

Nanoplniva a jejich použití

Jan BLAHA

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta Technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Peprníčkovi za odborné vedení a pomoc při zpracování bakalářské práce.

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

Ve Zlíně, 30. 05. 2005

.....

jméno diplomanta

Abstrakt

V teoretické části Bakalářské práce je zachycena problematika nanoplňiv a nanomateriálů. Čtenáři tak poskytuje svým uceleným stylem širší náhled do této jistě zajímavé oblasti. Tato práce, také díky svému zaměření mapuje oblast trhu s nanoplňivou, ať již jde o jejich těžbu, zpracování či distribuci.

Ve svém celku je pak teoretická část vodítkem k části praktické, jejímž hlavním bodem je příprava a testování nanokompozitů na bázi polypropylen / nanojíl.

Abstract

In the theoretical part of this Bachelor thesis, problems of nanofillers and nanomaterials are shown. The work is focused on very interesting area of polymeric science. Thanks to this, Bachelor thesis deals with nanocomposite's market through mining, companies and distribution.

The theoretical part leads to the practical one which contents preparation and testing of nanocomposites based on polypropylen / nanoclay.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČÁST	7
1.1 POLYPROPYLEN (PP)	7
1.1.1 Stereospecifita	8
1.1.2 Párující činidla.....	10
1.2 NANOMATERIÁLY PRO NANOTECHNOLOGII.....	10
1.3 NANOKOMPOZITY	11
1.3.1 Typy nanokompozitů.....	12
1.3.2 Příprava nanokompozitů.....	13
1.4 JÍL A JÍLOVÉ MINERÁLY	15
1.4.1 Montmorillonit (MMT)	16
1.4.2 Ložiska Smektitů (Bentonitů).....	19
1.5 DISTRIBUTOŘI NANOPLNIV	20
1.5.1 Southern Clay Products Inc.	21
1.5.2 Süd-Chemie AG	23
1.6 OBLASTI POUŽITÍ.....	24
1.7 ZAMYŠLENÍ NAD BUDOUCÍM VÝVOJEM.....	25
2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
3.1 PŘÍPRAVA GRANULÁTU	28
3.2 VÝSLEDKY TAHOVÝCH ZKOUŠEK	30
3.3 DISKUSE VÝSLEDKŮ	36
ZÁVĚR.....	38
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	39
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK.....	42

ÚVOD

Nanokompozity, tato nová skupina materiálů, se v současné době stávají předmětem velkého zájmu. Jejich využití totiž nabízí elegantní řešení v řadě průmyslových aplikací.

Od doby, kdy Leo Hendrik Baekeland vědomě a cíleně polymeroval formaldehyd s fenolem uběhla již řada let. Další polymery rychle následovaly polymethylmetakrylát, polvinylchlorid či polytetrafluoretylen. Výzkum a vývoj těchto nových materiálů pak byl jen dalším logickým krokem. Lidé dodnes žasnou nad vlastnostmi, které jim tzv. „umělé hmoty“ nabízejí. Dnešní výzkumné týmy však z těchto neobyčejných materiálů dokázali vyvinout super materiály, které v určitých aplikacích dávno nahradily téměř nenahraditelné materiály jako dřevo nebo kov. Řeč je právě o nanokompozitech, které svou unikátní strukturou, vlastnostmi a z nich plynoucími možnostmi použití, představují současný vrchol ve světě polymerů.

S nanokompozitními materiály se dnes setkáváme již běžně. Široké uplatnění nacházejí zejména v automobilovém průmyslu, letectví a kosmonautice.

Vývoj nových nanokompozitních materiálů je velmi náročný, zejména finančně, avšak peníze do této oblasti vložené se investorům velmi rychle vracejí. Největším investorem je armádní odvětví, který nachází v nanokompozitech předmět strategického zájmu nejvyššího utajení.

Nejdůležitější složkou v přípravě nanokompozitů je vedle vhodného polymeru správný výběr nanoplňiva, tj. plniva které se svými rozměry pohybuje v oblasti nanometrů. Nanoplňiva jsou výrazným prvkem v nanokompozitech, neboť jsou nositelem vlastností, které klasický polymer nemá, nebo je má nedostatečné. Je také zapotřebí zvolit vhodný výrobní postup, který musí být promyšlen do všech detailů.

Při použití plastů se většinou jedná o to najít ten správný kompromis užitné vlastnosti /cena. V případě nanokompozitů často získáváme výborné vlastnosti za relativně nízkou cenu, porovnáme-li je s jinými materiály, a právě proto se stále více prosazují do všech odvětví lidské činnosti.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Polypropylen (PP)

Polypropylen je termoplastický polymerní materiál řadící se do skupiny polyolefinů. Díky své univerzálnosti a všestrannosti se používá v řadě spotřebních aplikací, a je to jeden z nejrychleji se rozvíjejících komoditních termoplastů.

Radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu se získávají jen nízkomolekulární produkty, sestávající z rozvětvených, ataktických molekul. Teprve roku 1954 zjistil G. Natta, že některé katalyzátory Zieglerova typu jsou schopny polymerovat propylen na vysokomolekulární polymery s pravidelnou strukturou, s vysokým bodem tání a dobrými chemickými vlastnostmi. Od té doby se stal PP významným polymerem s mnohostranným použitím.

Výroba stereospecifického PP probíhá mechanismem koordinační polymerace a je založena na použití Ziegler-Nattových katalyzátorů.

Polypropylen je krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75%. Vzhledem ke své krystalinitě je PP neprůhledný. Hodnoty molárních hmotností obchodních typů bývají od 100 000 až do 600 000. Izotaktický podíl obchodních typů bývá 94 až 98 %, bod tání 160 až 170 °C. Bod tání izotaktického PP je 176 °C. Polypropylen má nízkou hustotu 0,90 až 0,92 g/cm³.

Vlastnosti PP závisí na jeho izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. PP má ve srovnání s PE podstatně nižší odolnost na povětrnosti. U nestabilizovaného vzorku dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání. Fólie tloušťky 0,5 mm, pokud nejsou stabilizovány, mají po měsíci vystavení povětrnosti nulovou pevnost v tahu. PP má značně menší sklon ke korozi za napětí než ostatní polyolefiny, má vyšší tvrdost a pevnost v ohybu, ale nižší rázovou houževnatost než vysokohustotní polyetylen - HDPE.

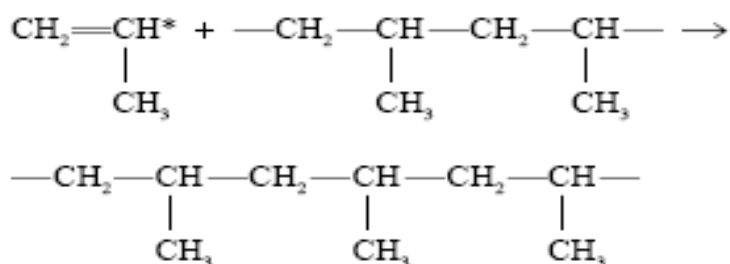
PP má nepolární strukturu, takže vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Má rovněž dobrou chemickou odolnost. Bobtná v ketonech, uhlovodících a esterech. Při teplotě 90 °C se rozpouští v chlorovaných a aromatických uhlovodících.

Ačkoliv je PP podobný HDPE, liší se od něj zejména:

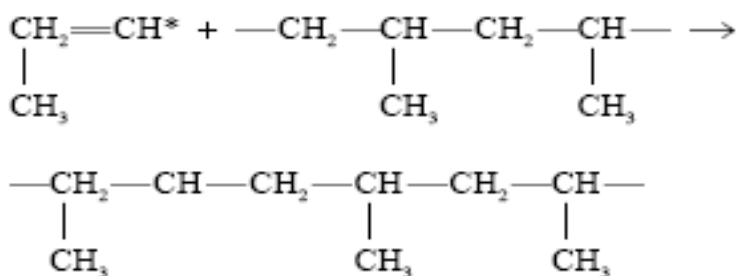
- Nižší hustotou.
- Vyšší teplotou měknutí (a tím použitelností při vyšších teplotách). Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135 °C, dlouhodobě do 100 °C.
- Lepší odolnost vůči korozi za napětí (praskání).
- Vyšší pevností v tahu a v tlaku, vyšší tvrdostí a vyšší odolností proti oděru.
- Křehkostí při teplotách pod 0 °C (je proto vhodný pro aplikace za teplot nad 10 °C, modifikované typy mohou být použity od -7 °C).
- Větší citlivostí vůči oxidaci, zejména na povětrnosti.
- Menší propustností pro plyny a páry. [1]

1.1.1 Stereospecifita

Ziegler-Nattovy katalyzátory ($\text{TiCl}_3 + \text{E}_3\text{Al}$) zajišťují přípravu vysoce stereospecifického PP. Jednotlivé mery propylenu se adují na polymerní řetězec několika způsoby. Nejčastější je tzv. Hlava-Pata (Obr. 1). Méně časté jsou Hlava-Hlava nebo Pata-Pata (Obr. 2.).



Obr. 1. Adice propylenu Hlava-Pata na rostoucí PP řetězec



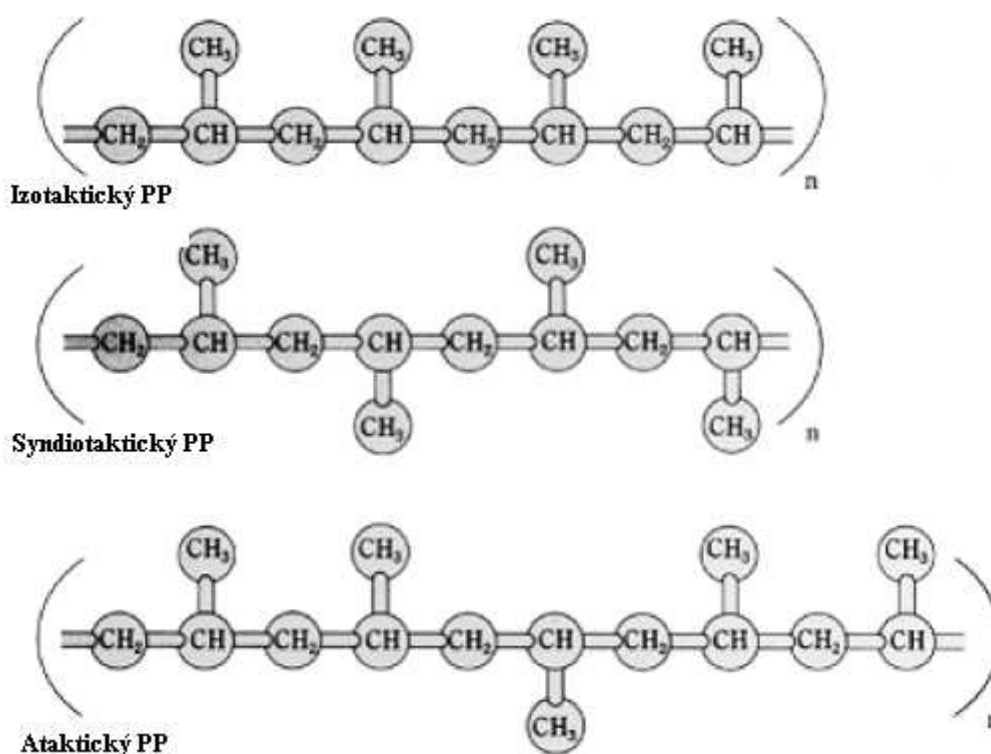
Obr. 2. Adice propylenu Pata-Pata na rostoucí PP řetězec

Způsob adice jednotlivých merů na PP řetězec závisí na chemické a krystalické struktuře katalyzátoru, a také na termodynamických podmínkách polymerace. Uspořádání Hlava-Hlava nebo Pata-Pata narušuje krystalickou strukturu PP a snižuje jeho bod tání.

Na základě uspořádání metylenových substituentů na řetězci PP rozlišujeme izotaktický, syndiotaktický a ataktický polypropylen (Obr. 3.).

U izotaktického PP jsou metylenové substituenty všechny ve stejné konfiguraci a všechny na stejné straně PP řetězce. Díky tomu je izotaktický PP vysoce krystalický. Syndiotaktický PP má metylenové skupiny alternující na obou stranách řetězce.

U ataktického PP mají metylenové skupiny náhodné rozmístění na polypropylenovém řetězci, což brání pravidelnému uspořádání a tedy krystalický podíl je nižší než u izotaktického nebo syndiotaktického PP.



Obr. 3. Stereochemická konfigurace Polypropylenu

1.1.2 Párující činidla

Díky nepolární struktuře reaguje polypropylen hůře s polárními plnivy. V důsledku to znamená horší dispergaci plniva v PP. Pro zlepšení této interakce se používá párujících činidel. Ty obvykle zlepšují meziplošné interakce mezi plnivem a polymerní matricí. Párující činidla jsou obvykle bifunkční molekuly, ve kterých jeden konec molekuly reaguje s polární částí plniva, zatímco druhý konec reaguje s nepolárním polymerem. Jako párující činidla se používají hydrofobní sloučeniny titanu nebo organo-silikátové sloučeniny. Na trhu je dostupná celá řada párujících činidel, lišící se funkční skupinou navázanou na párujícím činidle. Mezi nejznámější a nejpoužívanější patří párující činidlo s naroubovanou maleinanhydridovou skupinou.

Párující činidla jsou používána např. pro zlepšení adheze při plnění polypropylenu skelnými vlákny a minerálními plnivy. V těchto aplikacích se používá PP modifikovaný maleinanhydridovou skupinou tzv. maleinizovaný PP.

1.2 Nanomateriály pro nanotechnologii

Nanomateriály, nový obor materiálového výzkumu, si získávají velkou pozornost díky svým potenciálním aplikacím například v optice, katalýze, keramice a elektronice. Široké využití nacházejí také při přípravě nanokompozitů. Unikátní vlastnosti a složení nanomateriálů jsou determinovány jejich rozměry, strukturou povrchu a mezičásticovými interakcemi. Patrně největší roli hraje právě velikost částic.

Jako nanočástice jsou klasifikovány částice, které mají alespoň jeden rozměr v nanometrech. Při této velikosti částic mají nanomateriály vyšší specifický povrch a tedy i vyšší exponovaný povrch, než obyčejné materiály. Velký exponovaný povrch ovlivňuje to, zda budou atomy a jednotlivé částice mezi sebou interagovat.

Je známo, že mechanické vlastnosti pevných látek velmi závisí na hustotě dislokací, měrném povrchu a velikosti zrn. Rozšíření tlumících schopností nanomateriálů může být spojováno s „klouzáním“ spojených zrn nebo s disipačním mechanismem. Snížení velikosti zrn ovlivňuje mez kluzu a tvrdost. Charakter rozhraní mezi částicemi při kluzu nebo pohybu je důležitým faktorem, který ovlivňuje mechanické vlastnosti nanomateriálu. Díky superplasticitě, tedy schopnosti materiálu přenést vysoké smykové deformace bez

zúžení nebo poškození, se nanomateriály stále více využívají v nejrůznějších aplikacích, vyžadujících velmi dobré mechanické chování při zatížení výsledného kompozitu.

Rozmanitost nanomateriálů je velká a jejich rozsah vlastností a možností použití obrovský. Využití nacházejí např. jako miniaturní baterie, biolékařské aplikace, balící filmy, super absorbanty. Slouží také jako součásti v automobilovém průmyslu, letectví a kosmonautice. [2]

Nanomateriály jsou také využívány jako antiseptika, abraziva, v nátěrových hmotách, povlacích na brýle (zaručují odolnost proti poškrábání a odolnost vůči nárazu) a dalších.

V současné době se do popředí zájmu dostávají jílové nanomateriály, které jsou ve formě plniva používány k výrobě nových nanokompozitů, používaných například jako obalové materiály, kde zaručují zlepšení fyzikálních vlastností, při zachování velmi dobrých optických vlastností. [3]

Tato práce bude dále zaměřena na nanomateriály na bázi jílu, které v dnešní době tvoří významnou a nezastupitelnou složku při výrobě většiny druhů nanokompozitů v polymerním průmyslu.

1.3 Nanokompozity

Polymerní nanokompozity jsou novou třídou plněných materiálů, které vykazují výrazné zlepšení fyzikálních vlastností, při zachování ekonomické dostupnosti a praktické využitelnosti v porovnání s tradičními kompozitními materiály. Velký počet studií na toto téma ukazuje, že stačí pouze několik procent vrstveného silikátového nanopliva ke zlepšení vlastností jako např. zvýšení tvrdosti a houževnatosti, při současném snížení hmotnosti. [10] Nanokompozity jsou odolnější vůči vyšším teplotám, vykazují také bariérové vlastnosti jako odolnost proti prostupu plynů a kapalin, které jsou způsobeny jejich strukturou.

Rozvíjení výzkumu polypropylenových nanokompozitů je umocněno hydrofobní povahou polymeru stejně jako obtížností dosažení dobré dispergace. Nanokompozity založené na polypropylenu jsou atraktivní materiály pro automobilový průmysl. Jejich použitím je dosaženo redukce váhy, zvýšení tepelné stability způsobené velkým měrným

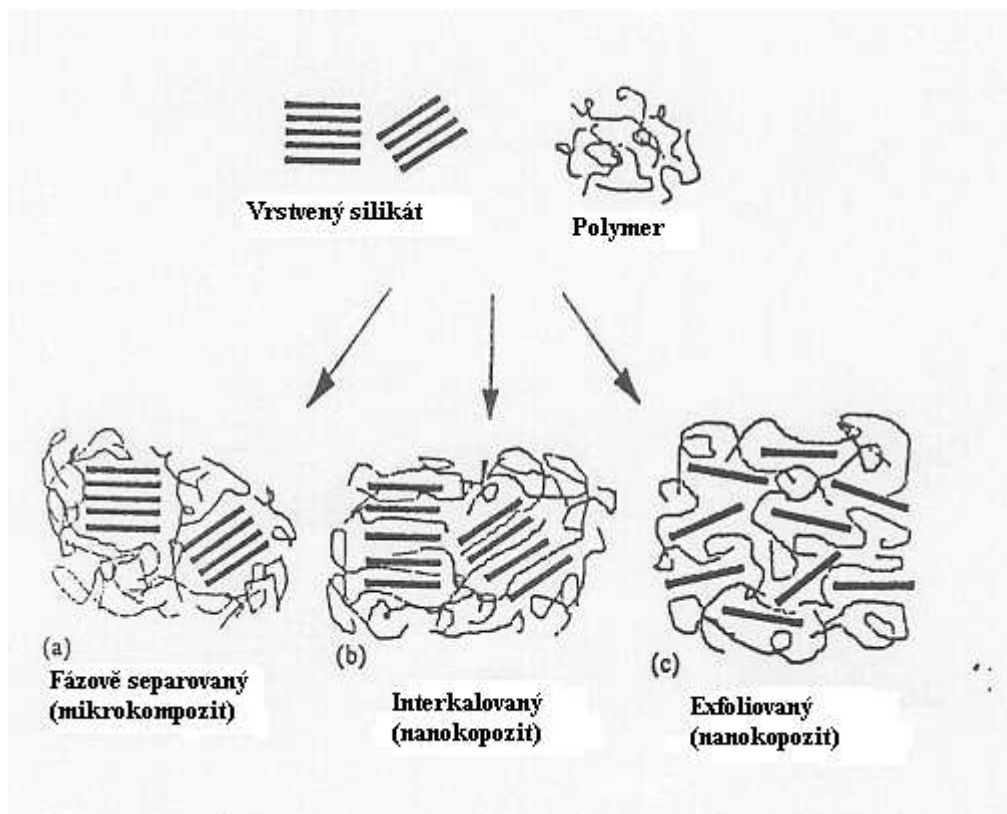
povrchem plniva což vede ke snížení koeficientu lineární tepelné roztažnosti. Možnosti recyklace takových výrobků je zachována díky nízkému obsahu plniva. Důležité jsou také estetické vlastnosti takových výrobků, jako například odolnost proti poškrábání.

Stále však zůstává otázka jestli bude poměr cena ku získaným vlastnostem nanokompozitů lepší než u současných používaných materiálů. [10]

1.3.1 Typy nanokompozitů

Obecně mají vrstvené silikáty tloušťku jedné vrstvy, v závislosti na použitém silikátu, okolo 1 nm. Mají také velmi vysokou hodnotu měrného povrchu. Ve srovnání s konvenčními kompozity stačí pouze několik procent vrstveného silikátu, který je dispergován v polymerní matrici, k vytvoření velkého interakčního povrchu polymer/plnivo a tím získání velmi dobré adheze plniva k polymeru. V závislosti na uspořádání vrstev nanoplňiva v polymeru rozlišujeme tři základní typy dispergace vrstveného silikátu (Obr. 4) v polymerní matrici: [11]

- a) Fázově separovaný kompozit.
- b) Interkalovaná struktura – natažené polymerní řetězce jsou interkalovány mezi vrstvy silikátu. Jde o relativně uspořádanou strukturu pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev.
- c) Exfoliovaná struktura – silikátové vrstvy, tenké destičky jsou dispergovány v polymerní matrici. [9]



Obr. 4. Typy dispegace vrstveného silikátu v polymerní matrici

1.3.2 Příprava nanokompozitů

Interkalace polymeru nebo před-polymeru z roztoku

Je založena na systému rozpouštědla, ve kterém je polymer, nebo před-polymer rozpustný a silikátové vrstvy jsou v něm nabobtnány. Vrstvený silikát je nejdříve nabobtnán a poté rozdispergován v rozpouštědle např. voda, chloroform nebo toluen. Zatímco jsou polymer a silikátové vrstvy v rozpouštědle míchány, polymerní řetězce interkalují a nahrazují rozpouštědlo mezi vrstvami silikátu. Po odstranění rozpouštědla se zachováá interkalovaná struktura vedoucí na nanokompozit na bázi polymer / vrstvený silikát. [11]

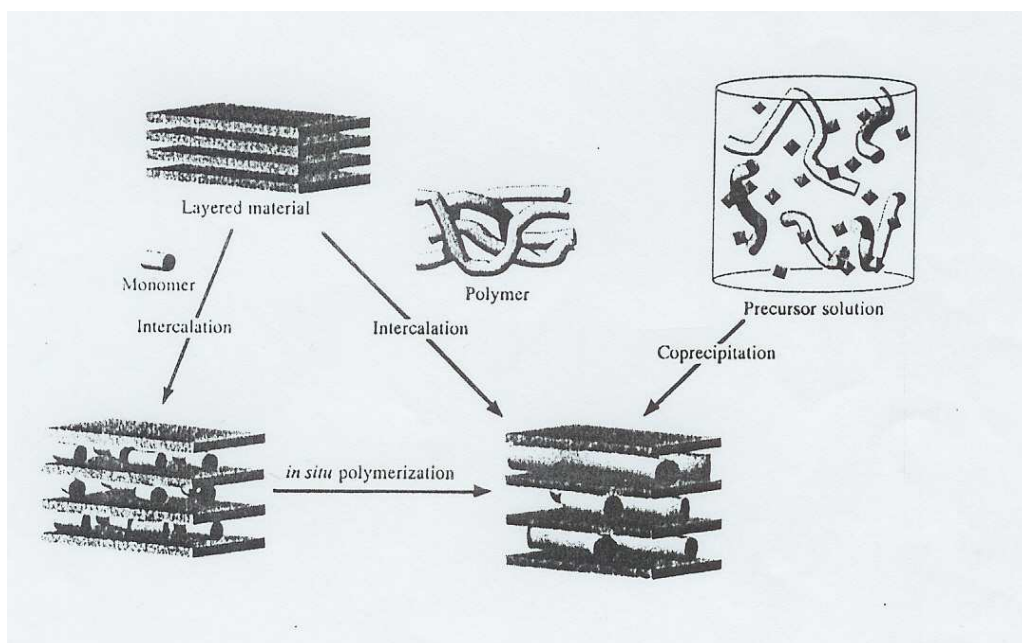
Tohoto postupu se používá pro vodou rozpustných polymerů. Metoda byla použita i pro HDPE rozpuštěném ve směsi xylen/nitrobenzen. Po eliminaci rozpouštědla byl získán film prekursoru plněný interkalovaným montmorillonitem. Termálně iniciovaná polymerace vedla k exfoliované struktuře. Toho postupu se také využívá např. při emulzní polymeraci vodou nerozpustných polymerů jako jsou polymetylmetakrylát nebo polystyren. [9]

In situ - interkalační polymerace

Neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabobtnáno kapalným monomermem nebo jeho roztokem. Polymer vzniká mezi destičkami (Obr. 5). Polymerace iniciována teplem či zářením probíhá difuzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomermem. Tohoto postupu se využívá např. při výrobě polyamidů a reaktoplastů.

Interkalace v tavenině

Podstatou je míchání plniva s roztavenou polymerní matricí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu (Obr. 5). Ochota polymerů k interkalaci je výsledkem entropických a entalpických faktorů. Parametry systému ovlivňují jak schopnost rovnovážné interkalace tak její kinetiku (rychlejší interkalace při nižší molární hmotnosti polymeru a vyšší teplotě). Míchání může zkrátit dobu interkalace. Tohoto postupu se využívá u polymerů jako jsou polystyren, etylen-vinylacetát nebo polyamid. Velmi nepolární polymery jako např. PP je potřeba funkcionalizovat. [9]



Obr. 5. Způsoby přípravy Interkalovaného nanokompozitu [9]

1.4 Jíl a 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 vrstevnatou strukturou. Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku.[4]

Hlavní složkou jílu je kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), obvykle nazývaný jako kaolín nebo čínský jíl. Používá se hlavně při přípravě elastomerů a s určitými omezeními pro každý typ polymeru. Pro elastomerní aplikace využíváme podle druhu jak hrubý tak jemný kaolín.

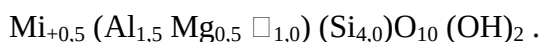
Pro některé aplikace je jíl upraven do speciálních forem zahříváním. Hlavní typy pro polymerní průmysl jsou kaolín, metakaolín a kalcinovaný kaolín. Střední teploty vedou na metakaolín, který je více chemicky reaktivní než počáteční materiál. Metakaolín například zvyšuje elektrickou odolnost měkčeného PVC a je také používán při výrobě PVC sloužící k opláštění kabelů. Kalcinovaný kaolín je velmi inertní a používá se v rozmanitých polymerních aplikacích. [5]

Nanokompozity v nichž je nanoplňivo rozptýleno v polymerní matici se dostává stále více do středu zájmu jak vědecké tak nevědecké společnosti. Většina výzkumu, v této oblasti, se soustřeďuje právě na vrstvené jíly jako např. montmorillonit. Tyto jíly mají silikátové vrstvy, které mohou být záměrně separovány na extrémně tenké krystalové plošky, které mají tloušťku jen několik nanometrů. [5] Specifický parametr pro nanojíly, díky němuž jsou také hojně využívány, je poměr tloušťky ku délce vrstev tzn. aspektální poměr. Jde o poměr mezi délkou a šířkou jedné vrstvy, který u nanojílů bývá od 50 do 1000. [2]

Takové plniva mohou produkovat kompozity s vysokou tuhostí a nižší teplotní roztažností při nízkém plnění. Zvýšení některých vlastností jako je modul nebo tvrdost, je patrné již při obsahu plniva od 4 %. [10]

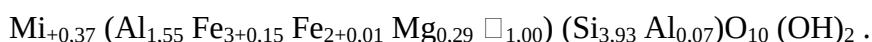
1.4.1 Montmorillonit (MMT)

Montmorillonit je jílový minerál patřící do skupiny smektitů. Je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou, nebo jen malou míru substituce Al za Si. Idealizovaný montmorillonit je reprezentován následujícím krystalochemickým vzorcem:

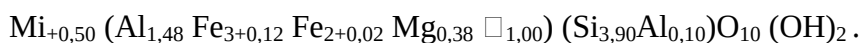


Především proměnlivost v chemickém složení montmorillonitu vedla například Grima a Kulbického (1961), stejně jako Schultze (1969) k rozdělení montmorillonitu na několik typů, někdy označených názvy lokalit. Mezi nejčastěji uváděné patří:

1. Typ Wyoming, s relativně nízkým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



2. Typ Chambers (někdy označovaný jako typ Cheto), se středním nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



3. Typ Otay, s vysokým nábojem vrstvy 2:1, reprezentovaný následujícím vzorcem:



4. Typ Fe-montmorillonitu s obsahem celkového Fe v oktaedrech, který přesahuje hodnotu 0,3.[4]

Morfologie

Montmorillonit patří do třídy silikátů, podtřída fylosilikáty, skupina smektické jíly.

Fyzikální charakteristika

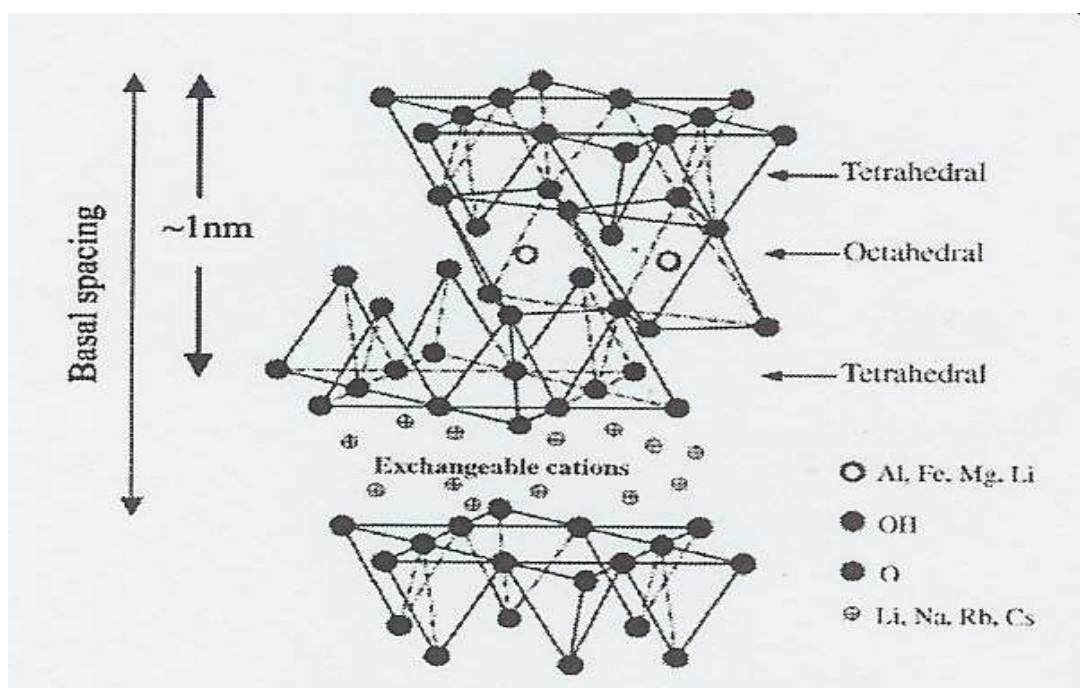
- Barva: obvykle bílá, šedá nebo růžová s nádechem žluté, zelené, modré.
- Lesk: matný.
- Transparentnost: krystaly jsou průsvitné a hmota neprůhledná.
- Krystalický systém: monoklinický.
- Růst krystalů: někdy velké individuální krystaly, obvykle se nachází v kompaktním stavu nebo jako vrstvená hmota.
- Tvrdost: je 1- 2 na Mohsově stupnici.
- Hustota: proměnná 2,3 - 3 g/cm³.
- Další charakteristiky: dány do vody krystaly několikrát expandují nad jejich původní objem.
- Místa výskytu: velké ložiska ve Francii, Itálii, USA a v dalších lokalitách po celém světě. [6]

Krystalochemie

Krystalografická struktura montmorillonitu je založena na pyrophylické struktuře (Obr. 6). Navržená struktura je idealizovaná a ve skutečnosti je mřížka deformovaná. Tato modelová struktura navržená Hoffmanem, Endellem a Wilmem se skládá ze dvou vzájemně pronikajících křemičitých tetraedrických sítí (čtyřstěnnů), které se skládají do oktaedrických sítí (osmistěnu) hydroxidu hlinitého nebo křemičitého. [4] Může se také vyskytnout náhrada aluminiového kationu za magnesiový. To dává vrstvené síti záporný charakter, který je vyrovnán hydratovanými mono a divalenčními kationy nacházejícími se v prostoru mezi vrstvami (známém jako galerie). Tyto mezivrstvé kationy mohou být zaměněny za jiný kation. Pokud je tento kation větší, potom se může zvětšit také průměr mezivrstvy. Dochází pak snadněji k separaci vrstev. Pro tenhle proces se používá zejména dlouhých řetězců kvartérních amoniových solí. [5] Spojením oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů (Obr. 6) 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 vytváří 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 (obr 6). Nesdílené kyslíkaté atomy tetraedrů tudíž vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků.

Substituce Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedru a Al^{3+} za Mg^{2+} v oktaedru způsobí zesílení negativních nábojů uvnitř vrstev montmorillonitu. Tyto negativní náboje jsou vyváženy kationty Ca^{2+} a Na^+ situovanými mezi těmito vrstvami. [4]



Obr. 6. Idealizovaná struktura MMT, ukazující dva tetraedry spojující se do jednoho oktaedru. [11]

1.4.2 Ložiska Smektitů (Bentonitů)

Z hlediska technologického využití i přírodního výskytu patří mezi nejvýznamnější minerály skupiny smektitů bezesporu montmorillonit. Ostatní minerály této skupiny jsou poměrně vzácné. Bentonit (a jeho přeplavením vzniklý montmorillonitový jíl) je hlavní užitkovou horninou, která obsahuje významný podíl minerálu skupiny smektitu. V přírodě se vyskytuje především v tzv. Ca-formě, avšak k průmyslovému využití slouží většinou Na-forma. Ta se získává úpravou Ca-formy náhradou sodíkových kationů za vápníkové, které se nacházejí v prostoru mezi vrstvami jílu.

Ložiska bentonitu v České republice jsou v Českém středohoří (ložisko u Branau, na Černém vrchu a u Střimic) a Doupovských horách.

Mezi ložisky v Evropě mají největší význam ložiska bentonitu na ostrove Milos v Egejském moři (Řecko). Většina italských ložisek leží na Sardinii a bílý bentonit se těží na severo-západě ostrova. Obsahuje cca 90 % montmorillonitu. Další ložiska jsou u Giby, Cagliari a Uri.

Ca-bentonit těžený u Madridu a Almerie ve Španělsku vznikl hydrotermální proměnou rhyolitu a andezitu.

V Německu se těží oligocenní Ca-montmorillonit aktivovatelný Na^+ u Moosburgu, Mainburgu a Landshutu v Bavorsku.

Na Ukrajině se u Čerkas těží 1,5 - 8 m mocná poloha bentonitu. Další dvě ložiska bentonitu se těží na Krymu u Kurceva a na Zakarpatské Ukrajině (ložisko Pyžev). Z ostatních zemí bývalého SSSR se bentonit těží v Azerbajdžánu (Chalair), Kazachstánu, Gruzii (Gumbri, Askani), Turkestánu (Oglanly) a Uzbekistánu (Azkamar).

Na prvním místě ve světové těžbě bentonitu je USA, vysoce bobtnavé bentonity se těží ve Wyomingu a Montaně, nízko bobtnavé v Mississippi, Texasu, Californii, Coloradu a na Floridě. Mocnost poloh bentonitu v USA často přesahuje 3 m a jejich rozloha je několik čtverečních kilometrů.

V severní části Black Hills, na pomezí Wyomingu a Jižní Dakoty, jsou nejdéle těžená ložiska Na-bentonitu na světě. Mají mocnost od 1 do 10 m.

Nejznámější je Clay Spur. Ložiska Bentonitu zde obsahují přes 80 % montmorillonitu, křemene, živce a minerály jako cristobalit, sádrovec a slídu.

Další významná ložiska se nacházejí v Kanadě, Mexiku a Jižní Americe.

V Asii je důležitým producentem bentonitu Japonsko. Bobtnavý Na-montmorillonit se těží na ostrove Honšu v prefekturách Yamagata, Niigata a Gunma. Bentonit 1 - 2 m mocný na ložisku Oe v prefektuře Yamagata vznikl ze zeolitu a ten z popele v moři. Další ložiska jsou v Kanto, Teikoku a Annaka.

Dalším významným producentem bentonitu je Čína. Největší ložisko Hei-Shen v provincii Liaoning (jáma 900 x 350 m, hloubka 32 m, mocnost bentonitu až několik desítek metru). Pod zemí se dobývá Na- a Ca-bentonit v ložisku Linan v provincii Zhijang, ze dvou poloh 1,7 až 5,2 m mocných.

Ložiska bentonitu jsou známa též z Indie (státy Gujarat a Rajasthan) a Austrálie (Nový Jižní Wales, ložisko Ca-bentonitu Cressfield). Na-bentonit se těží u Gurulmundi v Queenslandu. [4]

1.5 Distributoři nanoplniv

Firem zabývajících se těžbou, úpravou a distribucí nanoplniv působí po celém světě velká řada. Hlavní podíl na trhu má však jen několik. Nejznámějšími jsou americká Southern Clay Company Inc. a evropská Süd Chemie.

V Evropě zaujímá významné postavení na trhu s nanoplnivy vedle společnosti Süd-Chemie, také italská společnost Laviosa Chimica Minerale S.p.A., která využívá bohatých ložisek bentonitů na Apeninském poloostrově.[15]

Mezi další významné producenty nanoplniv patří také anglická společnost Nanocor Inc., která je součástí nadnárodní společnosti AMCOL International Corporation. Produkty nesou obchodní označení Nanomer[®]. Jsou vhodné pro přípravu nanokompozitů na bázi polyolefinů a polyamidů. Využití nacházejí také při přípravě reaktoplastických nanokompozitů. [12]

Na Asijském trhu má významné postavení společnost Zhejiang Fenghog Clay Chemical co. Ltd. [13] Zejména v Číně se produkci nanoplniv zabývá firma FCC Inc. [14].

1.5.1 Southern Clay Products Inc.

Firma Southern Clay Products Inc. působí na trhu již více než padesát let. Přípravou nanoplňiv, pod značkou Cloisite[®], se zabývá od roku 1998. Jejich neustálým zlepšováním, ať již úpravou vlastností použitého jílu nebo přísadami, zabezpečují výrobky řady Cloisite[®] možnost použití ve většině aplikací.

Firma Southern Clay Products Inc. se kromě výroby nanoplňiv zabývá také výrobou různých aditiv pro chemický, automobilový a kosmetický průmysl.

Cloisite[®]

Cloisite[®] jsou aditiva založené na montmorillonitovém jílu, navržené a upravené firmou Southern Clay Products Inc. pro plastikařský průmysl.

Získávají se z přírodních, vrstvených alumino-silikátových jílu, které mají velikost destiček od 1 nm do 150 nm. U produktů řady Cloisite[®] 10A a vyšších jsou navíc destičky povrchově modifikované, čím je zajištěna dobrá mísitelnost s termoplastickým systémem. Nanoplňiva Cloisite[®] prokazatelně zvyšují termoplasticitu zvýšením ohybového a tahového modulu. U testovaných nanokompozitů také efektivně zlepšují bariérové vlastnosti, povrchové charakteristiky a odolnost proti hoření termoplastických systémů.

Nabídku firmy tvoří řada nanoplňiv pod obchodním označením Cloisite[®]. Základní produkt tvoří Cloisite[®] Na⁺ jehož modifikací se získávají Cloisite[®] 10A, Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 25A, Cloisite[®] 30B a Cloisite[®] 93A, které svým složením vycházejí ze základního nanojílu Cloisite[®] Na⁺, jsou však modifikovány kvartérními amoniiovými solemi. [7]

Cloisite[®] Na⁺

Cloisite[®] Na⁺ je přírodní montmorillonit sodného typu.

Použití:

Cloisite[®] Na⁺ je aditivum pro plasty – zlepšující fyzikální vlastnosti, jako např. vyztužení, zvýšení modulu při zachování houževnatosti, které dávají výslednému kompozitu odolnost proti vyšším teplotám. V nanokompozitu působí jako retardér hoření. Zlepšuje také bariérové vlastnosti.

Typické vlastnosti:

<u>Produkt:</u>	Organická modifikace	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost [%]	Ztráta váhy při žihání [%]
Cloisite® Na ⁺	Žádná	92.6meg/100g jílu	< 2%	7%

Velikost částic:

10% menší než:	50% menší než:	90% menší než:
2μ	6μ	13μ

Hustota: 2,86 g/cm³

Výsledky rentgenové difrakce (mezivrství): d₀₀₁ = 1,17 nm

Barva: odstíny bílé

Cloisite® 10A

Jde o přírodní montmorillonit sodného typu modifikovaný kvarterní amoniovou solí.

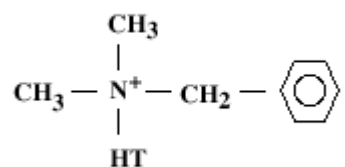
Použití:

Cloisite® 10A je aditivum pro plasty – zlepšující fyzikální vlastnosti plastů, jako např. vyztužení, odolnost proti vyšším teplotám, retardér hoření a bariérové vlastnosti.

Typické vlastnosti:

<u>Produkt:</u>	Organická modifikace	Koncentrace modifikátoru	Vlhkost [%]	Ztráta váhy při žihání [%]
Cloisite® 10A	2MBHT (1)	125 meg/100g jílu	< 2%	39%

Struktura modifikátoru:



Kde HT je Hydrogenatovaný tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloridový

(1) 2MBHT: dimetyl, benzyl, hydrogenatovaný tuk, kvarterní amoniová sůl

Velikost částic:

10% menší než:	50% menší než:	90% menší než:
2 μ	6 μ	13 μ

Hustota 1,9 g/cm³

Výsledky rentgenové difrakce (mezivrství): $d_{001} = 1,92$ nm

Barva: Odstíny bílé [7]

1.5.2 Süd-Chemie AG

Firma Süd-Chemie AG byla založena roku 1857. Výrobou katalyzátorů a aditiv se začala zabývat až v roce 1950 do té doby působila spíše v oblasti zemědělství. V dnešní době patří mezi světově významné producenty adsorbentů, aditiv a katalyzátorů.

Škála produktů zasahuje do většiny odvětví lidské činnosti od nátěrových hmot a kosmetických výrobků přes různé aditiva pro chemický průmysl až po využití v petrochemii.

Pro nás nejzajímavější jsou aditiva pro plastikářský průmysl. Firma Süd-Chemie nabízí tyto aditiva pod obchodním názvem Nanofil[®].

Nanofil[®]

Jde o nové plnivo používané pro přípravu polymerních nanokompozitů, kde nabízí možnost uplatnění v širokém rozsahu aplikací. Nanofil[®] výrazně zvyšuje mechanické, tepelné a chemické vlastnosti výsledných nanokompozitů.

Zvyšuje také tuhost bez ztráty houževnatosti. Výsledný nanokompozit má dobré bariérové a tepelné vlastnosti.

V současné době jsou na trhu k dispozici dva nové produkty pod označením Nanofil[®] SE 3000 a Nanofil[®] SE 3010. Tyto produkty jsou ideální pro různé aplikace např. opláštění kabelů, PE-pěny, interiérní i exteriérní aplikace v dopravním průmyslu, PET láhve, PA/PE filmy a další.

Nanofil® SE 3000 a Nanofil® SE 3010

Nanofil® řady SE jsou organicky modifikované, aktivované nanoplňiva pro polymerní aplikace.

Technické data:

Barva: Bílá (produkt ve formě prášku)

Hustota: > 300 kg/m³

Vlhkost: < 3 %

Střední velikost částic D50 < 10 µm

Aplikace SE 3000: Polyetylen/vinilacetát, Polyetylen, Polypropylen, Polyamid

Aplikace SE 3010: Nylon, Polyamid, Akrylonitril-butadien-styren, Polystyren, Polykarbonátové slitiny. [8]

1.6 Oblasti použití

Největší použití nacházejí nanoplňiva v přípravě a výrobě nanokompozitů. Polymerů, které se používají k přípravě nanokompozitů je velká řada jsou to např. polymethylmetakrylát, polyakrylonitril, polystyren, polytetrafluoretylen, polyvinilalkohol. Dále to jsou polyamidy, polykarbonáty, epoxidové pryskyřice, polyolefiny a jejich kopolymery. [11]

Nanoplňiva se také používají v gumárenských směsích, za účelem zlepšení fyzikálních vlastností při sníženém stupni plnění. [16]

Vývoj nanokompozitních materiálů probíhá také v oblasti bioaplikací, které mohou zlepšit kvalitu našeho života, a to např. při vývoji tkání, kostí a orgánů. Mezi další oblasti použití patří aplikace v zubním lékařství (Prime&Bond® NT™ - dentální adhezivum na bázi nanoplňiv, sloužící k lepení plomb ke sklovině).

Další významné aplikace na bázi nanoplňiv jsou využívány v automobilovém průmyslu, letectví a kosmonautice, kde jsou nanokompozity využívány jako konstrukční materiály pro výrobu nejrůznějších součástí.

Dále se nanoplňiva využívají pro přípravu povlaků a nátěrů, kde se uplatňuje jejich dobrá disperze částic, stabilizující viskozitu nátěru.

Nanoplňiva se také využívají v keramickém a kosmetickém průmyslu.

1.7 Zamyšlení nad budoucím vývojem

Trend v současném nejen polymerním světě je pracovat v oblasti nanočástic a nanotechnologií. V plastikářském průmyslu je již několik dobře zavedených aplikací, a to např. v automobilovém průmyslu, kde firmy jako Toyota či Chevrolet úspěšně aplikují části vyrobené z plastů plněných nanoplňivem, ve svých vozech. Většího úspěchu bylo také dosaženo ve snižování cen nanomateriálů a procesů jejich výroby.

Budoucnost v polymerních aplikacích představuje zvládnutí ekonomicky výhodné výroby nanokompozitů, méně běžných polymerů. Výzvu představují zejména aplikace na bázi polyetylentereftalát / nanojíl. Dále pak výroba nanokompozitů z některých speciálních plastů jako např. teflon nebo kevlar u kterých by se mohly zlepšit jejich již tak výborné vlastnosti.

Další směr vývoje vychází z výroby nanokompozitů pro elektronický průmysl. Dnešní součástky, vyrobené převážně z kovu, nejsou schopny přenášet vyšší frekvence. Budoucí nanokompozity by mohly být schopny pracovat na velmi vysokých frekvencích. Výhodou by byla jejich cena, lepší vlastnosti a menší energetická náročnost, což je současný problém klasicky vyráběných součástí pro elektroniku.

Vývoj nanokompozitních aplikací bude nacházet uplatnění také v lékařství, kde již dnes polymery slouží jako nosiče aktivních látek.

Nanokompozity se výborně osvědčují také v raketové a kosmické technice. V budoucnosti budou představovat jediný zdroj materiálů pro stavbu lodí a vesmírných základen.

2 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na téma nanoplniva a jejich použití s přihlédnutím k zásadám pro vypracování:

- Přehled firem.
- Oblasti použití.
- Zamyšlení nad budoucím vývojem.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této práce byly připraveny nanokompozity na bázi PP. Pro jejich přípravu bylo použito nanoplniv Cloisite[®] Na⁺, Nanofil[®] 5 a Nanofil[®] SE 3000, které byly do PP matrice přidávány v daných koncentracích.

U jednotlivých zkušebních vzorků byly provedeny tahové zkoušky. Byly také připraveny zkušební vzorky z PP, dle zadaného složení směsi, bez použití nanoplniva, které slouží k porovnání výsledků tahových zkoušek.

U zkušebních vzorků bylo vyhodnocováno:

- E modul
- Napětí na mezi kluzu
- Prodloužení na mezi kluzu
- Napětí při přetržení
- Prodloužení při přetržení

3.1 Příprava granulátu

Výchozí suroviny:

- PP - MOPLen HF 500N (práškový)
- Maleinizovaný PP – EXCELOR 1015
- Stabilizátor: IRGANOX B 225
- Nanoplniva: Cloisite® Na⁺, Nanofil® 5, Nanofil® SE 3000

Použité přístroje

- Míchací zařízení: TERMOMIX
- Vytlačovací stroje

AVP-BAKER typ MP 19-25 TC. Dvoušnekový se souhlasným otáčením.

BRABENDER PLASTICORDER PL 2000. Jednošnekový

- Lisovací zařízení: ruční vyhřívaný lis
- Tahové zkoušky byly provedeny na trhačím stroji INSTRON 8871

Složení směsi:

Tab. 1: Příklad složení směsi pro koncentraci nanoplniva 2%

Materiál	hmotnost [g]
PP - MOPLen HF 500N	1000
Maleinizovaný PP-EXCELOR 1015	50
IRGANOX B225	1
Nanoplnivo (dle koncentrace)	20
Celkem:	1071

Koncentrace nanoplniva pro jednotlivé směsi byly v množstvích 2, 5 a 7 % na 1000g PP, vždy pro každý typ nanoplniva.

Postup přípravy granulátu

Dle zadaného složení směsi byly naváženy jednotlivé složky, a to PP, stabilizátor a nanoplnivo. Tato směs byla poté míchána v míchačce TERMOMIX po dobu 5-ti minut za pokojové teploty. Do takto promíchané směsi se přidá maleinovaný PP a celá násada se vsype do násypky vtačovacího stroje. Vytlačovaná struna se poté granuluje.

1. Vytlačování na vtačovacím stroji AVP-BAKER*Tab. 2. Nastavení topných pásem AVP-BAKER*

Topné pásmo	Teplota [°C]
T ₁	170
T ₂	185
T ₃	185
T ₄	185
T ₅	190

Otáčky byly nastaveny na: 335 ot/min

2. Vytlačování na vtačovacím stroji BRABENDER*Tab. 3. Nastavení topných pásem BRABENDER*

Topné pásmo	Teplota [°C]
T ₁	170
T ₂	185
T ₃	185
T ₄	185
T ₅	190

Otáčky byly nastaveny na 17 ot/min

Lisování zkušebních vzorků

Z jednotlivých granulátů byly vylišovány 3 desky, ze kterých bylo vysekáno 8 zkušebních vzorků. Lisování bylo provedeno při 200 °C po dobu 3 minut. Lisují se 1 mm tlusté desky. Vzorky odpovídají normě pro tahové zkoušky ČSN EN ISO 527 – 3. Této normě odpovídají také provedené tahové zkoušky, které byly provedeny na trhačím stroji INSTRON. Posuv čelistí trhačího zařízení byl nastaven na 20 mm/min.

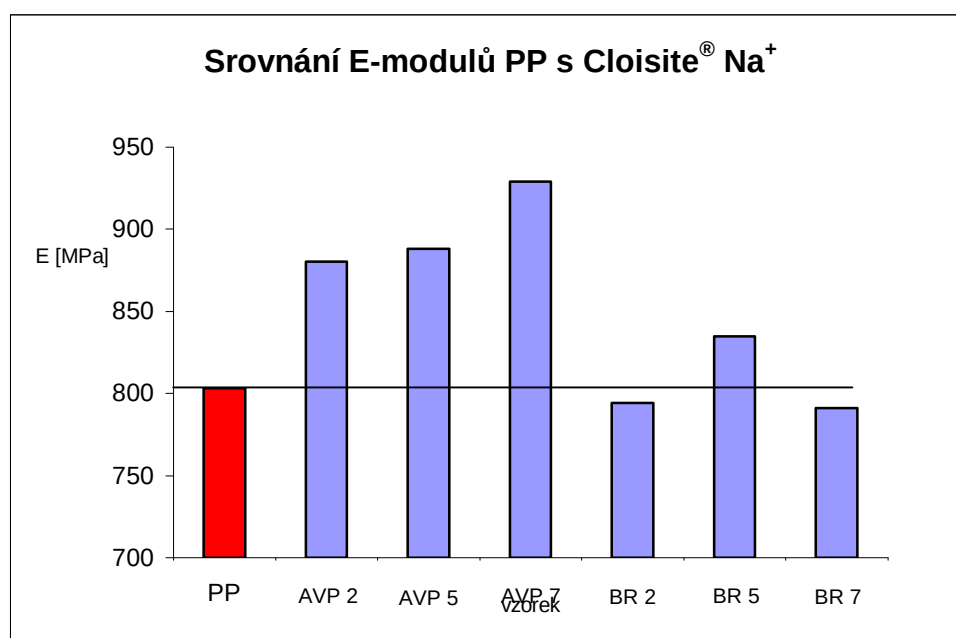
3.2 Výsledky tahových zkoušek

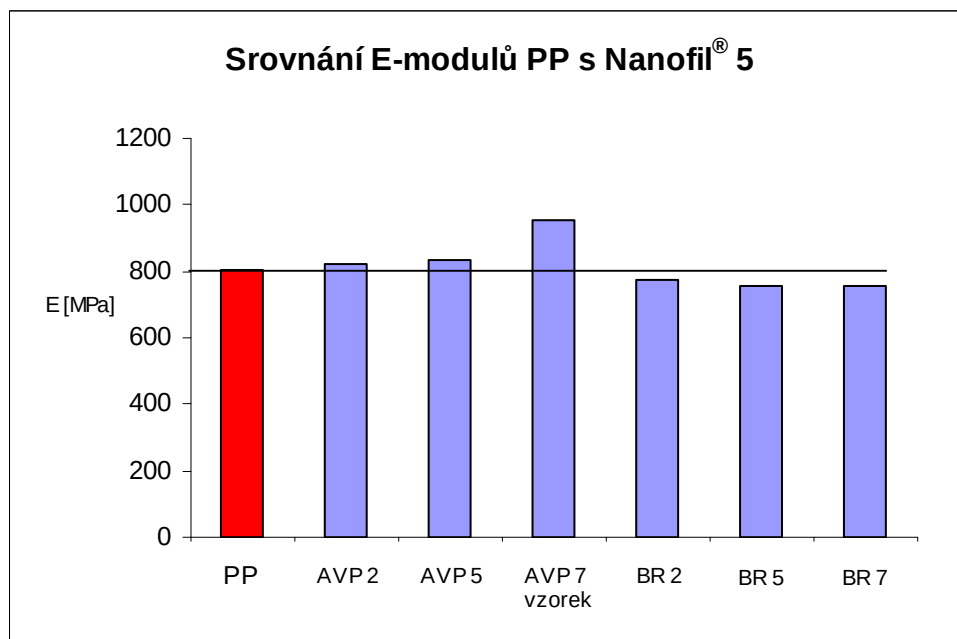
Tab. 4. Naměřené hodnoty tahových zkoušek

Jíl	E - Modul [MPa]	δ	Mez Kluzu				Přetržení			
			σ_T [MPa]	δ	Δl [mm]	δ	σ_T [MPa]	δ	Δl [mm]	δ
PP bez nanoplňiva	803,188	58,229	38,486	1,154	3,191	0,291	27,656	4,152	8,656	5,623
Na ⁺ - 2 - AVP	880,205	151,4	37,633	1,818	2,943	0,212	30,42	4,959	4,549	0,778
Na ⁺ - 5 - AVP	887,977	159,597	37,038	2,307	2,587	0,25	31,301	1,95	3,887	0,452
Na ⁺ - 7 - AVP	929,119	94,031	40,167	3,463	2,409	0,235	35,653	2,403	3,682	0,35
Na ⁺ - 2 - BR	794,37	94,371	36,797	1,798	3,264	0,361	29,471	2,344	6,231	1,367
Na ⁺ - 5 - BR	834,581	92,839	35,971	1,535	2,964	0,415	31,528	2,416	5,148	0,742
Na ⁺ - 7 - BR	791,087	66,045	33,598	1,257	2,394	0,407	32,108	1,525	3,885	0,811
Nano5 - 2 - AVP	823,547	61,309	36,311	1,24	2,86	0,25	25,421	5,625	7,119	2,935
Nano5 - 5 - AVP	831,166	143,253	34,501	0,797	2,109	0,824	20,675	11,345	5,094	1,125
Nano5 - 7 - AVP	954,834	103,314	36,292	1,053	2,401	0,129	30,119	2,117	4,68	1,63
Nano5 - 2 - BR	775,436	107,275	35,241	1,376	3,061	0,423	31,501	1,694	5,248	0,821
Nano5 - 5 - BR	756,558	92,706	33,142	0,674	2,569	0,321	31,762	2,423	4,066	0,528
Nano5 - 7 - BR	757,794	63,893	32,286	0,65	2,511	0,22	31,878	6,852	4,589	1,172
SE 3000 - 2 - AVP	849,879	51,27	37,798	0,877	2,927	0,107	23,473	1,647	36,768	40,103
SE 3000 - 5 - AVP	787,052	101,629	36,885	2,912	2,848	0,283	15,162	2,315	37,698	33,349
SE 3000 - 7 - AVP	887,532	60,97	38,42	1,189	2,547	0,148	22,245	4,628	7,874	3,904
SE 3000 - 2 - BR	770,553	111,861	35,617	1,323	2,852	0,319	29,884	5,285	4,912	1,23
SE 3000 - 5 - BR	722,686	62,119	33,334	1,196	2,923	0,291	28,785	1,793	5,398	1,188
SE 3000 - 7 - BR	672,674	74,133	30,797	2,502	2,639	0,553	28,647	1,778	4,339	1,156

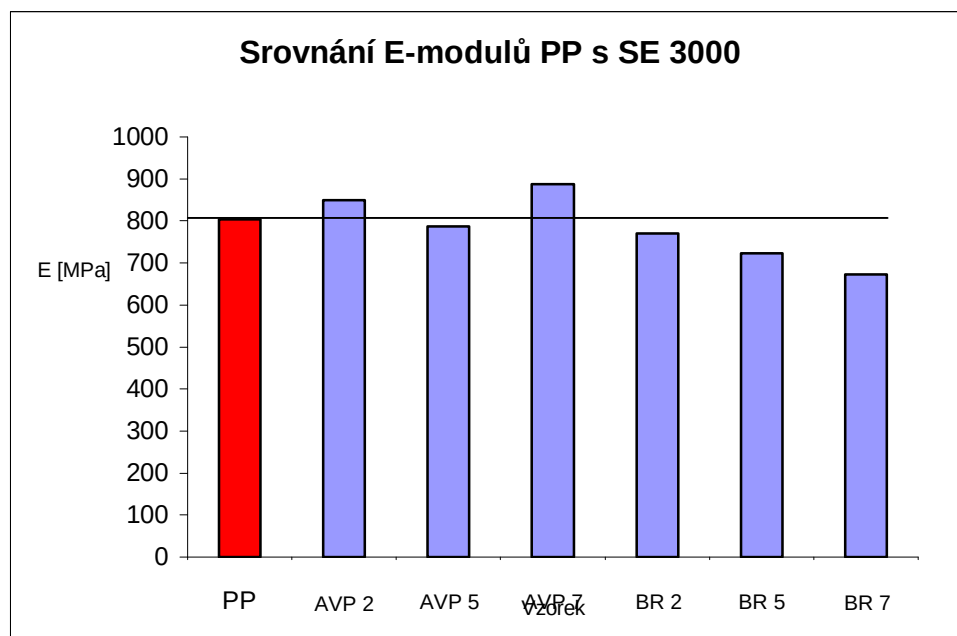
Tab. 5: Příklad zápisu v Obr. 7 až 15

Vzorek	Vytlačovací stroj	Obsah nanoplniva [%]
PP	AVP-BAKER	bez nanoplniva
AVP 2	AVP-BAKER	2
AVP 5	AVP-BAKER	5
AVP 7	AVP-BAKER	7
BR 2	BRABENDER	2
BR 5	BRABENDER	5
BR 7	BRABENDER	7

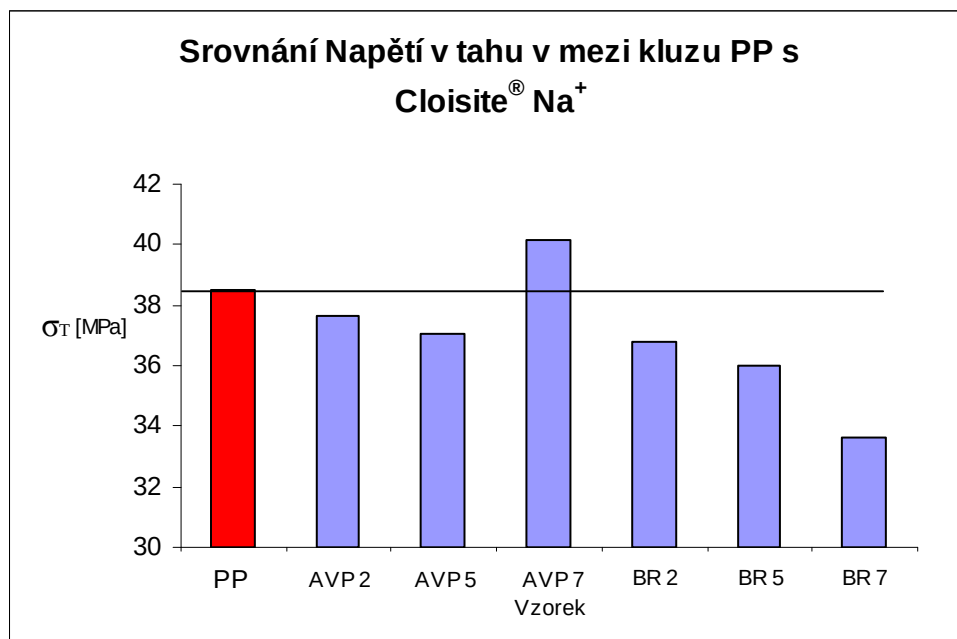
Obr. 7: Srovnání E modulů PP s PP plněným Cloisite® Na⁺



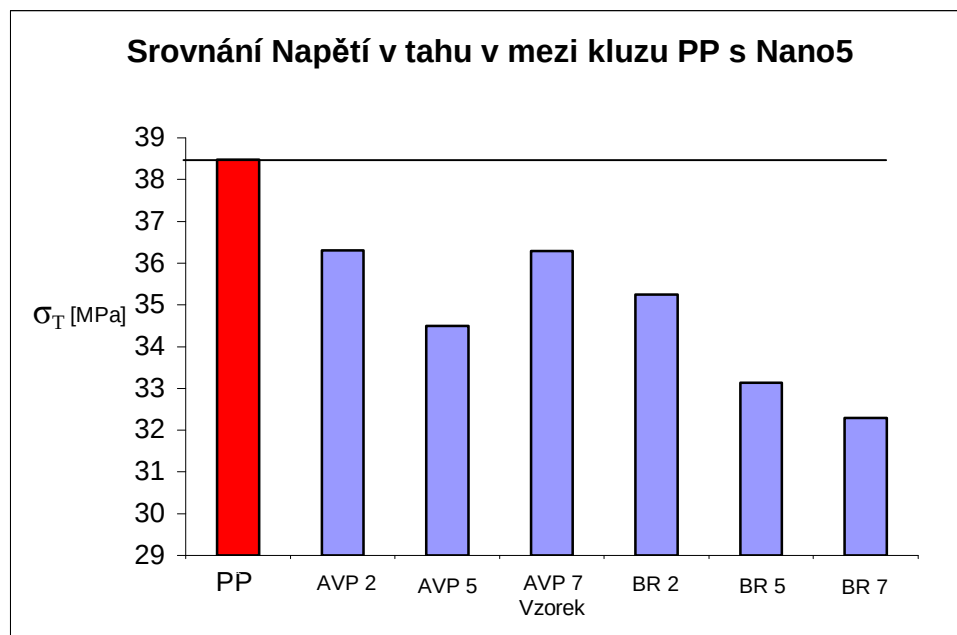
Obr. 8: Srovnání E modulů PP s PP plněným Nanofil[®] 5



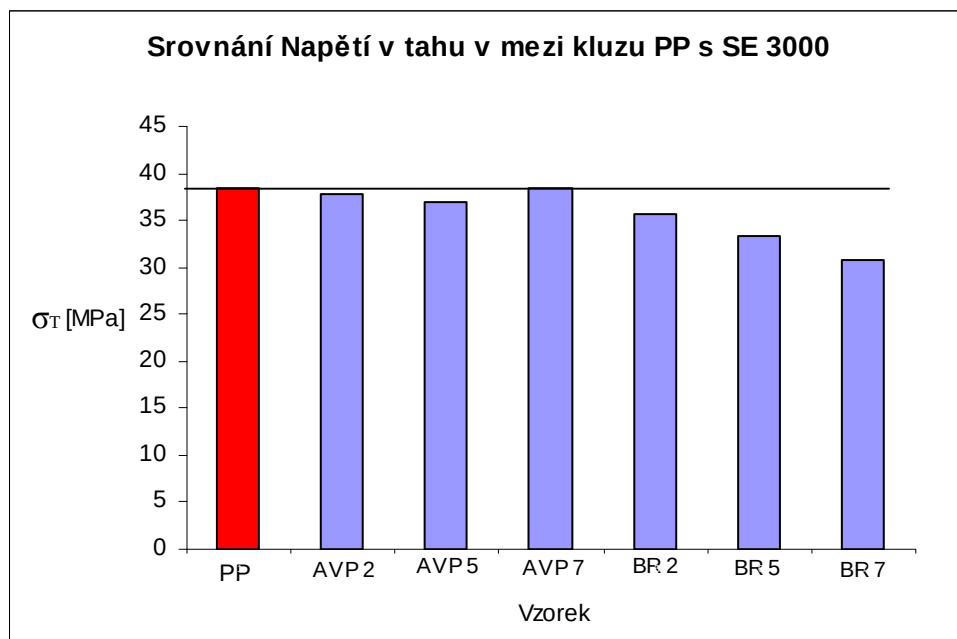
Obr. 9: Srovnání E modulů PP s PP plněným Nanofil[®] SE 3000



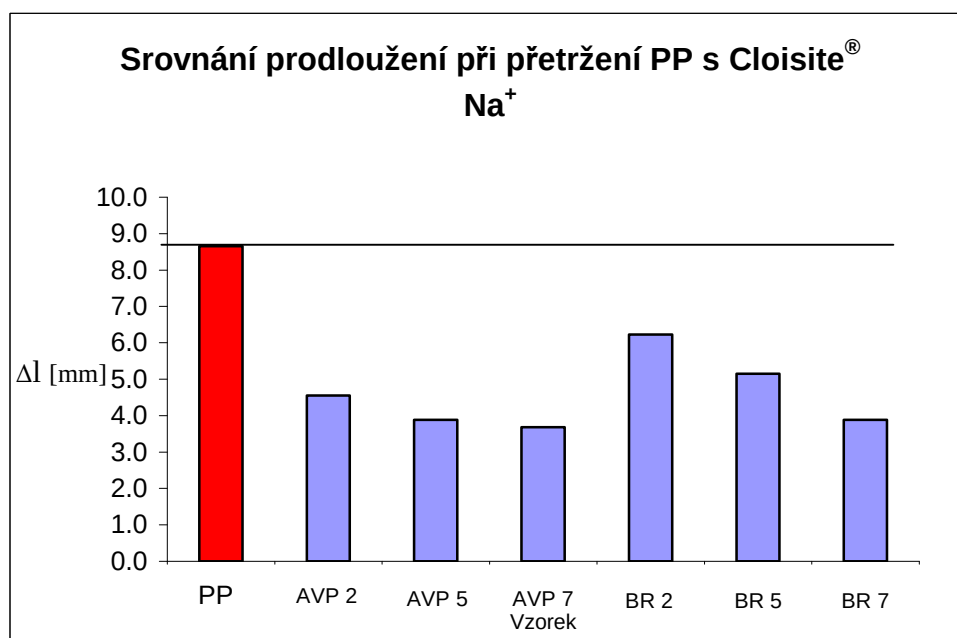
Obr.10: Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Cloisite® Na⁺



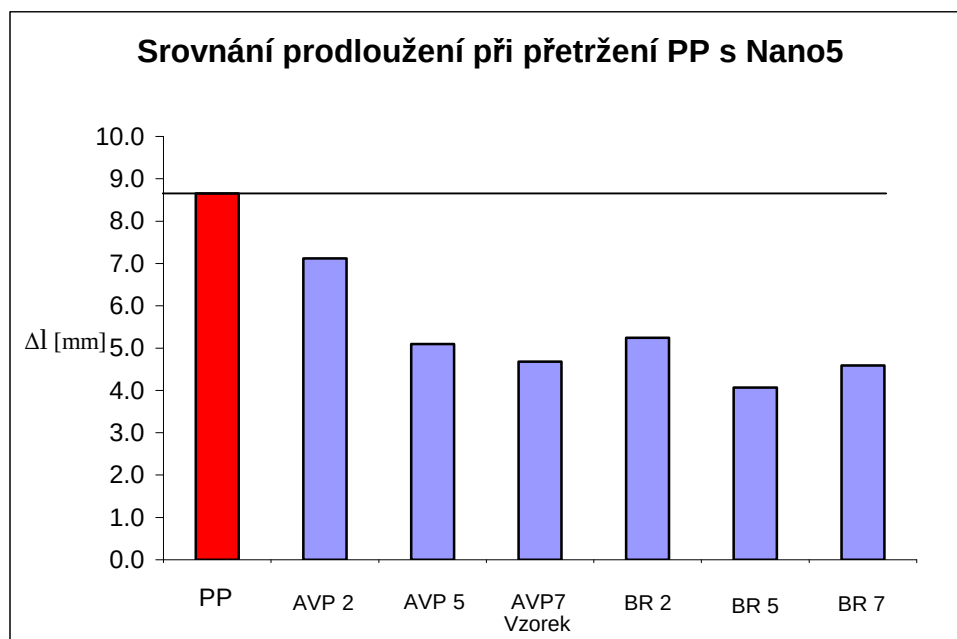
Obr.11: Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Nanofil® 5



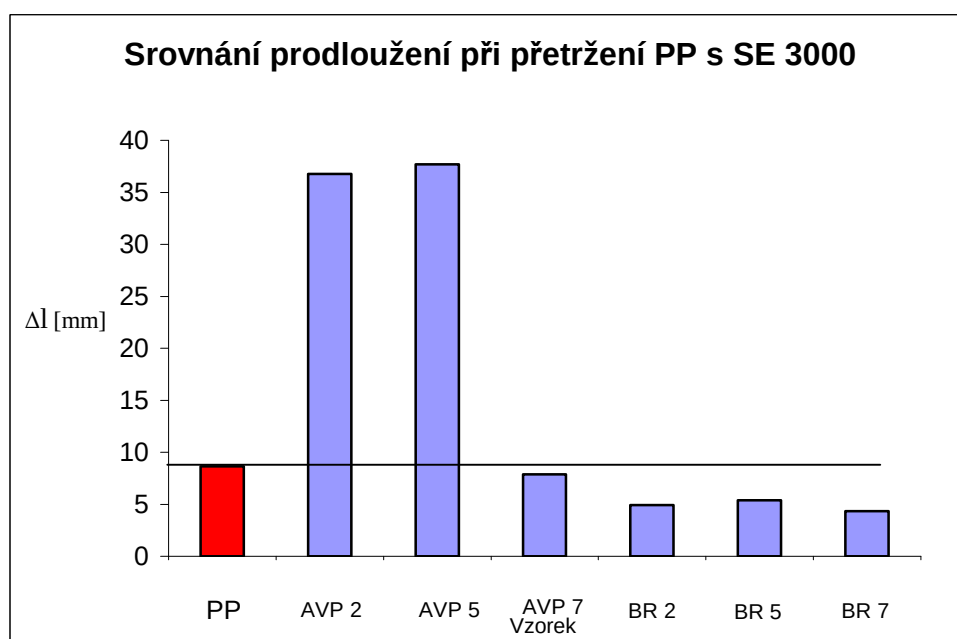
Obr.12: Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Nanofil[®] SE 3000



Obr.13: Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Cloisite[®] Na⁺



Obr.14: Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Nanofil[®] 5



Obr.15: Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Nanofil[®] SE 3000

3.3 Diskuse výsledků

Při srovnání Youngova modulu (E-modul) PP bez nanoplňiva s PP plněným Cloisite® Na⁺ (Obr. 7) bylo zaznamenáno zvýšení modulu při rostoucí koncentraci nanoplňiva v polymeru pouze při zpracování na vtláčovacím stroji AVP-BAKER. U vzorků připravených na stroji BRABENDER byl pozorován mírný pokles E-modulu u vzorku plněných 2 a 7 % nanoplňiva.

Při porovnání E-modulů u nanokompozitů plněných Nanofil® 5 a Nanofil® SE 3000 v závislosti na průběhu zpracování (Obr.8, 9), je zaznamenán mírný pokles E-modulů, a to u nanokompozitů, které byly připraveny na stroji BRABENDER. Zatím co E-moduly nanokompozitů připravených na stroji AVP-BAKER se s rostoucím obsahem nanoplňiva výrazně neliší od hodnoty E-modulu čistého PP.

Jak vyplývá z výsledků na kvalitu připravených nanokompozitů má velký vliv způsob přípravy.

Uspokojivých výsledků je dosaženo jen u nanokompozitu, u kterého bylo použito nanoplňivo Cloisite® Na⁺, a které byly připraveny na stroji AVP-BAKER.

Výsledky ostatních nanokompozitů mohly být ovlivněny nedokonalým rozdispergováním nanoplňiva v polymerní matici. Patrně tak nebyla získána nejvýhodnější, interkalovaná či exfoliovaná struktura nanokompozitu.

Požadované zvýšení E-modulu by patrně přinesla změna podmínek, jako např. použití ko-interkalačního činidla nebo změnou podmínek na vytlačovacích strojích.

Při srovnání napětí v tahu na mezi kluzu PP bez nanoplňiva se vzorky PP plněných nanoplňivem je patrné, že u nanokompozitů dochází ke snížení napětí v tahu na mezi kluzu při zvyšování obsahu nanoplňiva. Toto snížení se výrazněji projevuje u nanokompozitů zpracovaných na stroji BRABENDER.

Dobrých výsledků je dosaženo při použití nanoplňiva Nanofil® SE 3000, kde se napětí v tahu na mezi kluzu od neplněného PP neliší.

Při porovnání prodloužení neplněného PP a PP nanokompozitu bylo pozorováno snížení prodloužení při přetržení a to u nanokompozitů plněných Cloisite® Na⁺ a Nanofil® 5 v průměru asi o 40 % bez ohledu na způsob zpracování.

Naopak velkého prodloužení při přetržení bylo dosaženo u nanokompozitů, které byly plněny Nanofil[®] SE 3000 a zpracovány na stroji AVP-BAKER. V tomto případě patně došlo k dobré dispergaci nanoplňiva, které bylo orientováno ve směru tahu a nebylo tak důsledkem přetržení, ale spíše způsobovala ztužení polymerní matrice a tím oddálila přetržení.

ZÁVĚR

Při vypracování této bakalářské práce jsem se obeznámil s problematikou nanojílů a nanokompozitů. Práce svým obsahem poskytuje teoretické znalosti, jakožto širší pohled z hlediska těžby, úpravy a distribuce nanoplňiv vybranými firmami. V závěru teoretické části přináší zamyšlení nad budoucím vývojem

Součástí této práce je také část praktická. V níž byla zvládnuta příprava a testování nanokompozitního PP. Dle zvoleného postupu byly vylišovány a poté vyseknuty vzorky, které byly dále zkoušeny dle normy pro tahové zkoušky. PP nanokompozit byl připraven na vytlačovacích strojích AVP-BAKER a BRABENDER vždy pro každou směs zvlášť. K přípravě nanokompozitů bylo použito nanoplňiv od firmy Southern Clay Products Inc. (Cloisite Na⁺) a Süd-Chemie AG (Nanofil[®] 5 a Nanofil[®] SE 3000). U tahových zkoušek byly vyhodnoceny Youngův modul, napětí na mezi kluzu a prodloužení na mezi kluzu, a dále napětí při přetržení a prodloužení při přetržení.

Podle dosažených výsledků lze konstatovat, že nanoplňivo ve vzorku PP způsobovalo snížení napětí v tahu jak na mezi kluzu, tak při přetržení. Prodloužení při přetržení se obecně s rostoucí koncentrací nanoplňiva snižovalo. Zajímavých výsledků však bylo dosaženo u hodnot prodloužení při přetržení nanokompozitu plněného nanoplňivem SE 3000. U tohoto vzorku bylo dosaženo prodloužení při přetržení až o 300%, zpracování bylo provedeno na stroji AVP-BAKER.

Neuspokojivých výsledků bylo dosaženo u naměřených hodnot Youngova modulu, dle teorie bylo očekáváno zvýšení modulu se zvětšujícím se obsahem nanoplňiva. Těchto výsledků bylo dosaženo pouze u PP, který byl plněn nanoplňivem Cloisite Na⁺, zpracovaným na vytlačovacím stroji AVP-BAKER. U ostatních vzorků se hodnoty modulů příliš neměnily nebo spíše klesaly v porovnání s neplněným PP.

Naměřené výsledky byly obecně lepší u nanokompozitů zpracovaných na stroji AVP-BAKER, proto bych pro příští měření upřednostňoval právě tento vytlačovací stroj, který patrně díky své konstrukci (dvoušnekový vytlačovací stroj) dokázal lépe zhomogenizovat danou směs, která pak vykazovala lepší vlastnosti v porovnání s nanokompozity zpracovanými na vytlačovacím stroji BRABENDER.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Mleziva J., Šňupárek J.: POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití. 1. vyd. Sobotáles 2000. 544s. ISBN 80-85920-72-7
- [2] Wang, Zhong Lin: Characterization of nanophase materials. 1st. ed. Weinheim: Wiley-VCH 2000. 406s. ISBN 3-527-29837-1
- [3] Vedlejší stránka Nanoazo.com (Institute of nanotechnology) www.nano.org.uk cit [2005-04-17].
- [4] Weiss Z.: nevydaná skripta, 2002
- [5] Rothon, R. N.: Particulate fillers for polymers. Shewsbury: Rapra Technology. volume 12, number 9 – 2001. 154s. ISBN 1-85957-310-X
- [6] <http://mineral.galleries.com> cit. [2005-04-17]
- [7] Hlavní stránka firmy Southern Clay Products Inc. cit [2005-04-18].
dostupná z URL: www.nanoclay.com
- [8] Hlavní stránka firmy Süd-Chemie. cit [2005-04-18].
dostupná z URL: www.Süd-Chemie.com
- [9] Fortelný I.: Přednášky Aplikovaná makromolekulární chemie. z.s. 2004/2005
- [10] Vaxman A., Tsalic N., Benderly D., Shalom R., - Carmel Olefins, Israel. Narkis M., - Technion-IIT, Israel. - Characterisation of polypropylene composites at low micro- and nano- filler content. ANTEC 2004 Plastic: Annual Technical Conference, Volume 2: Materials
- [11] Okamoto M., Sinha Ray S.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in polymer science 28 (2003) 1539-1641. [online] dostupné na: www.Sciencedirect.com
- [12] WWW Stránky firmy Nanocor Inc. <http://www.nanocor.com/> cit.[2005-04-17]
- [13] WWW Stránky firmy Zhejiang Fenghong Clay Chemicals co.,Ltd. <http://www.nanoinvestornews.com/> cit.[2005-04-17]
- [14] WWW Stránky firmy FCC Inc.: <http://www.organoclay.ebigchina.com/> cit.[2005-04-17]
- [15] WWW Stránky firmy LAVIOSA CHIMICA MINERARIA S.p.A. <http://www.laviosa.it/index.htm/> cit.[2005-04-17]
- [16] Wilczynski O., Mušínský M., Špaček J. Plasty a kaučuk. Ročník 41. Číslo 9-10. Září-říjen 2004.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MMT	Montmorillonit
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
PVC	Polyvinilchlorid
σ_T	Napětí v tahu
Δl	Prodloužení

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Adice propylenu Hlava-Pata na rostoucí PP řetězec.....	8
Obr. 2	Adice propylenu Pata-Pata na rostoucí PP řetězec.....	8
Obr. 3	Stereochemická konfigurace Polypropylenu.....	9
Obr. 4	Typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matrici.....	13
Obr. 5	Způsoby přípravy Interkalovaného nanokompozitu.....	14
Obr. 6	Idealizovaná struktura MMT.....	18
Obr. 7:	Srovnání E modulů PP s PP plněným Cloisite® Na ⁺	31
Obr. 8:	Srovnání E modulů PP s PP plněným Nanofil® 5.....	32
Obr. 9:	Srovnání E modulů PP s PP plněným Nanofil® SE 3000.....	32
Obr.10:	Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Cloisite® Na ⁺	33
Obr.11:	Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Nanofil® 5.....	33
Obr.12:	Srovnání Napětí v tahu v mezi kluzu PP s PP plněným Nanofil® SE 3000.....	34
Obr.13:	Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Cloisite® Na ⁺	34
Obr.14:	Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Nanofil® 5.....	35
Obr.15:	Srovnání Prodloužení při přetržení PP s PP plněným Nanofil® SE 3000.....	35

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Příklad složení směsi pro koncentraci nanoplniva 2%.....	28
Tab. 2. Nastavení topných pásem AVP-BAKER.....	29
Tab. 3. Nastavení topných pásem BRABENDER.....	29
Tab. 4. Naměřené hodnoty tahových zkoušek.....	30
Tab. 5. Příklad zápisu v Obr. 7 až 15.....	31