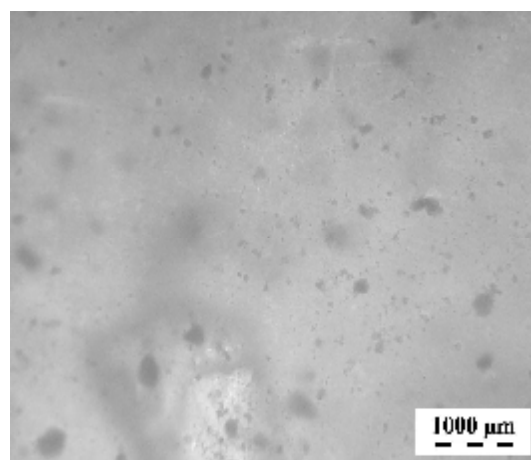
Obr. 54. RTG záznam u vzorku na bázi GF₁ s Nanofily – porovnání koncentrací

5.2.2. Světelná mikroskopie

Tak jako u PE, hodnotili jsme kvalitu homogenizace i pro tyto vzorky pomocí světelné mikroskopie. Na následujících obrázcích (obr.55 a 56) jsou vidět snímky vzorků na bázi GF₁ s MMT, který byl modifikován EG a DEG v poměru 2:1. Je zde docela dobře znát, že homogenizace neproběhla v takové míře, jako v případě plněného PE. Jsou zde vidět stále částice nehomogenizovaného nanoplňiva. V případě použitého interkalantu ethylenglykolu (vlevo) se nabízí lepší stav než v případě použitého diethylenglykolu (vpravo). Z tohoto snímku je znát, že se ve vzorku nachází stále nějaké množství nerozpadlých částek. Mohlo by to mít za následek zhoršení mechanických vlastností, ale toto bude diskutováno níže.

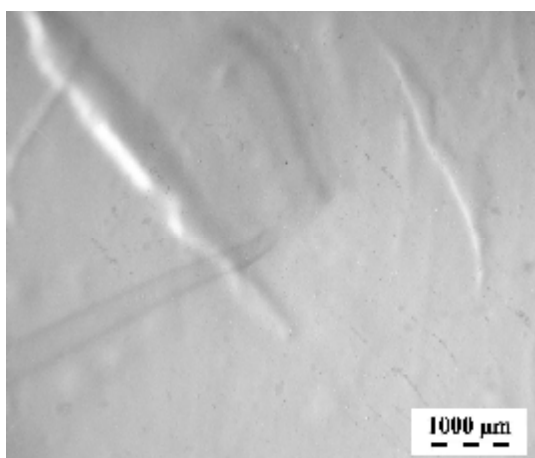


Obr. 55. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s MMT/EG 2:1

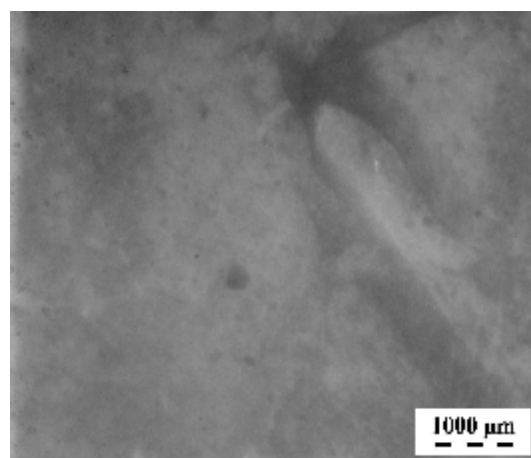


Obr. 56. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s MMT/DEG 2:1

Na dalších dvou snímcích (obr. 57 a 58) už se hodnotily vzorky na bázi GF₁ s průmyslovými Nanofily (Nanofil 3000). Vedle sebe jsou srovnávány stejné vzorky, ale s odlišnou koncentrací.



Obr. 57. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s Nanofilem 3000 (3%)



Obr. 58. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s Nanofilem 3000 (5%)

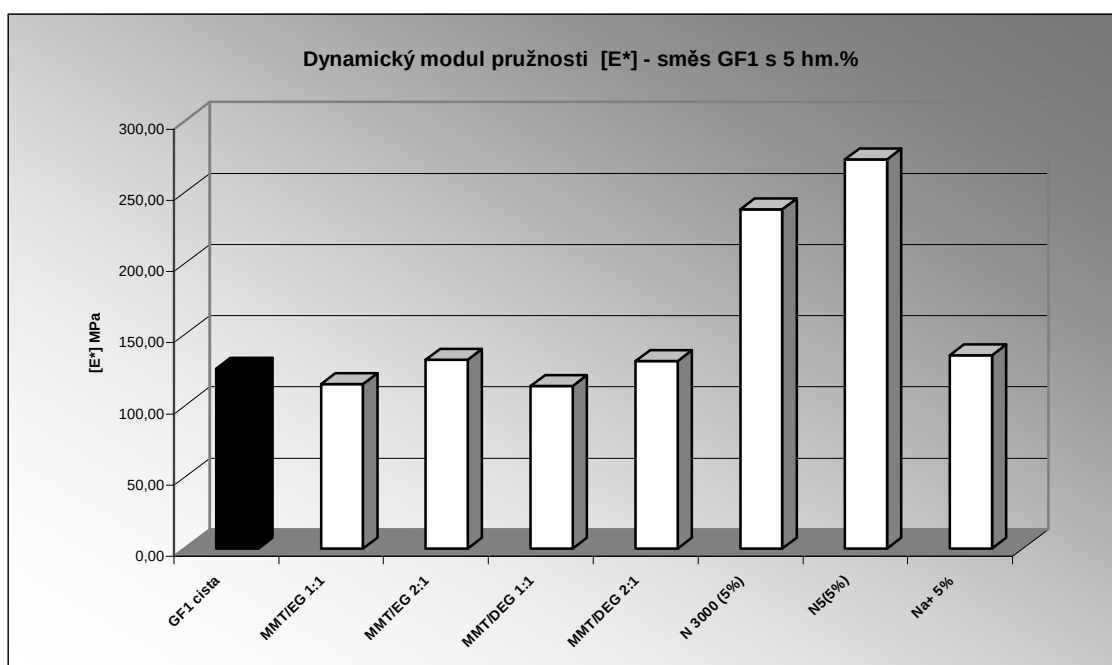
Na těchto snímcích už je vidět, že homogenizace proběhla lépe než v předchozím případě. Nejsou zde tolik patrné částčky nerozpadlého plniva. Mohli bychom tedy opět konstatovat, že lepší homogenizace by mohla mít vliv na zlepšení mechanických vlastností. Přestože tyto snímky nevykazují na první pohled patrné neexfoliované aglomeráty nanoplňiva, RTG snímky z předchozí kapitoly potvrzují, že homogenizace nebyla 100 % úspěšná.

5.2.3. Dynamická mechanická analýza

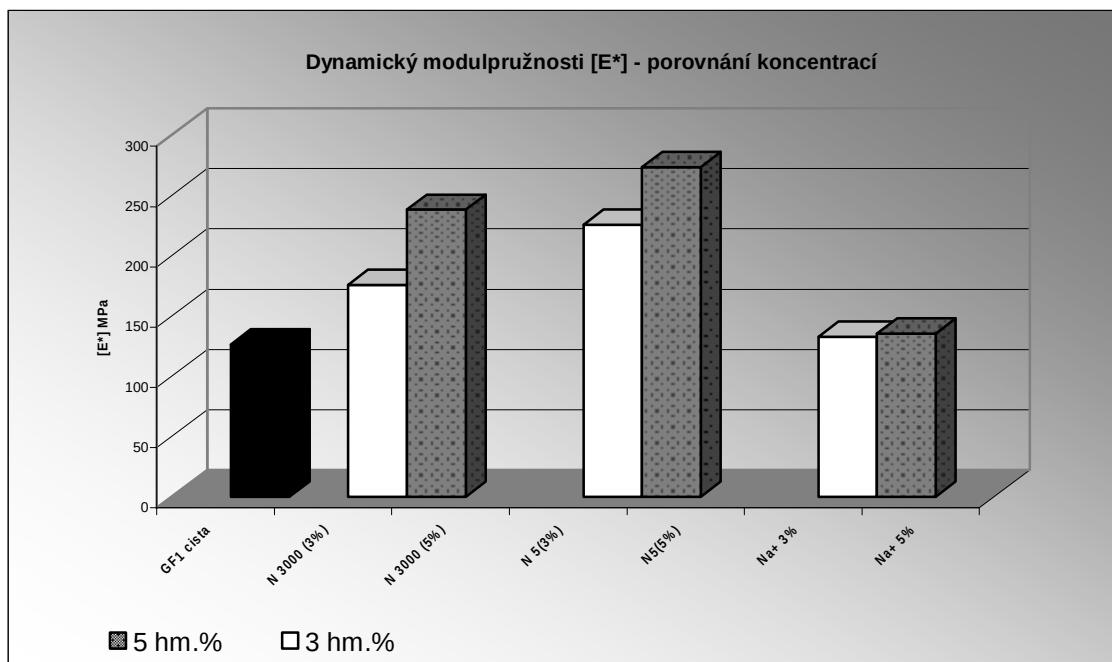
Cílem měření bylo stanovení dynamického modulu pružnosti E^* a dále také ztrátového úhlu δ . Naměřené hodnoty DMA jsou uvedeny v následující tabulce (tab. XII)

Tabulka XII. Hodnoty DMA u vzorku na bázi GF₁

GF1	$[E^*]$ Mpa	tg δ
GF1 cista	126,22	0,1841
MMT/EG 1:1	115,31	0,1901
MMT/EG 2:1	132,49	0,1809
MMT/DEG 1:1	114,01	0,1876
MMT/DEG 2:1	131,58	0,1854
N 3000 (3%)	175,78	0,1733
N 3000 (5%)	238,02	0,1620
N 5(3%)	225,46	0,1490
N5(5%)	273,19	0,1579
Na+ 5%	135,41	0,1824
Na+ 3%	132,43	0,1873



Obr. 59. Dynamický modul pružnosti u vzorku na bázi GF₁ s 5 % plniva



Obr. 60. Dynamický modul pružnosti u vzorku na bázi GF1 – porovnání koncentrací

Na předchozím grafu (obr.) je znázorněno porovnání mezi čistým EVA1 kopolymerem a mezi plněnými kopolymery. Je patrné, že téměř u všech připravených kompozitů došlo ke zvýšení dynamického modulu pružnosti. Výrazného zvýšení bylo dosaženo u vzorku plněného Nanofilem 5, kde se hodnota E^* zvýšila téměř o 120 %. Následuje ho vzorek plněný Nanofilem 3000, kde se hodnota zvýšila o 90 %.

V druhém grafu je sledován vliv koncentrace na hodnoty E^* . Zde je vidět, že při nižší koncentraci, se snížily také hodnoty modulu pružnosti oproti vzorkům s 5 % plniva. Můžeme ale říci, že i při nižší koncentraci bylo dosaženo zvýšení hodnot dynamického modulu pružnosti.

5.2.3. Mechanické vlastnosti

Tak jako u PE se zde hodnotila pevnost v tahu, horní mez kluzu a tažnost na zkušebních tělískách zhotovených lisováním a následně vyseknutých. Naměřené hodnoty jsou opět aritmetickým průměrem z deseti měření (tab. XIII).

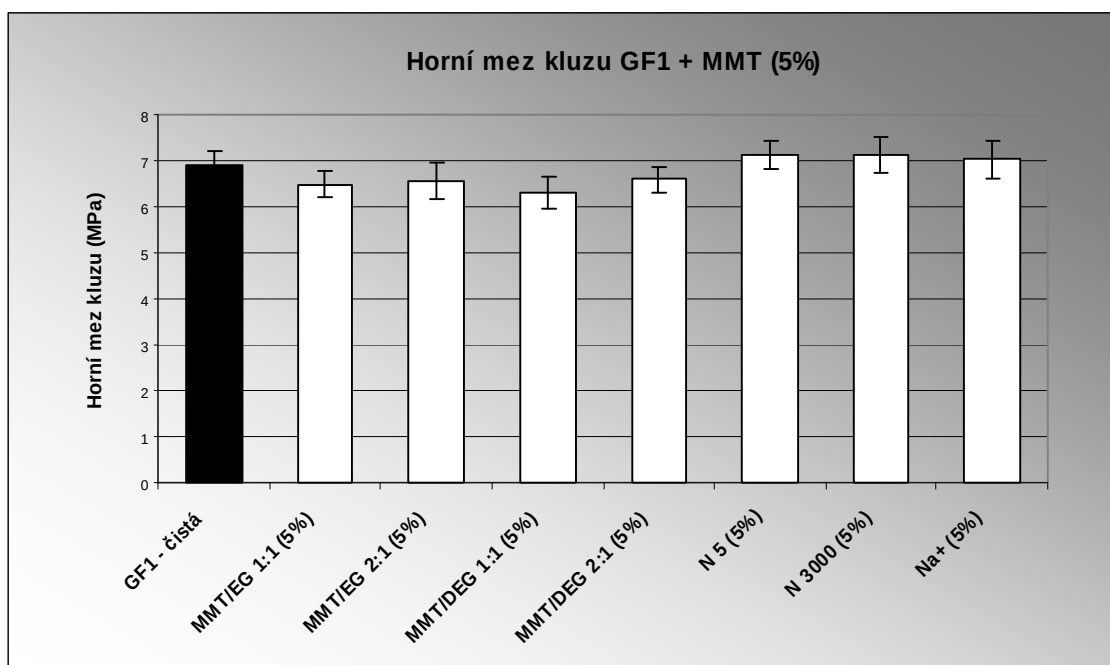
Tabulka XIII. Hodnoty u vzorků na bázi EVA₁ kopolymeru

	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)	Horní mez kluzu (MPa)
GF1 - čistá	16,102	616,565	6,923
MMT/EG 1:1 (5%)	10,978	512,030	6,487
MMT/EG 2:1 (5%)	6,198	366,150	6,559
MMT/DEG 1:1 (5%)	11,222	555,420	6,322
MMT/DEG 2:1 (5%)	12,180	553,450	6,594
N 5 (3%)	11,023	500,270	6,972
N 5 (5%)	8,147	441,225	7,204
N 3000 (3%)	13,559	593,380	6,990
N 3000 (5%)	14,373	614,080	7,128
Na+ (3%)	15,453	606,266	7,005
Na+ (5%)	14,103	599,716	7,024

Podmínky při trhání EVA₁ vzorků:

- rychlost posuvu čelistí.....25 mm/min
- vzdálenost čelistí.....60 mm
- rozměry průřezu pracovní plochy zkušebních tělísek.....2,0 mm x 6 mm

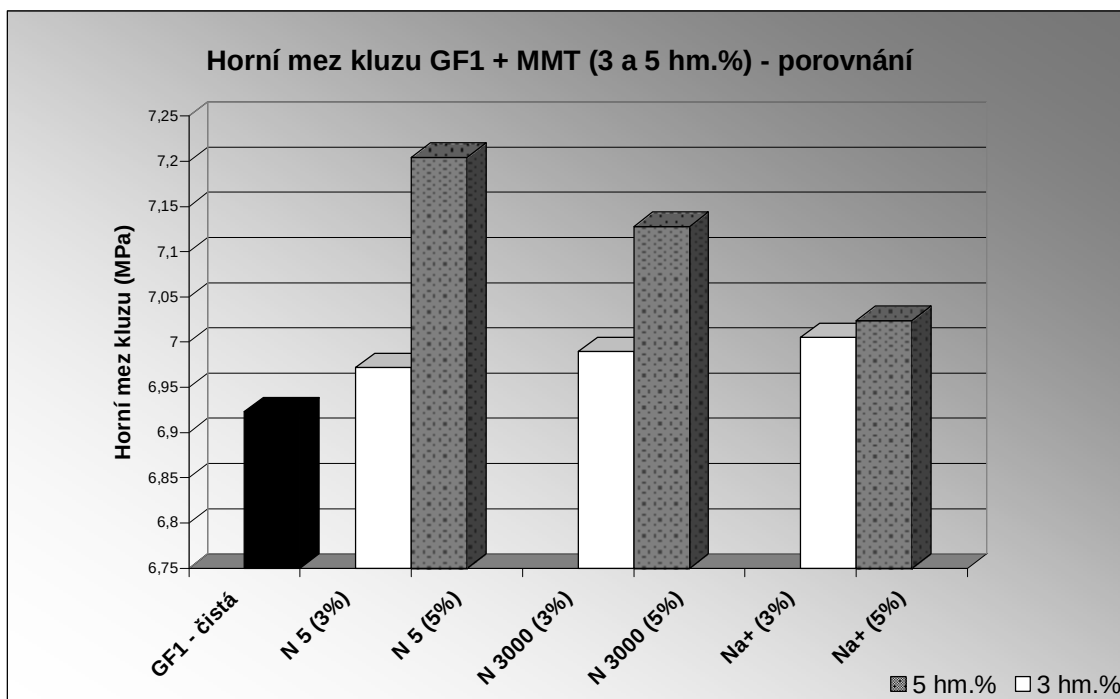
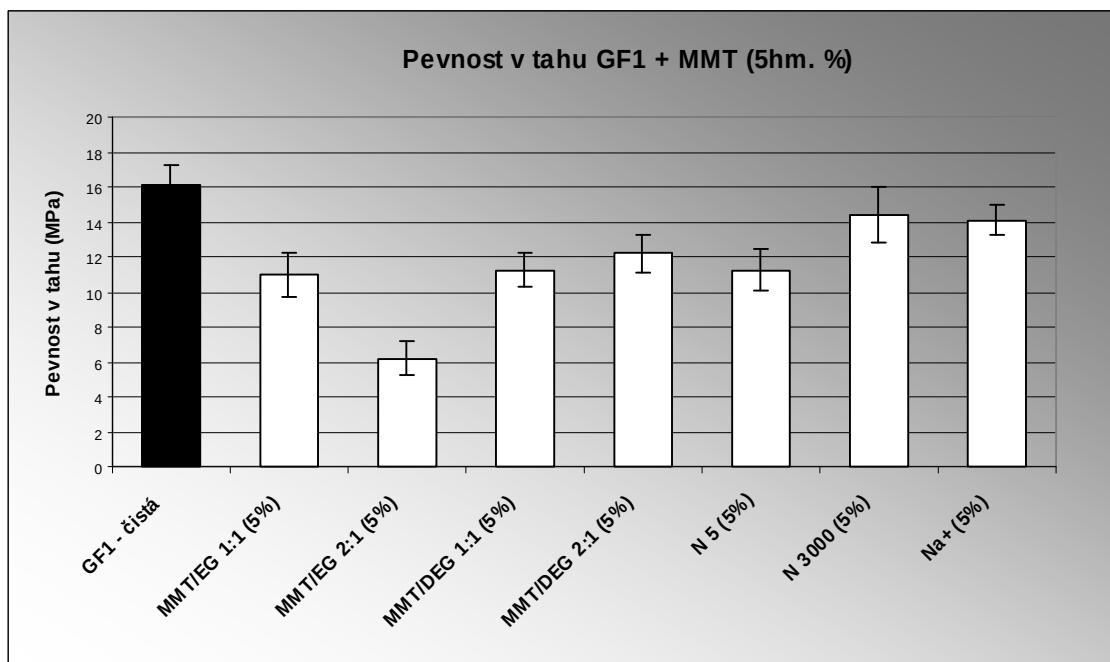
a) horní mez kluzu

Obr. 61. Horní mez kluzu u vzorků na bázi GF₁ + 5 hm.% MMT

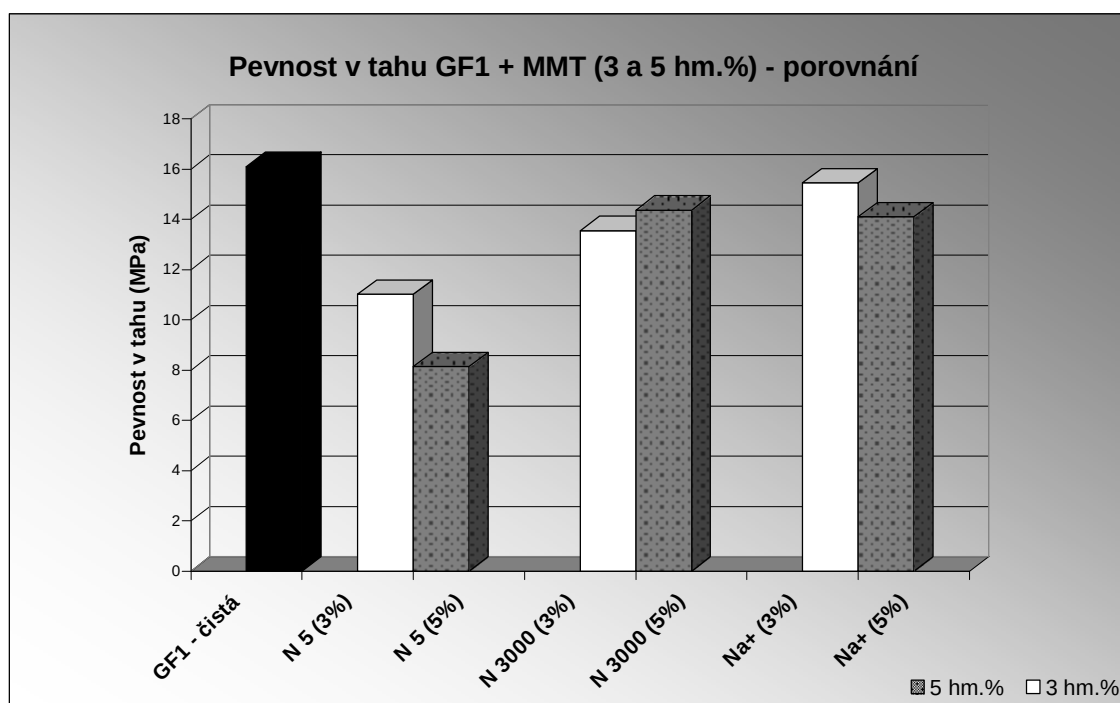
Tak jako u PE, byly hodnoceny i u EVA kopolymerů mechanické vlastnosti. První veličinou je opět horní mez kluzu (obr. 59). Zajímavým výsledkem je hodnota meze kluzu u EVA kopolymeru plněného čistým montmorillonitem. Hodnota je větší jak vůči čistému EVA kopolymeru, tak i vůči našim připraveným plnivům. Ke zvýšení meze kluzu došlo u Nanofilu 5 a Nanofilu 3000. Zároveň však došlo u všech námi připravených plniv k mírnému snížení meze kluzu, což může mít za následek nedokonalá homogenizace, kterou potvrzují snímky LM.

V druhém grafu (obr. 60) se opět porovnávají jednotlivé koncentrace plniv. Při 5 % plnění hodnota meze kluzu vzrůstá, kdežto při 3 % plnění není nárůst tak znatelný.

Závěrem lze tedy konstatovat, že nejlepších výsledků ohledně meze kluzu dosáhl Nanofil 5 a Nanofil 3000, a to při 5 % plnění.

Obr. 62. Horní mez kluzu u vzorku na bázi GF₁ – srovnání koncentrací**b) pevnost v tahu**Obr. 63. Pevnost v tahu u vzorku na bázi GF₁ + 5 hm.% MMT

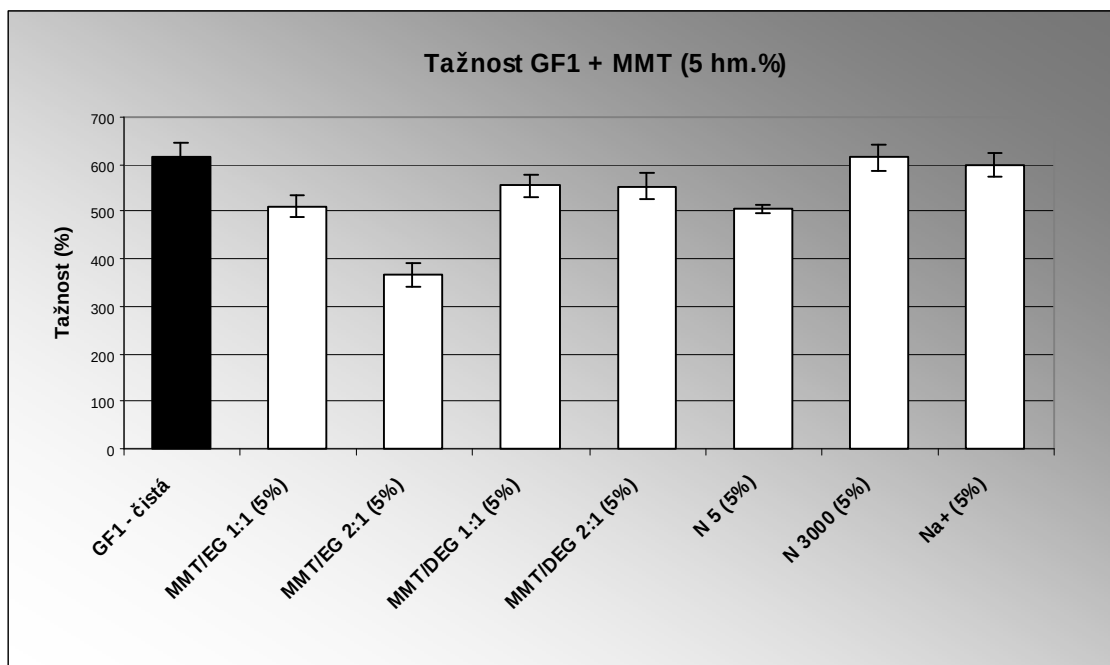
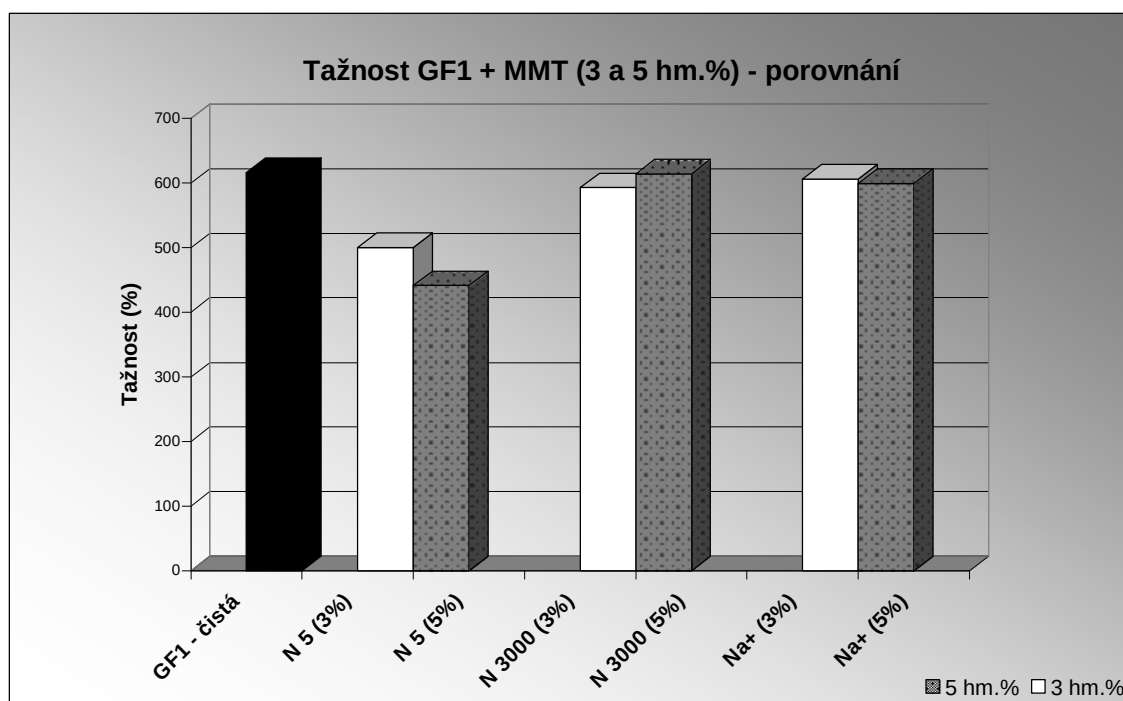
Jak je z předchozího grafu patrné (obr. 61), bohužel nelze říci, že došlo ke zvýšení hodnot pevnosti v tahu. U všech vzorků došlo naopak ke snížení pevnosti. Nejnižší hodnoty vůbec zde dosáhl EVA kopolymer plněný našim plnivem MMT/EG 2:1, což nám jasně potvrzuje snímek LM z předchozí kapitoly (obr.55 , str.82). Nejlépe na tom naopak je Nanofil 3000, ale i v tomto případě došlo oproti čistému kopolymeru k poklesu pevnosti. Zajímavé je, že kopolymer plněný čistým MMT Na^+ vykazuje lepší hodnoty pevnosti než kopolymer plněný modifikovaným MMT. Mohli bychom se tedy domnívat, že použité interkalanty nebyly pro náš případ zřejmě moc vhodné.



Obr. 64. Pevnost v tahu na bázi GF₁ – srovnání koncentrací

Pokud se porovnávají jednotlivé koncentrace (obr. 62), je zajímavé, že v případě Nanofilu 5 a čistého MMT Na^+ jsou hodnoty pevnosti v tahu při nižším plnění o něco lepší. Příčinou by mohlo být to, že v případě nižšího plnění, dochází k lepší dispergaci částic a tím lepší homogenizaci, což má za následek zlepšení vlastností. V případě Nanofilu 5 je hodnota dokonce o 35% větší než hodnota u 5 % plnění. Ale ani při této koncentraci nedošlo ke zvýšení pevnosti v tahu.

c) tažnost

Obr. 65. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₁ + 5 hm.% MMTObr. 66. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₁ – porovnání koncentrací

Při hodnocení tažnosti (obr. 63) plněného kopolymeru EVA₁ není rovněž vidět žádné zlepšení oproti čistému kopolymeru. Nejméně efektivní se zde jevil, tak jako u pevnosti v tahu, opět kopolymer plněný MMT/EG 2:1. Druhým nepříliš vhodným plnivem je zde Nanofil 5, který má dokonce nižší hodnoty než námi připravené interkaláty. Nejlépe na tom je opět Nanofil 3000, kde se hodnoty tažnosti téměř rovnají čistému kopolymeru, ale taktéž nedošlo ke zlepšení.

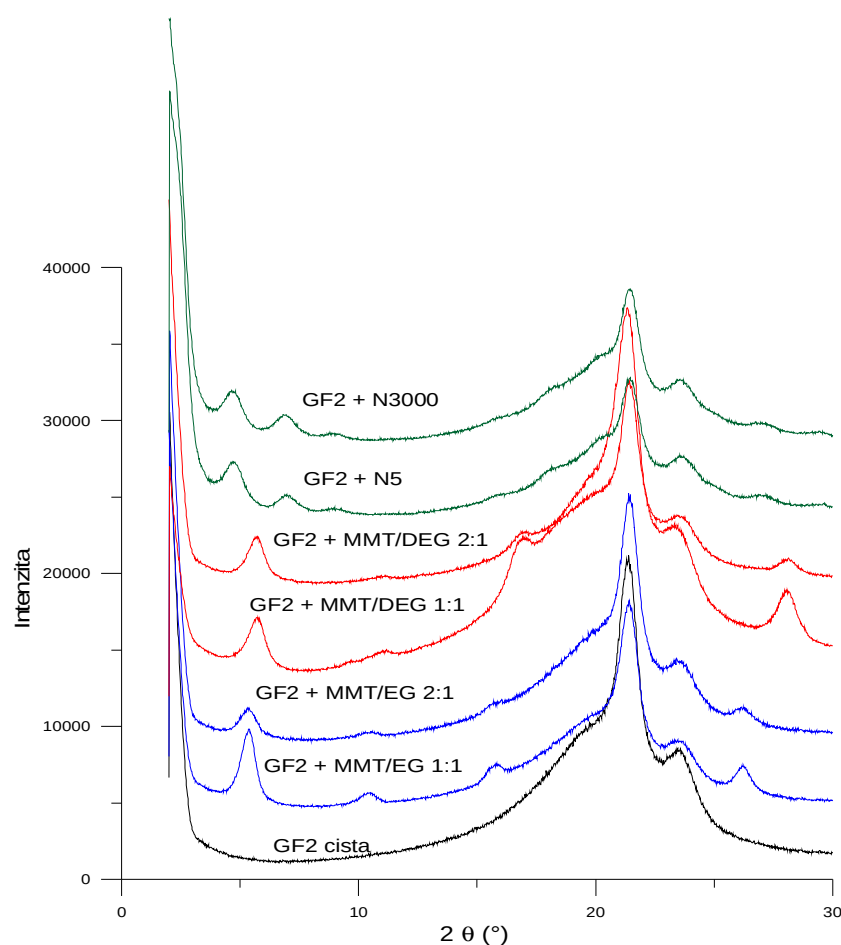
V druhém grafu (obr. 64) se opět hodnotí vliv koncentrací plniv. Ani zde se bohužel nemůže říci, že došlo ke zvýšení tažnosti. V případě Nanofilu 5 a čistého MMT Na⁺ sice k mírnému vzrůstu hodnot došlo, ale vůči čistému kopolymeru jsou hodnoty opět nižší. Opět je zde vidět, že u Nanofilu 5 a čistého MMT Na⁺ při nižší koncentraci (3%), bylo dosaženo lepší tažnosti než v případě 5 % koncentrace.

5.3. Nanokompozity typu EVA₂/jíl

5.3.1. Rentgenová difrakční analýza

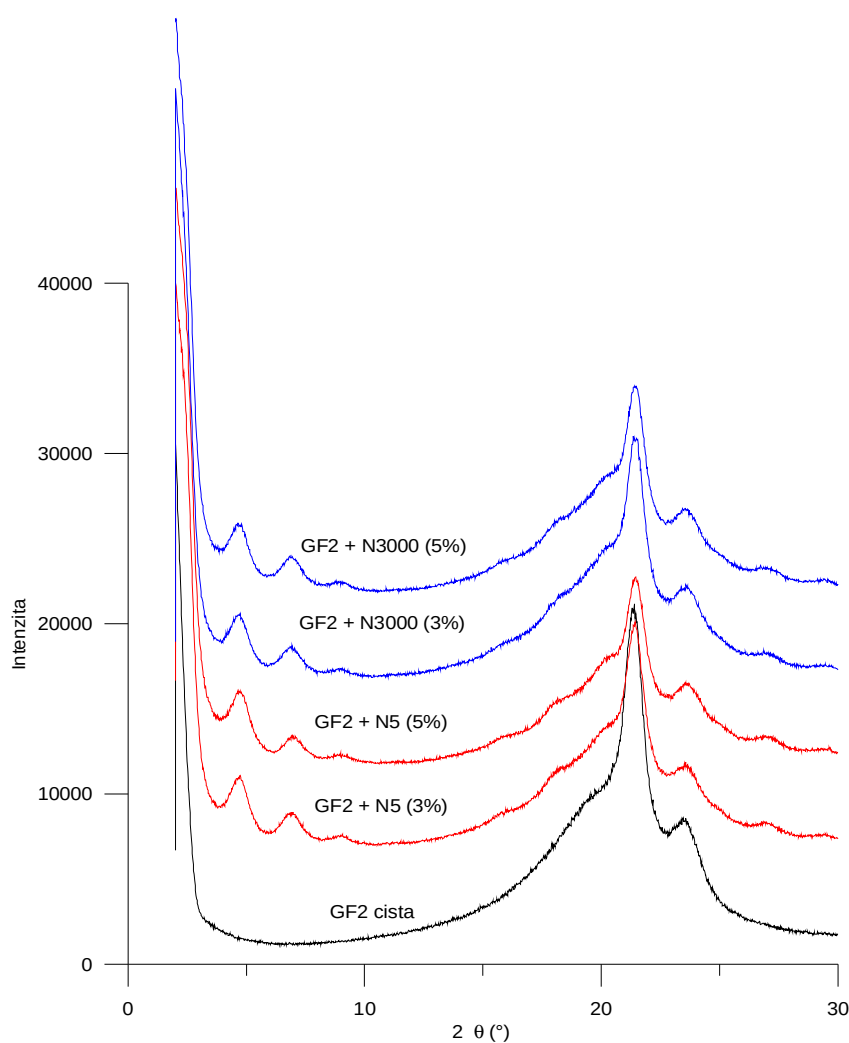
Tak jako v předchozích případech i u tohoto polymeru byla provedena rentgenová difrakční analýza. Měření bylo prováděno v reflexním módu v rozmezí od 2 do 30° 2 θ s krokem 0,02 s, tak jako u předchozích polymerů a plniv.

Na následujícím obrázku (obr. 65) je zaznamenáno RTG spektrum EVA₂ (19 % VA) kopolymeru s použitými plnivy o hm. koncentraci 5%. Ani v tomto případě však nedošlo úplně k rozexfoliování nanoplňiva na jednotlivé lístky. Došlo sice k posunutí píku k nižšímu stupni, nachází se zde v oblasti okolo 5°. V případě námi připravených interkalátů je možno nejlepší výsledek vidět u plniva MMT/EG 2:1 a MMT/DEG 2:1, kde tyto píky nejsou tak ostré, jak v případě interkalátů v poměru 1:1.



Obr. 67. RTG záznam u vzorku na bázi GF₂ s 5 % plniva

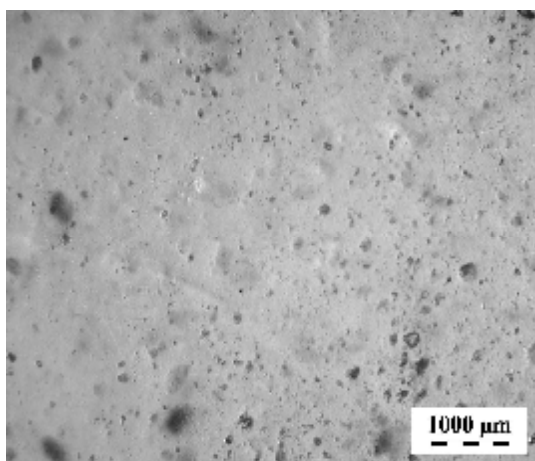
Na následujícím grafu (obr. 66) je už pozornost obrácena ke sledování vlivu koncentrace na exfoliaci částecek plniva. Jak je vidět, jsou si tyto RTG záznamy podobné. Mohlo by to být tím, že RTG čistých nanofilů jsou si rovněž blízké. Ani v tomto posledním případě nelze bohužel říci, že došlo k dokonalé exfoliaci, a to ani při nižší koncentraci. Dalo by se ale říci, že exfoliace nanofilů je patrně lepší než u našich interkalátů. Jaký to bude mít vliv na mechanické vlastnosti se přesvědčíme v kap. 5.3.3.



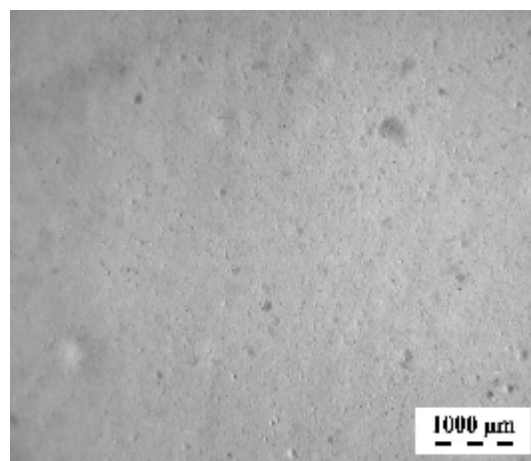
Obr. 68. RTG záznam u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrace plniva

5.3.2. Světelná mikroskopie

Také u hodnocení morfologie EVA₂ kopolymeru byla použita světelná mikroskopie. Tyto snímky (obr. 67 a 68) nám ukazují, jak proběhla dispergace částecek nanoplniva a jak úspěšná byla homogenizace. Na následujících snímcích LM jsou zaznamenány vzorky na bázi GF₂ s MMT/EG 2:1 (vlevo) a MMT/DEG 2:1 (vpravo). U interkalátu MMT/EG jsou stále vidět nehomogenizované částecky plniva. V případě interkalátu MMT/DEG došlo k mnohem lepší homogenizaci, nejsou zde tolik znát částecky plniva. Tuto skutečnost nám navíc potvrzují RTG snímky z předchozí kapitoly, kde exfoliace byla lepší právě u MMT/DEG.

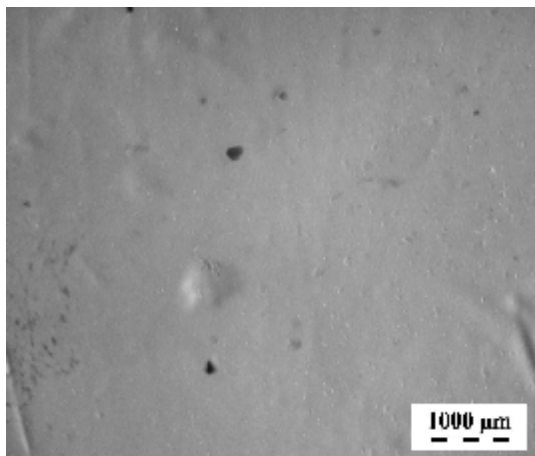


Obr. 69. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s MMT/EG 2:1

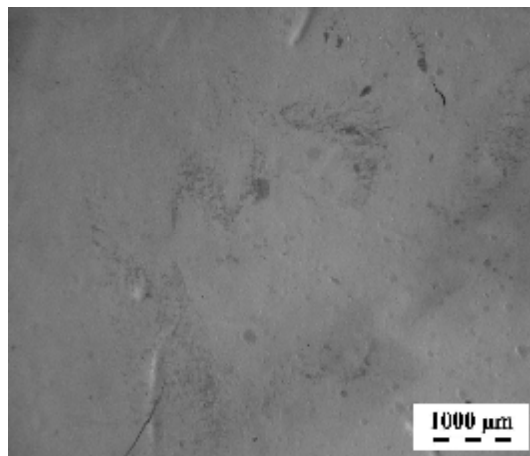


Obr. 70. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s MMT/DEG 2:1

Na následujících dvou snímcích jsou zaznamenány vzorky na bázi GF₂ s Nanofilem 3000. Porovnávají se zde opět dvě koncentrační řady (obr. 71 a 72)



Obr. 71. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s Nanofilem 3000 (3%)



Obr. 72. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s Nanofilem 3000 (5%)

Jak je vidět, homogenizace GF₂ s Nanofilem 3000 proběhla úspěšněji než pro předchozí uvedené vzorky. U 3 % koncentrace byla kompondace dokonce lepší než při 5 % koncentraci. Opět by se dalo konstatovat, že při nižším podílu plniva dochází k jeho lepší exfoliaci v polymerní matrici. Tím by se dalo říci, že nedochází k tvorbě míst, kde by se mohly vyskytovat nerovnosti ve struktuře. Tato místa by nám totiž mohla narušit pevnost materiálu. V tomto případě by se mohlo tvrdit, že bychom mohli dosáhnout lepších vlastností právě u nižšího podílu plniva. Toto bude diskutováno v následující kapitole, kde se zabýváme studiem mechanických vlastností.

5.3.3. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu, tažnost a horní mez kluzu se hodnotily také u EVA₂ kopolymeru. Zkoušku jsme opět prováděli na zkušebních tělíscích zhotovených lisováním a následně vyseknutých na oboustranné lopatky. Naměřené hodnoty jsou jako v předchozích případech opět aritmetickým průměrem z deseti měření (tab. IX)

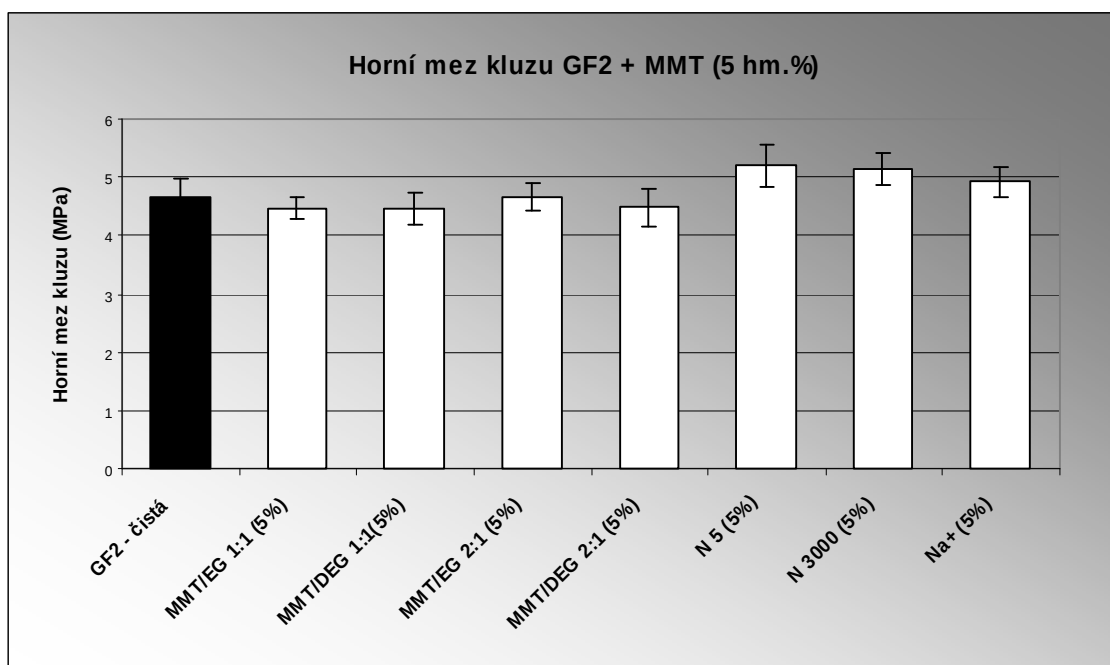
Tabulka XIX. Hodnoty u vzorků na bázi EVA₂ kopolymerů

	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)	Horní mez kluzu (MPa)
GF2 - čistá	23,326	699,100	4,657
MMT/EG 1:1 (5%)	17,133	589,365	4,472
MMT/EG 2:1 (5%)	18,791	633,000	4,680
MMT/DEG 1:1 (5%)	18,250	654,820	4,465
MMT/DEG 2:1 (5%)	18,881	661,780	4,480
N 5 (3%)	20,209	671,817	4,994
N 5 (5%)	17,991	594,250	5,197
N 3000 (3%)	21,855	693,000	4,860
N 3000 (5%)	21,066	697,870	5,137
Na+ (3%)	19,001	626,900	4,876
Na+ (5%)	18,897	603,450	4,932

Podmínky při trhání EVA₂ vzorků:

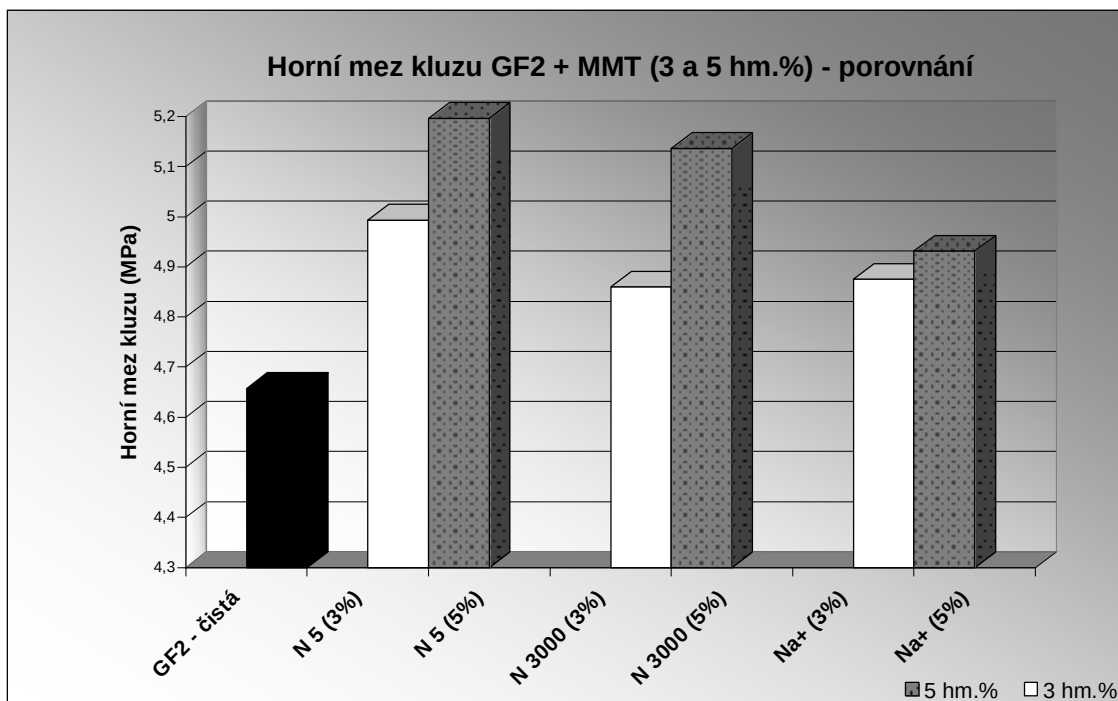
- rychlost posuvu čelistí.....25 mm/min
- vzdálenost čelistí.....60 mm
- rozměry průřezu pracovní plochy zkušebních tělísek.....2,0 mm x 6 mm

a) horní mez kluzu

Obr. 73. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi EVA₂ + 5 hm.% MMT

Mechanické vlastnosti byly hodnoceny celkem na třech polymerních matricích. Poslední je EVA₂ (GF₂) kopolymer, který se od předchozího EVA₁ kopolymeru liší obsahem vinylacetátové složky. Pro představu, jak už bylo uvedeno dříve, EVA₁ kopolymer obsahuje 9 % VA složky a EVA₂ obsahuje 19 % VA složky.

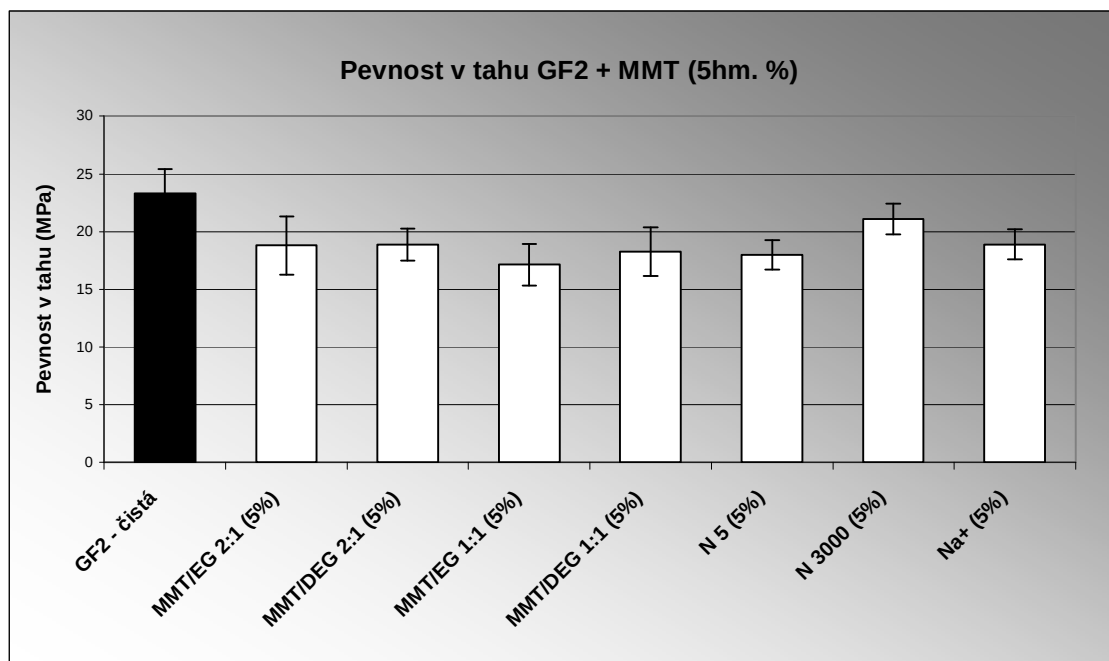
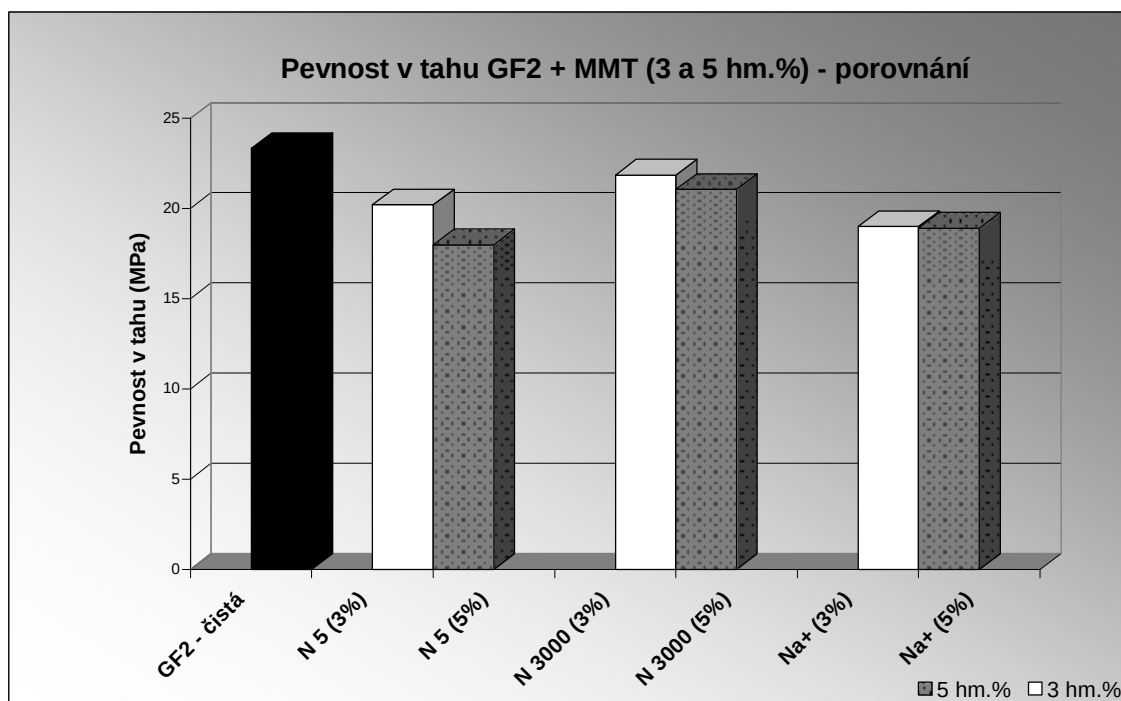
Na tomto grafu (obr. 71) je patrné, že hodnoty meze kluzu jsou u našich plniv opět nižší než u čistého kopolymeru. Jedná se o podobnou situaci jako u kopolymeru EVA₁. V případě průmyslových nanofilů (Nanofil 5, Nanofil 3000 a MMT Na⁺) je hodnota oproti čistému kopolymeru vyšší. Opět se situace podobá kopolymeru EVA₁. Nejlepším plnivem je zde tedy Nanofil 5, následuje ho Nanofil 3000 a poté MMT Na⁺.



Obr. 74. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi EVA₂ – porovnání koncentrací

Zde se porovnávají koncentrace jednotlivých plniv (obr. 72). Opět zde máme dvě koncentrační řady (3 a 5 %). U všech těchto nanofilů je vidět, že snížený obsah plniva rovněž snížil mez kluzu, a to ve všech případech.

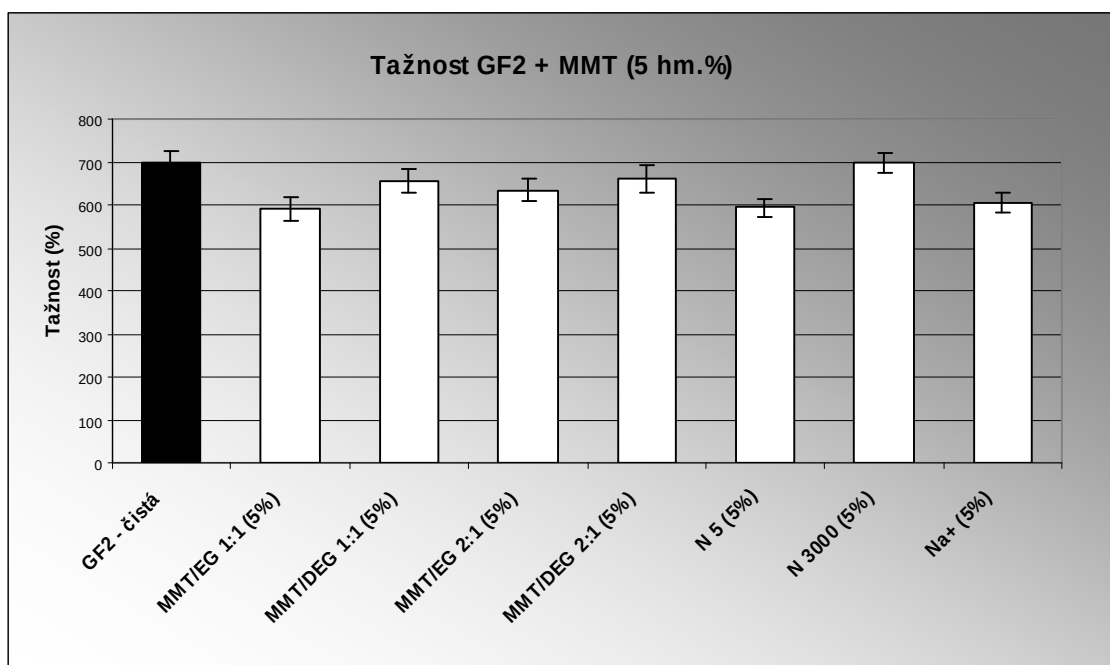
Výsledkem tedy je, že u Nanofilů došlo ke zvýšení meze kluzu, a to i při nižší koncentraci.

b) *pevnost v tahu*Obr. 75. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi GF₂ + 5 hm.% MMTObr. 76. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrací

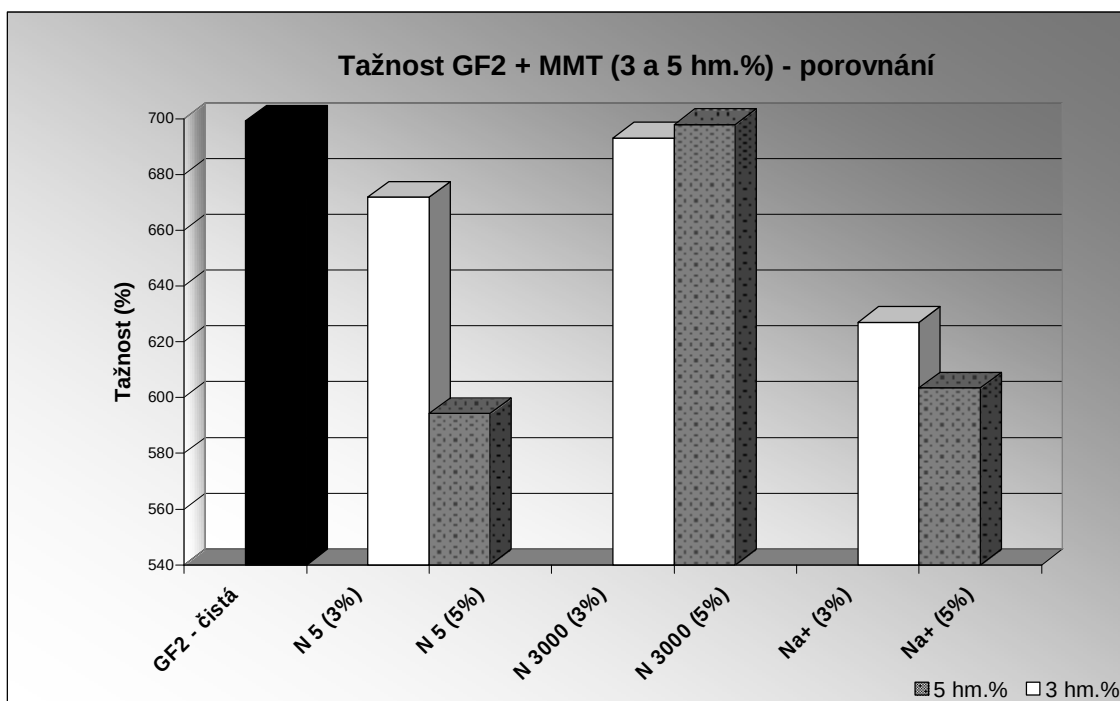
Nyní se obrací pozornost na hodnocení pevnosti v tahu. V prvním grafu (obr. 73) je možno vidět, jaký vliv má 5 % podíl plniva v kopolymeru. Bylo zjištěno, že ani jedno z těchto plniv nevykazuje zlepšení pevnosti. Pro srovnání, čistý EVA₂ kopolymer má hodnotu pevnosti v tahu 23,326 MPa. Nejhorších výsledků dosáhl kopolymer plněný MMT/EG 1:1 s pevností 17,133 MPa. Naopak nejlepších výsledků dosáhl v této koncentrační řadě Nanofil 3000. Bohužel ani u tohoto plniva nedošlo ke zvýšení pevnosti v tahu oproti čistému EVA₂. Jak je z tohoto grafu vidět, GF₂ s MMT/EG a MMT/DEG v poměru 2:1 dosahují lepších hodnot pevnosti, než v případě poměru 1:1, což nám potvrzují snímky LM a také snímky z RTG.

Při porovnávání koncentrací (obr. 74) je opět zajímavým výsledkem to, že při nižším podílu plniva dosahujeme lepších výsledků. Tuto skutečnost nám taky potvrzují snímky LM a RTG. Jak je vidět, je zde souvislost mezi exfoliací a kvalitou homogenizace, které mají vliv na dosažené hodnoty mechanických vlastností. Vidíme, že zlepšení nastalo u všech nanofilů. Bohužel opět nelze říct, že tyto plniva vykazují v kopolymeru větší pevnost než čistý EVA₂.

Závěrem lze konstatovat, že ani jedno plnivo nebylo natolik efektivní, aby nám pevnost zvýšilo. Nejlepších hodnot dosáhl kopolymer plněný 3 % Nanofilu3000, ale ani to nestačilo, aby převýšil hodnotu u čistého kopolymeru.

c) *tažnost*Obr. 77. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₂ + 5 hm.% MMT

Poslední hodnocenou veličinou je tažnost (obr. 75). Zde jsou výsledky opět zajímavé. Pro přehled, hodnota tažnosti u čistého EVA₂ je 699,1 %. U všech plněných kopolymerů došlo ke snížení tažnosti. Nejlepších hodnot dosáhl Nanofil 3000 s tažností 697,87 %. Nejméně efektivní byl potom EVA₂ plněný MMT/EG 1:1 s hodnotou tažnosti 589,4 %, následují ho plniva Nanofil 5 a čistý MMT Na⁺.



Obr. 78. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrací

V druhém grafu (obr. 76) vidíme zlepšení tažnosti při nižším podílu plniva, a to ve dvou případech. Jedná se o Nanofil 5, kde je nárůst téměř o 100 %, a o čistý MMT Na⁺, u kterého se hodnota tažnosti také zvýšila.

ZÁVĚR

Stejně jako diskuze výsledků, je i závěr rozdělen na část týkající se hodnocení nanokompozitů na bázi PE/jíl a nanokompozitů na bázi EVA kopolymer/jíl.

PE nanokompozity

K přípravě nanokompozitů byl použit jako polymerní matrice LDPE (Dowlex 2035). Jako plniva byly použity průmyslově vyráběné nanoplňiva – Nanofil 5, Nanofil 8, Nanofil 9 a Nanofil 3000. Od každého z nich byly připraveny vzorky o dvou koncentracích MMT, a to 3 % a 5 %. Byly také připraveny vlastní interkaláty. Jako čistý jíl byl použit montmorillonit, který byl interkalován ethylenglykolem a diethylenglykolem v poměrech 1:1 a 2:1. Z těchto interkalátů byly připraveny vzorky o 5 % koncentraci MMT. Tyto směsi byly míchány na jednošnekovém vytlačovacím stroji a následně z nich byly lisováním připraveny vzorky. Následně vysekané tělíska byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, LM, TEM, DMA a tahovým zkouškám. Byly také připraveny fólie, které byly vytlačovány na předem sestavené vytlačovací lince Brabender. Pro přípravu těchto fólií byly použity směsi na bázi PE s Nanofilem 5, Nanofilem 3000 a připravenými interkaláty. Tyto fólie byly podrobeny zkoušce paropropustnosti.

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že bohužel nedošlo ani v jednom případě k úplné a dokonalé exfoliaci částecek plniva. Tato zjištění byla potvrzena také snímky LM a TEM. Z RTG snímků je vidět, že nejlepším plnivem se zde jevil Nanofil 5 a za ním hned Nanofil 3000. Z našich připravených interkalátů se nejlepším zdá MMT/EG 2:1, což potvrzuje i snímek pořízený světelnou mikroskopií. U LM snímku Nanofilu 3000 se také potvrzuje, že exfoliace proběhla u nanofilů nejlépe.

V případě hodnocení dynamického modulu pružnosti výsledkem je ve všech případech zvýšení E^* a to pro obě koncentrace. Největší E^* modul byl zaznamenán v případě Nanofilu 5 u 5 %-ní koncentrační řady a v případě Nanofilu 8 opět u 5 %-ní koncentrace.

Z výsledků tahové zkoušky bylo zjištěno, že jak u všech Nanofilů, tak u všech připravených interkalátů došlo ke zvýšení meze kluzu. Co se týče pevnosti v tahu pro 5 %

koncentraci, téměř ve všech případech došlo rovněž k jeho zvýšení. Naopak snížení pevnosti došlo u plniv Nanofil 3000, Nanofil 8 a Nanofil 9. Při 3 % koncentraci došlo naopak u těchto nanofilů ke zvýšení hodnot, ale ani to bohužel nestačilo k převýšení pevnosti u čistého PE. Při hodnocení tažnosti došlo opět ve většině případů k jejímu zvýšení. Nejlepších výsledků tažnosti dosáhl EVA kopolymer plněný interkalátem MMT/DEG 1:1.

U PE nanokompozitů byla také hodnocena paropropustnost fólií. Ve většině případů došlo ke snížení paropropustnosti. Nejlepším vzorkem s nejnižší hodnotou paropropustností se jeví PE plněný Nanofilem 5 při 5 %-ní koncentraci.

Pokud se bude hodnotit vliv použitých plniv na konečné vlastnosti polymeru, může být řečeno, že ztužující účinek se dá hodnotit ve většině případů kladně. U převážného počtu vzorků bylo dosaženo zlepšení vlastností a to i v případě připravených interkalátů. Můžeme tedy tvrdit, že nanofily i připravené interkaláty, u kterých bylo dokázáno zlepšení, je možno za určitých podmínek použít v polyolefinické matrici.

EVA nanokompozity

Jako polymerní matrice byly použity dva druhy EVA kopolymeru, konkrétně GREENFLEX FF 35 (GF₁) a GREENFLEX FF 55 (GF₂). Jelikož se jedná o dva druhy kopolymeru, bude hodnocení uvedeno pro každý druh kopolymeru zvlášť, tak jako u diskuze. Opět byly použity připravené EG a DEG interkaláty a Nanofily (Nanofil 5 a Nanofil 3000). Směsi byly míchány na jednošnekovém vytlačovacím stroji. Vzorky byly připraveny lisováním a následně vysekány. Poté byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, LM a tahovým zkouškám. Pro velkou obsazenost DMA přístroje, byla tato zkouška provedena pouze pro EVA₁ nanokompozity.

EVA₁ nanokompozity

Záznamy z rentgenové difrakční analýzy opět přináší informace o tom, že se v polymerní matrici stále nachází nerozpadlé částčky plniva, a to jak v případě Nanofilů, tak i u připravených interkalátů. Nejlepších výsledků dosáhl EVA kopolymer plněný nanofily při

3 % koncentraci. To také prokazují snímky LM, které podávají informace o tom, jak úspěšná byla homogenizace a zda jsou přítomny v polymeru nerozpadlé částčky plniva. Vidíme zde

značný rozdíl mezi připravenými interkaláty a nanofily. Nejvíce nerozpadlých aglomerátů plniva je přítomno u MMT/EG 2:1 a MMT/DEG 2:1. U Nanofilů se naopak může tvrdit, že homogenizace byla úspěšnější.

V případě DMA zkoušky bylo zjištěno, že hodnoty u všech plněných vzorků vzrostly. Nejlepším vzorkem byl v tomto případě EVA₁ kopolymer plněný Nanofilem 5 (5%), u kterého se hodnota modulu pružnosti zvýšila téměř o 120 %.

Tahové zkoušky přinesly výsledky, které nám ukazují, že plnění EVA₁ kopolymeru nebylo příliš efektivní. První byla hodnocena mez kluzu, kde bylo zjištěno, že v případě nanofilů došlo k jejímu zvýšení. U připravených interkalátů došlo k mírnému snížení meze kluzu. U pevnosti v tahu nedošlo bohužel ani v jednom případě ke zvýšení hodnot. Příčinou by mohlo být to, že námi použitá plniva nejsou pro tento druh polymerní matrice vhodná. Popřípadě by se mohlo pokračovat ve výzkumu a to jak ve směru hodnocení dalších vlastností, tak ve zkoumání jiných podmínek přípravy. Poslední hodnocenou veličinou tahových zkoušek byla tažnost. Bohužel ani tady nedošlo k očekávanému zlepšení. Nejlépe na tom je Nanofil 3000 při 5 %-ní koncentraci.

EVA₂ nanokompozity

Z rentgenové difrakční analýzy je opět vidět, že nedošlo k úplné a dokonalé exfoliaci částček plniva. Nejlépe jsou na tom opět použité nanofily. Z připravených interkalátů je exfoliace nejlepší u MMT/DEG v poměru 2:1, což zároveň potvrzuje snímek pořízený světelnou mikroskopií. Snímky z LM ukazují, že je zde rozdíl mezi připravenými interkaláty, kde množství nerozpadlého plniva je větší než v případě Nanofilu 3000. Tyto výsledky jsou podobné výsledkům u EVA₁ nanokompozitů.

Výsledky tahových zkoušek nám ukazují, že plnění EVA₂ kopolymeru nebylo rovněž efektivní. Při hodnocení meze kluzu, bylo zjištěno, že došlo v některých případech ke zvýšení hodnot. Jedná se o MMT/EG 2:1, Nanofil 5, Nanofil 3000 a čistý MMT Na⁺.

V ostatních případech nám hodnota meze kluzu klesla. Co se týče pevnosti v tahu, ani zde nelze říci, že došlo k jejímu zvýšení. Naopak u všech použitých plniv došlo ke snížení pevnosti. Nejlepšího výsledku zde dosáhl Nanofil 3000, a to při 3 %-ní koncentraci. U tažnosti se jako nejlepší projevila opět Nanofil 3000, tentokrát ale při 5 %-ní koncentraci.

Na závěr musíme bohužel říci, že použité nanofily a také interkaláty nebyly ani pro jeden druh EVA kopolymeru nejvhodnější. Příčinou by mohlo být nepříliš vhodné komponentační zařízení či podmínky, popř. nevhodné plnivo pro studovanou polymerní matici.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1.) Pinnavaia; Thomas J. Beall; *Polymer-clay nanocomposites*; Nakladatelství John Willey & Sons 2000, Velká Británie, ISBN 0-471-63700-9
- (2.) Zámorský, Z.; *Nauka o polymerech II*, VUT Brno 1980, skripta
- (3.) Mleziva, J.; Šňupárek J.; *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles 2000, Praha; ISBN 80-85920-72-7
- (4.) *Plasty a jejich zkoušení*, 1.vyd., DT ČSVTS Brno 1998; ISBN 80-0299577-0
- (5.) Morgan, P.; Renfrew, A.; *Polyetylén – technologia a použitie polymérov etylénu* (přelož. z angl.); SVTL Bratislava 1966
- (6.) The University of Southern Mississippi; *Shelby F. Thames - Polymer Science Research Center*; <http://www.psrc.usm.edu/macrog/composit.html>;
- (7.) <http://www.euroimpex.com>
- (8.) Tomis, F.; *Základy gumárenské a plastikářské technologie*, SNTL Praha 1975; skripta
- (9.) Tomis, F.; *Stroje a zařízení v technologii plastických hmot*; SVTL Bratislava 1966; skripta
- (10.) Helfštýn, J.; Tomis F.; Maňas M.; *Výrobní stroje a zařízení – gumárenské a plastikářské stroje II*; VUT Brno 1990; ISBN 80-214-0213-X; skripta
- (11.) Tomis, F.; *Gumárenská a plastikářská technologie – zpracovatelské procesy*; VUT Brno 1987; skripta
- (12.) Tomis, F.; *Plastikářská výroba*, VUT Brno 1982; skripta
- (13.) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav polymerů; <http://www.dektrade.cz/Atelier/SEMINARE/semin2003/sbornik/plasty/plasty.htm>
- (14.) Weiss, Z., *Jílové minerály*, téze
- (15.) *By Bob Briell – Senior scientist*, Southern Clay Products; <http://www.nanoclay.com>;
- (16.) <http://www.dektrade.cz>
- (17.) National research Council Canada, *Industrial Material Institute*; <http://www.imi.nrc.ca/english/scripts/recherche.idq?Restriction=nanocomposites>
- (18.) *Nanostruktury na bázi vícevrstvých minerálů*; Petr Duchek, Západočeská univerzita v Plzni, Ústav mezioborových studií, Nano'02, Brno 2002

- (19.) <http://www.psrc.usm.edu>
- (20.) <http://www.psrc.usm.edu/macrog/mpm/composit/nano/modify1.htm>
- (21.) Hospodářské noviny – *Jíly slouží v nových technologiích*; <http://www.pivoda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>
- (22.) Emmanuel Giannelis, Cornell University – *Department of material science and engineering*; <http://www.mse.cornell.edu>;
- (23.) *Polyolefin Nanocomposites*; Lit.P-807 (10/2); <http://www.nanocor.com>;
- (24.) <http://www.afrlhorizons.com/Briefs/Sept02/ML0204.html>; Richard A. Vaia of the Air force Research Laboratory
- (25.) Technische Universitat Delft, *Polymer-Clay Nanocomposites, The importance of particle dimensions*
<http://www.polymers.tudelft.nl/abstract/meproef.html>
- (26.) <http://www.mineral.galleries.com>
- (27.) *Specialty Materials Ressource*,
<http://www.reade.com/Products/MineralsandOres/smectite.html>
- (28.) <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=936>; Primary author: Professor J.N. Hay and S.J. Sham
- (29.) <http://www.accelrys.com/cases/nanocomposites.html>; Emmanuel P Giannelis, Research Group
- (30.) <http://infohost.nmt.edu/%7Echeme/research/jeonr5.html>
- (31.) Vondráček, P.; *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*, VŠCHT Praha 1988; fakulta technologie; skripta
- (32.) <http://nsm1.fullerton.edu/~skarl/EM/Microscopy/MicroscopeParts.html>
- (33.) <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/1.0.html>; *Elektronová mikroskopie pro biology*
- (34.) Meissner, B.; Zilvar, V.; *Fyzika polymerů – struktura a vlastnosti*; SNTL Praha 1987
- (35.) <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DMA-D4440.asp>; *Plastic technology laboratories*
- (36.) Kraus, I.; *Úvod do strukturní rentgenografie*; Nakladatelství České akademie věd, Praha 1985
- (37.) <http://www.geosci.ipfw.edu/xrd/techniqueinformation.html>
- (38.) <http://www.mrl.ucsb.edu/mrl/centralfacilities/xray/xray-basics/X-ray-basics.html>

- (39.) <http://mujweb.cz/www/pk80/pub/st/data/stl/zk5.htm>
- (40.) http://www.kmt.vslib.cz/predm-zs/vsechna_cviceni.doc; stránky VŠ Liberec,
on-line skripta
- (41.) Rybníkář, F.; Ditrych, Z.; Klácel, Z.; Ordelt, O.; *Analýza a zkoušení
plastických hmot*; SNTL Praha 1965

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyethylen
LDPE	nízkohustotní polyethylen
HDPE	vysokohustotní polyethylen
MDPE	středněhustotní polyethylen
M _w	molekulová hmotnost
PP	polypropylen
PS	polystyren
EVA	kopolymer ethylenu s vinylacetátem
VA	vinylacetát
PVC	polyvinylchlorid
MMT	montmorillonit
R*	mezivrstevní kationty
Å	angstrom (jednotka délky)
UK	Univerzita Karlova
TPO	termoplastický polyolefin
RTG	rentgenografie
d	mezivrstevní vzdálenost
a	rozlišovací schopnost
λ	délka vlny použitého světla
k	konstanta závislá na způsobu osvětlení
n	index lomu prostředí mezi preparátem a čočkou objektivu
α	polovina otvorového úhlu
pm	pikometr
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
nm	nanometr
DMA	dynamická mechanická analýza
T _g	teplota skelného přechodu
[E*]	dynamický modul pružnosti
E'(ω)	soufázový dynamický modul
E''(ω)	ztrátový dynamický modul
tan δ	ztrátový úhel

A_0	původní průřez
b_0	původní šířka
h_0	původní výška
σ	napětí
F	síla
l_0	původní délka
l	délka po deformaci
ε	poměrné prodloužení
Δl	změna délky
l_t	délka tělíska při přetržení
E	Youngův modul
WVT	Water Vapour Transmission (stupeň paropropustnosti)
G	změna hmotnosti kelímku v daném čase
t	čas, za který došlo ke změně G
A	testovaná plocha
EG	ethylenglykol
DEG	diethylenglykol
GF ₁	GREENFLEX FF 35
GF ₂	GREENFLEX FF 55
ITT	index toku taveniny
ρ	hustota
PPMa	maleinizovaný polypropylen
LM	světelná mikroskopie
Θ	theta
ÚMCH	Ústav makromolekulární chemie v Praze
ČR	Česká republika
N 5	Nanofil 5
N 8	Nanofil 8
N 9	Nanofil 9
N 3000	Nanofil SE 3000
MMT/EG	montmorillonit interkalovaný ethylenglykolem
MMT/DEG	montmorillonit interkalovaný diethylenglykolem
MMT Na ⁺	čistý montmorillonit – Cloisite Na ⁺

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Strukturní vzorec polyethylenu
- Obr. 2. Řetězec lineárního PE, nebo-li HDPE (horní část); pod ním pak řetězec rozvětveného PE či-li LDPE
- Obr. 3. Ukázka Ziegler-Natta polymerace
- Obr. 4. Ukázka vstřikovacího stroje
- Obr. 5. Ukázka vtláčovacího stroje
- Obr. 6. Proces zpracování jílu
- Obr. 7. Ukázka TEM morfologie montmorillonitu
- Obr. 8. Molekulární struktura montmorillonitu, ve které je jedna oktaedrická síť vázána mezi dvěma tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou
- Obr. 9. Struktura montmorillonitu
- Obr. 10. Protiionty spojující jednotlivé bloky destiček
- Obr. 11. Znázornění iontové výměny
- Obr. 12. Morfologie nanokompozitu (TEM)
- Obr. 13. Simulace postavení bloků vrstveného nanokompozitu
- Obr. 14. Příklady polymerních nanokompozitů
- Obr. 15. Exfoliovaný a interkalovaný kompozit
- Obr. 16. Difraktometr (37)
- Obr. 17. Znázornění Braggovy rovnice
- Obr. 18. Princip zkoušky rentgenovými paprsky
- Obr. 19. Světelný mikroskop
- Obr. 20. Objektiv světelného mikroskopu
- Obr. 21. Srovnání světelného a elektronového mikroskopu
- Obr. 22. Wolframové vlákno (katoda) – zdroj elektronů
- Obr. 23. Zobrazovací systém TEM
- Obr. 24. Ukázka zařízení pro měření DMA (RDA III) – vzorek je upnutý v čelistech
- Obr. 25. Zkušební vzorek je připraven k měření DMA v tepelné komoře, která se uzavře
- Obr. 26. Zkušební těleso před deformací. Na těleso působí síla F
- Obr. 27. RTG záznam čistého MMT (Cloisite[®] Na⁺)
- Obr. 28. RTG záznam samotného Nanofilu 5
- Obr. 29. RTG záznam připravených interkalátů
- Obr. 30. RTG záznam směsi PE s 5 % nanoplňiva

- Obr. 31. RTG záznam směsi PE s Nanofilem 5 a Nanofilem 3000 – porovnání koncentrací
- Obr. 32. LM snímek vzorku na bázi PE s MMT/EG 2:1
- Obr. 33. LM snímek vzorku na bázi PE s MMT/DEG 2:1
- Obr. 34. LM snímek vzorku na bázi PE s 3% Nanofilu 3000
- Obr. 35. LM snímek vzorku na bázi PE s 5% Nanofilu 3000
- Obr. 36. TEM vzorku na bázi PE s MMT/EG 1:1
- Obr. 37. TEM vzorku na bázi PE s MMT/DEG 1:1
- Obr. 38. TEM vzorku na bázi PE s 3% Nanofilu 3000
- Obr. 39. TEM vzorku na bázi PE s 5% Nanofilu 3000
- Obr. 40. Dynamický modul pružnosti u vzorku na bázi PE s 5 % plniva
- Obr. 41. Dynamický modul pružnosti u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací
- Obr. 42. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT
- Obr. 43. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací
- Obr. 44. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT
- Obr. 45. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací
- Obr. 46. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi PE + 5 hm.% MMT
- Obr. 47. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi PE – porovnání koncentrací
- Obr. 48. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorků na bázi PE s plnivem MMT/EG 1:1 a plnivem MMT/EG 2:1
- Obr. 49. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorku na bázi PE s plnivem MMT/DEG 1:1(vpravo) a plnivem MMT/DEG 2:1 (vlevo)
- Obr. 50. Hodnoty paropropustnosti fólií u vzorku na bázi PE s Nanofilem 5 (vlevo) a Nanofilem 3000 (vpravo)
- Obr. 51. Hodnoty paropropustnosti fólie u vzorku na bázi PE s Nanofilem 3000 - porovnání koncentrací
- Obr. 52. Hodnoty paropropustnosti fólie u vzorku na bázi PE s Nanofilem 5– porovnání koncentrací
- Obr. 53. RTG záznam směsi u vzorku na bázi GF₁ s 5 % plniva
- Obr. 54. RTG záznam u vzorku na bázi GF₁ s nanofily – porovnání koncentrací
- Obr. 55. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s MMT/EG 2:1
- Obr. 56. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s MMT/DEG 2:1
- Obr. 57. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s Nanofilem 3000 (3%)
- Obr. 58. LM snímek u vzorku na bázi GF₁ s Nanofilem 3000 (5%)

- Obr. 59. Dynamický modul pružnosti u vzorku nabázi GF₁ s 5 % plniva
- Obr. 60. Dynamický modul pružnosti u vzorku nabázi GF₁ – porovnání koncentrací
- Obr. 61. Horní mez kluzu u vzorků na bázi GF₁ + 5 hm.% MMT
- Obr. 62. Horní mez kluzu u vzorku na bázi GF₁ – srovnání koncentrací
- Obr. 63. Pevnost v tahu u vzorku na bázi GF₁ + 5 hm.% MMT
- Obr. 64. Pevnost v tahu na bázi GF₁ – srovnání koncentrací
- Obr. 65. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₁ + 5 hm.% MMT
- Obr. 66. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₁ – porovnání koncentrací
- Obr. 67. RTG záznam u vzorku na bázi GF₂ s 5 % plniva
- Obr. 68. RTG záznam u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrace plniva
- Obr. 69. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s MMT/EG 2:1
- Obr. 70. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s MMT/DEG 2:1
- Obr. 71. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s Nanofilem 3000 (3%)
- Obr. 72. LM snímek u vzorku na bázi GF₂ s Nanofilem 3000 (5%)
- Obr. 73. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi EVA₂ + 5 hm.% MMT
- Obr. 74. Hodnoty horní meze kluzu u vzorku na bázi EVA₂ – porovnání koncentrací
- Obr. 75. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi GF₂ + 5 hm.% MMT
- Obr. 76. Hodnoty pevnosti v tahu u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrací
- Obr. 77. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₂ + 5 hm.% MMT
- Obr. 78. Hodnoty tažnosti u vzorku na bázi GF₂ – porovnání koncentrací

SEZNAM TABULEK

Tabulka I.	Charakteristika jednotlivých polymerů
Tabulka II.	Připravené interkaláty
Tabulka III.	Vlastnosti jednotlivých nanoplniv
Tabulka IV.	Jednotlivé vzorky na bázi PE s nanofily
Tabulka V.	Jednotlivé vzorky na bázi EVA s nanofily
Tabulka VI.	Podmínky lisování
Tabulka VII.	Mezivrstevní vzdálenosti připravených interkalátů
Tabulka VIII.	Hodnoty DMA u vzorků na bázi PE
Tabulka IX.	Hodnoty u vzorků na bázi PE
Tabulka X.	Změny hmotností vzorků v daném časovém intervalu
Tabulka XI.	Paropropustnost u vzorků na bázi PE s nanoplnivy
Tabulka XII.	Hodnoty DMA u vzorků na bázi EVA ₁ kopolymeru
Tabulka XIII.	Hodnoty u vzorků na bázi EVA ₁ kopolymerů
Tabulka XIX.	Hodnoty u vzorků na bázi EVA ₂ kopolymerů