

Příprava interkalátů prostých aminů a jejich využití v polymerní matrici

The Intercalates simple Amines and their Application in the Polymer's Matrix

Monika Bartesová

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné vedení, poskytování konzultací, pomoc při měření experimentální části a za věcné připomínky při zpracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat paní Jiřině Dohnalové za provedené měření rentgenové difrakce a panu Ing. Petru Mertlíkovi za umožnění zpracování polymerních směsí ve Fatře a.s., Napajedla na vytlačovacím stroji Buss.

Také děkuji své sestřenici Lucii Bartesové za pomoc při experimentech a při zpracování jejich výsledků.

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

Ve Zlíně, 31. 05. 2005

.....

jméno diplomanta

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo připravit interkaláty prosté aminů, zhodnotit vliv koncentrací interkalačních činidel v procesu interkalace přírodního montmorillonitu a rovněž ověřit možnosti použití v polymer/jíl nanokompozitním systému. Součástí práce bylo rovněž hodnocení fyzikálních vlastností připravených směsí.

Jako zdroj nanoplniva byl vybrán Cloisite Na⁺, který představuje přírodní typ jílu. Roli polymerní matrice sehrál v mém případě polyvinylchlorid (PVC). Pro přípravu polymerní směsí byl použit jednošnekový vytlačovací stroj Buss KO-hnětič a získaný materiál byl granulován a posléze lisován na destičky. U takto připravených vzorků byly hodnoceny mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu, poměrné prodloužení při přetržení, E-modul, odrazová pružnost a tvrdost. Dále byla sledována struktura výsledného materiálu a to pomocí RTG analýzy a infračervené spektroskopie.

Pomocí řady experimentů bylo zjištěno, že použitá interkalační činidla ovlivnila nejen sledovanou strukturu připravených směsí PVC, ale i jejich mechanické vlastnosti.

ABSTRACT

The aim of this master thesis was preparation of the intercalates simple amines, the influence of intercalant concentration on the intercalation of sodium type of montmorillonite and verification their application in the polymer's matrix. The next part of this work is focussed on the physical properties of prepared polymer mixtures.

As the source of nanofiller Cloisite Na⁺ was chosen, which is natural type of clay. The polyvinylchloride (PVC) plays the role of polymer matrix in this study. All polymer mixtures were compounded by laboratory one-screw extruder Buss KO-kneader. The resulted material were granulated and pressed to the plate 1 mm thick. By that samples were tested mechanical properties such as tensile strength, elongation in break, E-modulus, impact resilience and hardness. Further the structures of the materials were studied by XRD analysis and infrared spectroscopy.

It can be concluded that used intercalants were influenced not only the structures of the materials but also their mechanical properties.

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 Nanokompozity	8
1.1.1 Definice nanokompozitů	8
1.1.2 Struktura nanokompozitů	10
1.1.3 Příprava nanokompozitů	11
1.1.4 Míchání směsi	12
1.1.5 Vytlačování	12
1.2 Nanoplňiva	13
1.2.1 Typy nanoplňiv	13
1.2.2 Tvar nanočástic	13
1.3 Jílové minerály	14
1.3.1 Význam jílových minerálů	14
1.3.2 Složení jílových minerálů	14
1.3.3 Rozdělení jílových minerálů	14
1.3.4 Fylosilikáty	15
1.3.5 Vzájemná vazba mezi sítěmi fylosilikátů	16
1.4 Smektity	17
1.4.1 Dehydratace a rehydratace smektitů	17
1.4.2 Použití smektitů v praxi	17
1.4.3 Ložiska smektitů (bentonitů)	19
1.5 Montmorillonit	20
1.5.1 Nejpoužívanější jílový minerál	20
1.5.2 Struktura montmorillonitu	20
1.5.3 Modifikace jílových minerálů	21
1.6 Nanokompozitní polymerní systémy	24
1.6.1 Polyvinylchlorid	24
1.7 Přísady polyvinylchloridu	27
1.7.1 Změkčovadla PVC	27
1.7.2 Stabilizátory PVC	29

1.7.3 Pigmenty PVC	30
1.7.4 Plniva PVC	30
1.8 Negativa polyvinylchloridu	32
1.8.1 Negativní vlastnosti PVC	32
1.8.2 Likvidace PVC	32
1.8.3 Škodlivost změkčovadel – DEHP (di-2etytylhexylftalát).....	32
2 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1 Použité materiály a připravené polymerní směsi	35
3.1.1 Zdroj nanočástic	35
3.1.2 Použitá interkalační a kointerkalační činidla	35
3.1.3 Druhy připravených interkalátů a kointerkalátů.....	36
3.1.4 Polymerní matrice.....	37
3.1.5 Typy připravených systémů na bázi PVC/organofilizovaný jíl	37
3.2 Podmínky přípravy interkalačních a polymerních směsí	40
3.2.1 Míchání interkalátů a kointerkalátů	40
3.2.2 Příprava PVC směsí.....	40
3.2.3 Lisování.....	40
3.2.4 Vysekávání.....	40
3.3 Metody hodnocení výsledných materiálů	41
3.3.1 Rentgenografie	41
3.3.2 Infračervená spektroskopie	42
3.3.3 Tahová zkouška.....	44
3.3.4 Zkouška tvrdosti	47
3.3.5 Zkouška odrazové pružnosti.....	48
4 VÝSLEDKY A DISKUZE VÝSLEDKŮ	51
4.1 Vyhodnocení výsledků rentgenografie.....	51
4.2 Vyhodnocení výsledků infračervené spektroskopie	60
4.3 Vyhodnocení výsledků tahová zkouška	64
4.4 Vyhodnocení výsledků zkoušky tvrdosti Shore D	73
4.5 Vyhodnocení zkoušky odrazové pružnosti Schod	75
ZÁVĚR.....	77
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	79
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	81

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	83
SEZNAM TABULEK	85
SEZNAM PŘÍLOH.....	86

ÚVOD

Pojem „nanotechnologie“ začal být široce užíván od začátku devadesátých let. Zahrnuje širokou paletu vysoce propracovaných postupů pro získání speciálních materiálů s nadmolekulární strukturou vyskytujících se prakticky ve všech oblastech materiálového výzkumu. Pro oblast polymerní chemie nanotechnologie představuje zpracování a výrobu polymerních kompozitů obsahujících plnivo s nejméně jedním rozměrem v oblasti nanometrů (10^{-9} m). Rozsáhlejší výzkumné práce je možno vysledovat až v průběhu devadesátých let.

Oproti původnímu očekávání je množství průmyslově vyráběných nanokompozitních materiálů a jejich použití v praxi menší, protože s rozvojem výzkumu se také vyskytla řada předem neočekávaných a zatím také v mnoha případech ještě ne zcela vyřešených problémů. V řadě případů však jde o vývoj vysoce specializovaných materiálů určených pro exkluzivní použití např. v medicíně, elektronickém průmyslu či kosmonautice.

Středem intenzivního výzkumu jsou zvláště nanokompozitní materiály založené na vrstevnatých minerálech – jílech, z důvodu široké oblasti jejich uplatnění v komoditních polymerech (polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren). Všechny tyto kompozitní materiály nalézají široké uplatnění pro aplikace v obalovém průmyslu, stavebnictví, automobilovém průmyslu a zemědělství. V neposlední řadě významnou roli při postupném zavádění na trh hrají ekonomické parametry těchto materiálů dané širokou dostupností vrstevnatých jílov z přírodních zdrojů v uspokojující čistotě.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Nanokompozity

1.1.1 Definice nanokompozitů

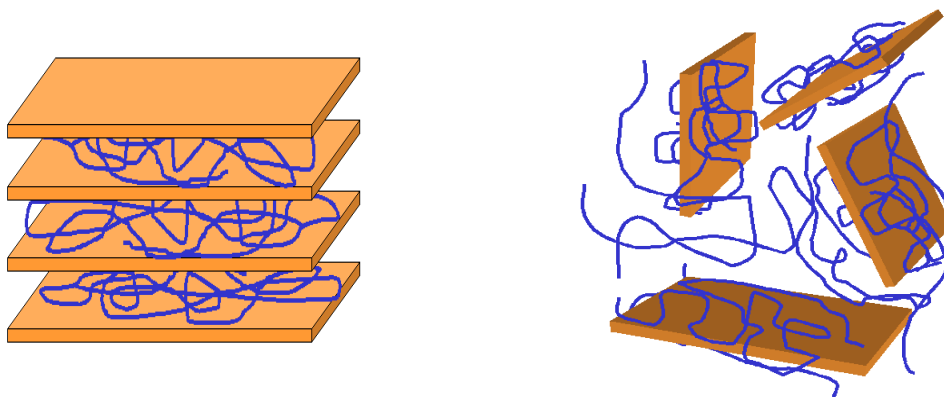
Nanokompozity (plnivo a jíl) jsou relativně novou skupinou materiálů, která se objevila v posledních desetiletích. Pro oblast polymerní chemie nanotechnologie představuje zpracování a výrobu polymerních kompozitů obsahujících plnivo s nejméně jedním rozměrem v oblasti nanometrů (10^{-9} m). Toto plnivo zastupují fibrilární, plošné nebo globulární útvary o tloušťce případně poloměru několika nanometrů. V současné době se nanokompozitní systémy začínají uplatňovat v praxi a zároveň stále probíhá jejich intenzivní výzkum.

Nanokompozity mohou být lehké a přitom si zachovat pevnost a tuhost. K tomu přistupuje vyšší houževnatost, tepelná odolnost, rozměrová stálost, odolnost proti oděru a nižší cena. Jsou to materiály, jejichž význam ve všech oblastech techniky neustále roste. (12)

Klasický kompozitní materiál je složený z více komponent, kde se vlastnosti jednotlivých složek navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Stejným způsobem jsou vytvářeny také nanokompozitní systémy. Jednou z možností složení polymerního nanokompozitu je kombinace polymeru s jílovým vrstevnatým minerálem.

Polymer-jílové vazby byly aktivně studovány koncem šedesátých a začátkem sedmdesátých let. V devadesátých letech 20. století se objevily výzkumy firmy Toyota, které odkryly možnost vybudovat nanostrukturu v polymeru a to pomocí organicky upraveného jílu. Jejich nový materiál založený na Polyamidu 6 a organofilním montmorillonitu prokázal prudké zlepšení mechanických vlastností, bariérových vlastností, tepelné odolnosti a to při nízkém obsahu jílu. (9)

Vrstevnaté minerály lze tedy modifikovat organickými látkami, které pronikají do mezivrstev. Hovoříme o tzv. interkalaci. Následuje vmezeření polymerního řetězce do zvětšeného prostoru v mezivrstev a stmelení polymerní matricí. Interkalace v některých případech může dosahovat tak vysokého stupně, že účinkem smykového namáhání dojde k exfoliaci jílu. Tento děj představuje rozpad jílových aglomerátů až na jednotlivé silikátové vrstvy. Výsledný nanokompozit je pak složen z jednotlivých úplně rozpadnutých silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici.



Obr. 1. Interkalovaný materiál (vlevo) a jeho exfoliace (vpravo) (29)

Pro případné masové aplikace se v průmyslových laboratořích výrazně vydělují tři směry:

- Ø polymery plněné uhlíkovými nanotrubičkami
- Ø nanokompozity na bázi nanostrukturních siloxanů
- Ø nanokompozity na bázi vrstevnatých minerálů (přírodní i syntetické formy).

1.1.2 Struktura nanokompozitů

Dělení nanokompozitů je závislé na podmínkách přípravy takového materiálu a na zvoleném interkalačním činidle.

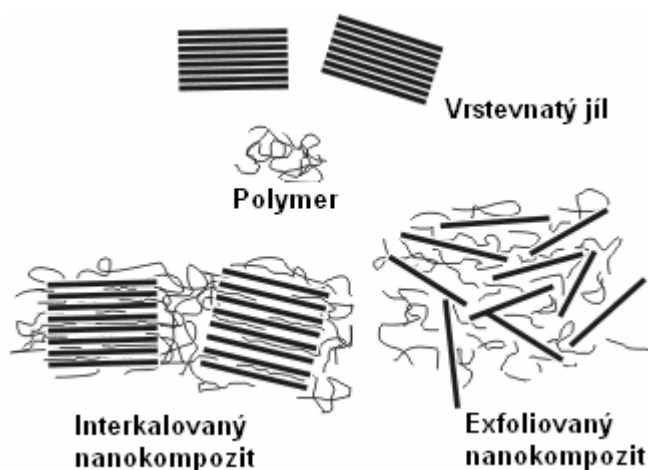
Polymer-jílové systémy mohou být podle výsledné struktury materiálu rozděleny do tří hlavních skupin:

- Ø konvenční kompozity
- Ø interkalované kompozity
- Ø exfoliované (rozvrstvené) nanokompozity.

V konvenčních kompozitech existují jílové částice ve svém původním stavu to znamená, že nedochází k proniknutí polymerní matrice do jílu. Částice jílu tedy působí jako mikroplnivo.

V případě interkalovaných kompozitů pronikají polymerní molekuly mezi vrstvy křemičitých agregátů, které se tímto oddalují, ale celkově zůstávají pohromadě. (Obr. 2.)

V rozvrstveném nanokompozitu (delaminated nanocomposite, exfoliated nanocomposite) jsou jednotlivé nanometrické vrstvy zcela odděleny a volně rozptýleny v polymerní matrici s určitou průměrnou vzdáleností, která závisí na stupni plnění. (Obr. 2.)



Obr. 2. Typy výsledných hybridních systémů polymer/jíl (27)

1.1.3 Příprava nanokompozitů

Existují tři způsoby přípravy nanokompozitů. Jednou z možných příprav nanokompozitů je zpracování v tavenině. Cílem procesu je rozlískování vrstevnaté struktury zrna nanoplňiva (exfoliace) a dokonalá disperze v polymerní matrici. Dosažení homogenní dispergace v polymerní matrici je poměrně obtížné. Zlepšení podmínek na mezifázovém rozhraní nanoplňivo-polymer je dosahováno modifikací povrchu anorganického nanoplňiva vhodnými povrchově aktivními organickými látkami. V homogenně dispergovaném nanokompozitu je mezifázová plocha je o řád až dva větší než u tradičních kompozitů. Můžeme říci, že „nanokompozit je víc vytvářen povrchem než objemem“. Tato skutečnost může vést k výrazným změnám v mechanických i fyzikálních vlastnostech nanokompozitů.

Další metoda přípravy nanokompozitů je in situ polymerace. Jedná se o metodu, která byla poprvé použita k přípravě polymer/jíl nanokompozitů založených na Polyamidu 6. Dnes je to běžný postup k výrobě termoset-jílových nanokompozitů. Tato technika je časově náročnější, odvíjí se to od polaritý monomerních molekul, ploše organického jílu a teplotě botnání. Takto jsou připravovány nanokompozity pryskyřice, nenasycené polyestery, polyuretany a polyethylentereftaláty. (26)

Třetí způsob přípravy nanokompozitů je polymerace v roztoku. K přípravě interkalovaných polymer/jíl nanokompozitů mohou být užívány polární rozpouštědla. Organický jíl je nejprve nabotnán v rozpouštědle. Pak je polymer rozpuštěný v rozpouštědle přidán k roztoku a je interkalován do mezivrstev jílu. Poslední krok je odstranění rozpouštědla vypařením, obvykle ve vakuu. Takto jsou připravovány nanokompozity vysokohustotního polyethylenu, polyamidu a nenasycených kapalných krystalických polymerech. Jedná se především o nanokompozity nečištěných jílu. Výhoda této metody je možnost vytvoření nanokompozitů na bázi polymerů s nízkou nebo žádnou polaritou. (26)

1.1.4 Míchání směsí

Směsi polymerů a přísad se připravují mícháním, tj. souhrn procesů používaných při přípravě směsí. Přirozeným požadavkem je, aby směs měla vyhovující homogenitu, která se posuzuje podle koncentrace příslušné složky ve vzorcích. Směs může obsahovat kteroukoliv kombinaci složek tuhých, kapalných i plyných.

Při posuzování homogenity směsi je důležitým pojmem mezní velikost částic. Mezní velikost může být molekulární (do 1nm), koloidní (1 - 1000 nm), mikroskopická (1 - 100 μm) a makroskopická (nad 100 μm). (15)

Samotné směřování může být samovolné nebo vynucené. O samovolném směřování lze hovořit tehdy, kdy velikost částic dosáhne molekulární velikosti. Vynucené směřování nastává účinkem vnějších sil.

1.1.5 Vytlačování

Vytlačování je běžný způsob tváření polymerních materiálů. Jedná se o proces tváření průtokem profilovým otvorem do volného prostoru. (15) Musí být dodrženy dvě podmínky, tj. roztavení polymeru a stlačení polymeru na potřebný tlak. Tento tlak může být vyvolán šnekem na vytlačovacím stroji, pístem na vytlačovacím plastometru, válcem pro vysokoviskozní polymery nebo diskem, u kterého je třeba tlakového spádu.

Vytlačovací stroje jsou využívány pro kontinuální výrobu výrobků. Mohou být jedno, dvou nebo vícešnekové. Obsahují všechna zařízení potřebná pro zpracování výchozího polymeru na konečný výrobek nebo polotovar. Tvoří je zásobovací zařízení, vlastní vytlačovací stroj, vytlačovací hlava, kalibrační zařízení, chladicí zařízení, odtokové a navíjecí zařízení, popř. zařízení dělicí.

Vytlačovací proces je charakterizován průběhem tlaku po délce šneku a tvoří ho příprava taveniny, vyvození tlaku šnekem a spotřeba tlaku ve vytlačovací hlavě, kde při jejím průtoku nastane vlastní tváření.

Vytlačování je charakterizováno třemi pásmy:

- Ø vstupní (materiál vstupuje do profilu šneku)
- Ø přechodové (šnekový kanál je zčásti zaplněn tuhým a zčásti roztaveným materiálem)
- Ø výstupní (celý profil je zaplněn taveninou)

1.2 Nanoplňiva

1.2.1 Typy nanoplňiv

Nanoplňiva mohou být:

- Ø třídimenzionální (in situ syntetické siloxany)
- Ø dvojdimenzionální – uhlíkové nanotrubičky
- Ø jednodimenzionální (synteticky připravené nebo z přírodních zdrojů získané aluminosilikátové destičky - nejintenzivněji je zkoumán montmorillonit). (13)

1.2.2 Tvar nanočástic

Tvar nanočástic použitých v nanokompozitech může být zhruba kulovitý, vláknitý nebo destičkový. Každý tvar bude mít za následek různé vlastnosti výsledného materiálu. Pro maximální vyztužení mohou být použity destičkové nebo vláknité částice. Ačkoli bylo uveřejněno mnoho výzkumných projektů týkajících se všech typů nanoplňiv, nejrozsáhlejší výzkum byl proveden s vrstevnatými křemičitany, poskytující destičkové vyztužení. Právě tato skupina je ve středu zájmu, protože technologie a vhodná plňiva jsou dostupná a aplikace jsou snadno identifikovatelné.

Jednou ze zkoumaných tříd jednodimenzionálních plošných nanoplňiv jsou jílové minerály a to především přírodní jílové materiály ze skupiny smektitů. Speciálně se jedná o anizotropní vrstevnaté křemičitany typu montmorillonit, který je možno modifikovat výměnou kationtů v mezivrsteví jílu organickými amonnými solemi, přičemž vznikne organofilní jíl. (9)

1.3 Jílové minerály

1.3.1 Význam jílových minerálů

Důvodem současného zájmu o jílové minerály je jejich pozoruhodná schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty. Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes uplatňují i v gumárenství, výrobě plastů, papírenství, kosmetice a farmacii. Mezi nejnovější trendy patří katalyzátory a nové konstrukční materiály. Zabudování molekul do vrstvenaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat a upravovat dle potřeby. Jedna z podstatných vlastností je i jejich poměrně nízká cena.

1.3.2 Složení jílových minerálů

Součástí jílu jsou především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstvenou strukturou, ale kromě nich mohou obsahovat i jiné minerály (krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, oxidy a hydroxidy železa a hliníku). Tyto minerály mohou ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdost po vypálení, které představují základní charakteristiky jílu.

1.3.3 Rozdělení jílových minerálů

Podle nomenklaturní komise lze minerály přítomné v jílech rozdělit na:

1. jílové minerály

- tady jsou zahrnuty všechny fylosilikáty a také minerály skupiny alofánu, některé oxidy a hydroxidy, které ovlivňují plasticitu jílu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení

2. doprovodné materiály

- jsou to minerály, které mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály.

Z prvního bodu tedy vyplývá, že mezi jílové minerály mohou být řazeny i jiné minerály, než-li jsou fylosilikáty. V této otázce došlo v poslední době k posunu a to tím, že mezi fylosilikáty byly zařazeny nejen tzv. planární fylosilikáty, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, ale také tzv. neplanární fylosilikáty, v jejichž strukturách dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, nebo k ohnutí, či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí.

1.3.4 Fylosilikáty

Představují vrstevnaté jíly a jejich typickými zástupci jsou např. slídy, kaolinity, smektity (např. montmorillonit). Jak bylo zmíněno výše, dělí se do dvou velkých skupin a to na planární (mstek, montmorillonit) a neplanární (např. polygorskit).

Mezi základní koordinační polyedry, z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů patří tetraedry $[TO_4]$ a oktaedry $[MA_6]$. Jako T jsou označeny centrální kationy tetraedrů a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Centrální kationy oktaedrů jsou označeny jako M a mohou jimi být například Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Označení aniontů A je zde používáno především proto, že ve fylosilikátech vystupují jako některé aniony oktaedrů nejen O, ale také OH či F. Tyto základní polyedry jsou spojeny v síť. (9)

Tetraedrická síť představuje dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů, v idealizovaném případě mají hexagonální symetrii.

Oktaedrická síť je druhým základním stavebním prvkem struktury minerálů a je tvořena sítí oktaedrů, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran.

Oktaedrická a tetraedrická síť spolu s dalšími chemickými vazbami vytváří základní strukturní jednotky o tloušťce asi 0,7 až 1,4 nm. Pomocí vazeb jsou základní strukturní jednotky drženy v pravidelném vrstevnatém uspořádání s periodou typickou pro daný materiál. Tato pravidelnost však není nekonečná, dochází ke vzniku tzv. taktoidů, které vytváří porézní strukturu zrn. (9)

1.3.5 Vzájemná vazba mezi sítěmi fylosilikátů

Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátů může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě.

1. spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí:

- Ø přímo pomocí slabých van der Walsových sil
- Ø za spoluúčasti kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a vzniklé vazby mají iontový charakter
- Ø za spoluúčasti kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou podstatně slabší, neboť řídicím faktorem je interakce mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb.

2. spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátů a díky jemu může docházet ke vzniku dvou typů strukturních jednotek označovaných jako vrstvy:

- Ø vrstvy 1:1 vznikají, má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě
- Ø vrstvy 2:1 vznikají v případě, že oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě mají společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou.

Sítě mohou být kladeny na sebe a to ve směru kolmém na tyto sítě. Je nutno podotknout, že sítě mohou být jedna oproti druhé různě orientované. Vrstvením stejných typů sítí můžeme vybudovat různé struktury (periodické či neperiodické ve směru jejich kladu). (9)

1.4 Smektity

Mezi významnou skupinu planárních fylosikátů řadíme smektity. Smektické jíly byly formovány zvětráváním horninového materiálu, obvykle vulkanického popela. (9)

Kromě minerálu montmorillonitu obsahují bentonity v různém množství další minerály, jako např. illit, kaolinit, křemen, diatomit, vápenec a organické zbytky. Právě kvalita montmorillonitu přítomného v bentonitu však do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnosti. Tyto vlastnosti souvisí s mineralogickým a chemickým složením jílu. Nejčastěji se vyskytuje jeho Ca-forma, či Mg-forma, méně častá je Na-forma. Převládající vyměnitelný kationt v mezivrstvě má (stejně jako u montmorillonitu či beidelitu) významný vliv na vlastnosti bentonitu. Ve vodním prostředí bentonity také různou měrou expandují vlivem mezivrstevní absorpce vody.

1.4.1 Dehydratace a rehydratace smektitů

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

1.4.2 Použití smektitů v praxi

Minerály řazené do skupiny smektitů patří bezesporu mezi technologicky velmi významné jílové minerály. Mezi nejrozšířenější a nejčastěji využívané minerály patří především smektity náležející řadě montmorillonit – beidelit. Ostatní minerály smektitové skupiny mají spíše omezené použití, nebo patří mezi původní minerály.

Chemický průmysl

- Ø montmorillonit je používán jednak jako nosič katalyzátorů, jednak jako samotný katalyzátor, většinou pro organické syntézy a v petrochemii.

Potravinářský průmysl

- Ø montmorillonity se používají k rafinaci, odbarvování, čištění a stabilizaci rostlinných a živočišných olejů a tuků, k čerání a filtraci vín, ovocných šťáv, k čištění cukerných šťáv a sirupů, ke stabilizaci piva.

Obalová technika a vysoušení

- Ø zde se využívá schopnosti bentonitu pohlcovat vodní páru z ovzduší, čímž jsou různé výrobky chráněny před korozi i při delším transportu nebo skladování.

Odpadové hospodářství

- Ø kromě čištění odpadních plynů jsou bentonity používány s velkým úspěchem také při čištění odpadních vod, kalů a v neposlední řadě také pro likvidaci radioaktivních odpadů.

Zemědělství

- Ø v této oblasti se bentonity používají především na zúrodnění písčitých půd, při výrobě granulovaných krmných směsí (především pro hovězí dobytek) a při kompostování.

Slévárnictví

- Ø podíl spotřeby bentonitů ve slévárnictví je značný v průmyslově vyspělých zemích a pohybuje se kolem 30 % z celkového těženého množství. Využívají se jako základní pojivo do syntetických bentonitových směsí na formy, korekční přísada hlinitých formovacích směsí.

Stavebnictví

- Ø využití bentonitových suspenzí jako injektáže, utěsnění objektů při vnitřním průsaku vody, budování podzemních stěn pomocí bentonitových suspenzí, využití bentonitových past pro těsnící účely apod.

Keramický průmysl

- Ø v keramickém průmyslu se bentonity používají jako přísada ke zvyšování plastičnosti a pevnosti za syrova u keramických výrobků.

Farmaceutický a kosmetický průmysl

- Ø bentonity jako lékotvorné látky a jako pomocné látky při výrobě léčiv.

Výroba plastů a gumy

- Ø bentonit se v omezené míře používají jako plnivo do polyuretanů, dále do polyamidových, polypropylenových a polyesterových vláken pro výrobu textilií a do močovino-formaldehydových pryskyřic.

1.4.3 Ložiska smektitů (bentonitů)

Z hlediska technologického využití i přírodního výskytu patří mezi nejvýznamnější minerály skupiny smektitů bezesporu montmorillonit a ty minerály, které patří do řady montmorillonit-beidelit.

V České a Slovenské Republice

- Ø ložiska bentonitu v ČR jsou v Českém středohoří a Doupovských horách. V Českém středohoří je produktivní oblast s ložisky již v části vytěženými (ložisko u Brňan, na Černém vrchu a u Střimic)
- Ø ve SR se ložiska bentonitu nacházejí ve Východoslovenské pánvi u Fintic u Prešova, u Nížného Hrabovce – Poši a u Káznic.

V Evropě

- Ø mezi ložiska v Evropě mají největší význam ložiska bentonitu na ostrově Milos v Egejském moři (Řecko). Většina italských ložisek leží na Sardinii. V Německu se těží montmorillonit u Moosburgu, Mainburgu a Landshutu v Bavorsku. Ve Francii těží jediné malé ložisko u La Buisson v Dordogni.

V Americe

- Ø na prvním místě ve světové těžbě bentonitu je USA, kde ložiska této suroviny vystupují především ve svrchnokřídových a terciérních vrstvách. Vysoce bobtnavé bentonity se těží ve Wayomingu a Montaně, v Mississippi, Texasu, Kalifornii, Coloradu a na Floridě. (9)

1.5 Montmorillonit (MMT)

1.5.1 Nejpoužívanější jílový minerál

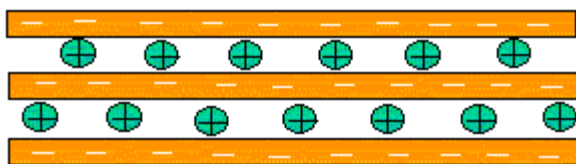
Nejvíce používaným vrstevnatým jílovým minerálem v současné době je montmorillonit. Jako nanoplnivo slouží jeho základní morfologický element, aluminosilikátové destičky o tloušťce 1 nm a průměrném podélném rozměru 0,5 až 1 μm . Relativně malé množství takových jílových částic (většinou 2 – 6 %), za předpokladu jejich rovnoměrné dispergace v polymerní matrici, může vést k významnému zlepšení vlastností takového materiálu, které buď vůbec není možno získat při použití tradičních plniv nebo jen při mnohem vyšším obsahu plnění.

Tento výsledek je teoreticky možno vysvětlit enormně velkou mezifázovou plochou polymer/plnivo, která pro MMT může v ideálním případě dosáhnout až 750 m^2/g . Důležitým faktorem je také destičkovitý tvar MMT plniva s aspektálním poměrem 500 – 1000. Tyto hodnoty MMT určují cílové vlastnosti - např. modul pružnosti, bariérové vlastnosti pro plyny, rozměrová stabilita, tepelná odolnost, odolnost hoření aj. (9)

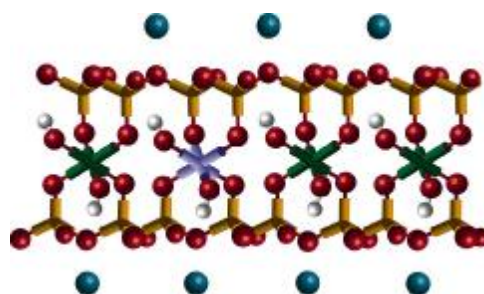
1.5.2 Struktura montmorillonitu

Montmorillonit byl objeven v roce 1847 ve Francii, je pojmenován podle francouzského města Montmorillonu, kde byl nalezen. Naleziště jsou také v západních Čechách a na Slovensku.

Modelová struktura MMT navržená Hoffmanem, Endellem a Wilmem je tvořena ze dvou vzájemně se pronikajících křemičitých tetraedrických sítí (čtyřstěnů) a oktaedrických sítí (osmistěnů) hydroxidu hliníku nebo křemíku. Tetraedrické pozice nevykazují žádnou nebo jen velmi malou míru substituce Al za Si. Náboj vrstvy 2:1 je tak vyvolán především oktaedrickou substitucí.



Obr. 3. Uspořádání montmorillonitu (29)



Obr. 4. Struktura MMT (28)

1.5.3 Modifikace jílových minerálů

Povrchová úprava jílu byla prováděna v průmyslu již v letech 1950, kdy tyto materiály byly aplikovány v oblasti výroby barev, mazivech a kosmetice.

Přírodní formy smektitů mají obvykle mezivrstev obsazeno společně kationty různého typu a typ převažujícího mezivrstevního kationtu výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitů. Například převahu Na ovlivňuje jeho reologické vlastnosti (viskozitu, tixotropii). Proto je v řadě aplikací výhodné, aby byly mezivrstevní pozice obsazeny jen jedním typem kationtu. To lze zajistit například vícenásobným syčením příslušným kationtem. Další uváděnou možností modifikace je již zmiňovaná interkalace. (9)

Interkalace představuje cestu k vývoji nových materiálů s předem danými vlastnostmi. Jedná se o interkalaci neboli vmezeření, vsunutí vhodné sloučeniny do mezivrstevního prostoru vrstevnatých silikátů. Tím dojde ke zvětšení vzdálenosti mezi vrstvami a také ke zvýšení afinity k polymeru. Při interkalaci může docházet k delaminaci, kdy částice nejsou zcela rozpadnuty a nebo k exfoliaci, kdy se všechny částice zcela rozpadnou až na elementární vrstvy.

Často popisovanou metodou modifikace MMT je tzv. organofilizace. Jedná se o vmezeření organické látky mezi jednotlivé vrstvy MMT. V současné době se nejvíce používají dva postupy interkalace:

1. Ion-výměnná reakce

Tato technika využívá schopnosti MMT sorbovat určité kationty a udržet je v tomto stavu. Kationy mohou být vyměňovány působením jiných kationtů ve vodném roztoku. Po této úpravě je výsledný produkt vymýván, aby se odstranila vzniklá sůl. Důležitý hodnotící ukazatel je kation-výměnná kapacita, která udává maximální množství iontů, které mohou být vyměněny. Kation-výměnná kapacita se měří v neutrálním roztoku o $\text{pH} = 7$ a udává se v miliekvivalentech na gram (meq/g) nebo na 100 gramů (meq/100 g) jílu. Pro MMT se udává v rozsahu od 80 do 150 meq/100g. Měření je většinou prováděno nasycením montmorillonitu NH_4^+ nebo Ba^{2+} ionty a stanovením jejich množství konduktometrickou titrací.

MMT má hydrofilní charakter, za použití organofilizačního činidla se změní na organofilní. To umožní snadnější mísitelnost MMT s polymerem. Často používané činidla jsou aminokyseliny či alkyl-amoniové soli.

Aminokyseliny jsou molekuly obsahující aminoskupinu $-\text{NH}_2$ a karboxyl $-\text{COOH}$. V mírně kyselém prostředí se proton z karboxylu přesouvá na aminovou skupinu nebo při vyšší kyselosti se aminová skupina protonizuje za vzniku amóniového iontu. Pak je možná iontová výměna mezi kationtem obsahujícím $-\text{NH}_4^+$ a kationty jílu (většinou Na^+). MMT s dlouhým řetězcem alkyl-amóniových iontů může být dispergován v polárních organických kapalinách a vytvářet gelové struktury s velmi vysokým obsahem kapaliny. Alkyl-amóniové iony jsou velmi výhodné z hlediska jejich snadné interkalace mezi vrstvy.

(9)

Délka alkylového řetězce může velmi ovlivnit vlastnosti výsledného nanokompozitu. Bylo zjištěno, že řetězce tvořené více než 8 uhlíkatými atomy zlepšovaly delaminaci. U kratších alkylových řetězců docházelo k tvorbě vkládaných nanokompozitů. Kationtová výměna je závislá na hustotě náboje vrstvy jílu. V mezivrství jílu mohou vznikat monovrstvy, dvojité vrstvy, pseudotrimolekulární vrstvy a parafinový typ monovrstev. Na základě této struktury se volí další vhodné modifikační činidla a komponentační proces.

(9)

2. Ion-dipólová metoda

Druhá metoda je dobře srovnatelná, co se týče výsledku modifikace, s ostatními povrchovými úpravami jílu. Jejím principem je využití vzájemného působení interakce dipólů organických sloučenin a mezivrstevního kationtu. Při této metodě odpadá vymývání vedlejšího produktu. Nanokompozity vyrobené s použitím ion-dipólové metody vykázaly podstatné zlepšení modulu a také bariérových vlastností.

Čistota jílu je kritickým faktorem pro použití nanokompozitu v průmyslové oblasti. Firma Nanocor, která se zabývá problematikou ion-dipólové metody, momentálně produkuje komerčně dostupný polymer s jílovou čistotou lepší než 98 %. Při obsahu nečistot nad 2,5 % jsou patrné ve struktuře nanokompozitu trhliny a rozpraskání, což negativně ovlivňuje elongaci. (9)

1.6 Nanokompozitní polymerní systémy

Pro přípravu nanokompozitů jsou vhodné jak termosety tak termoplasty. U termosetů jsou testovány epoxidové pryskyřice a nenasycené polyestery. Jedním z důvodů intenzivního studia epoxidových nanokompozitů je fakt, že reagující složky systému mají vhodnou polaritu a mohou pronikat mezi vrstvy jílu a tak vytvářet při polymeraci delaminované nanokompozity. Intenzivní výzkum probíhá i na poli polyurethanů. (20, 21)

Z termoplastů byly testovány komoditní termoplasty (např. polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid), (22, 23) konstrukční polymery (ABS, polyamid, polyimid, polybutylentereftalát, polykarbonát). (24, 25) U nanokompozitů na bázi polárních polymerů bylo již dosaženo dobrých výsledků. Nanokompozity na bázi nepolárních polymerů - polypropylen a polyethylen představují větší problém a to díky jejich nepolární struktuře. Jistých výsledků bylo dosaženo s maleinizovanými typy těchto materiálů.

1.6.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Ø Definice PVC

Polymer vznikající polymerací vinylchloridu. Polymer zpracovaný ve směsích bez změkčovadel se označuje jako „neměkčený“ (tvrdý) polyvinylchlorid, polymer zpracovaný ve směsích obsahující změkčovadla jako „měkčený“ polyvinylchlorid.

Ø Charakteristika PVC

PVC je jedním z nejdůležitějších termoplastů. (2) Má řadu výhodných vlastností a relativně nízkou cenu. PVC patří mezi polymery s širokým použitím. Používá se například k opláštění kabelů, pro výrobu potrubí, okenních rámců.

Monomerní vinylchlorid je plyn o b.v. – 13,9 °C. Vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek (obvykle radikálovým mechanismem). V průmyslu se využívá radikálového mechanismu a technik suspenzní, emulzní a blokové polymerace. (3) Prakticky je nejběžnější technika suspenzní polymerace.

PVC je bílý prášek termoplastického charakteru. Při technické polymeraci vznikají ataktické produkty, které sestávají ze staticky rozptýlených krátkých syndiotaktických a izotaktických sekvencí. Stupeň krystalinity je proto nízký (3 – 10 %). Lineární řetězce jsou slabě rozvětvené

Ø Výroba PVC

Při suspenzním způsobu polymerace se vinylchlorid polymeruje ve vodě za použití ochranného koloidu – stabilizátoru suspenze. Jako iniciátorů se používá organických peroxidů. Přidávají se také regulátory pH, regulátory polymeračního stupně aj. Množství pomocných látek je při suspenzní polymeraci menší než při emulzním způsobu, což je zčásti příčinou lepší tepelné stability i lepších mechanických vlastností suspenzního PVC. Polymeruje se v autoklávech stejného provedení jako při emulzní polymeraci. Používá se turbínových nebo vrtulových míchadel. Doba polymerace silně závisí na teplotě a volbě iniciátoru. Po skončení polymerace se suspenze PVC odstředí a zároveň promývá, pak se vysuší ve vakuových sušárnách. (7)

Při emulzním postupu se do polymeračního autoklávu napustí nejprve 60 – 65 % vody, pak 2 – 3 % emulgátoru a 0,05 – 0,2 % persíranu draselného jako iniciátoru polymerace. Potom se napustí 35 – 40 % vinylchloridu. Poté se přidávají také urychlovače a aktivátory, které zkracují polymerační dobu, i amoniak, který stabilizuje emulzi. Nejprve se emulguje monomer rozmícháním míchadlem. Vyčerpání monomeru a konec reakce indikuje pokles tlaku v autoklávu. Polymerační doba se pohybuje v širokém rozmezí podle použitého katalyzačního systému. Konečná suspenze PVC se zbavuje vody vysušením, většinou fluidním způsobem ve věžích. Suchý bílý prášek polymeru se usazuje vespodu věže. Musí se ještě mlít, aby byl schopný dalšího zpracování.

Ø Neměkčený PVC

Tvrdé PVC má obsah změkčovadla od 0 do 12 %. K sypkému zrnitému prášku PVC se přidávají stabilizátory, maziva, barviva a další látky a vše se smísí v práškovém mísiči nebo přímo ve směšovacím extrudéru, ze kterého se homogenizované materiály vytlačují při teplotách 150 až 200 °C a granulují se. Tvrdé PVC slouží pro výrobu trubek, armatur

na vodu, ventilů, kohoutů, profilů ve stavebnictví a v nábytkářství, desek, folií a jiných předmětů.

Neměkčený PVC má vlastnosti, jejichž kombinace není obecně dosažitelné u jiných plastů:

- Ø vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým chemikáliím
- Ø nízkou permeabilitu vodní páry, kyslíku a mnohých těkavých organických sloučenin
- Ø vysokou tvrdost, odolnost proti oděru a mechanickou pevnost
- Ø dobré elektroizolační vlastnosti
- Ø vysoký lesk a čírost
- Ø samozhášivost danou obsahem chloru

Tvrdé PVC slouží pro výrobu trubek, armatur na vodu, ventilů, kohoutů, profilů ve stavebnictví a v nábytkářství, desek, folií a jiných předmětů.

Ø *Měkčený PVC*

Tento typ se připravuje ze směsí, které obsahují polyvinylchlorid, změkčovadla, stabilizátory, plniva, pigmenty a další látky. Zpracovává se na polotuhé až měkké výrobky. Typický rozsah přídatku změkčovadel je 30 až 70 hmotnostních dílů změkčovadla na 100 dílů PVC. Změkčovadlo zlepšuje zpracovatelnost. Směs se zahřívá na teplotu 160 až 180 °C, kdy dochází k želatinaci. Želatinace převádí směs polymeru, změkčovadla a dalších látek za působení tepla do zdánlivě homogenního stavu. Měkčené PVC se používá na výrobu folií, desek, izolací elektrických vodičů, podlahovin, tapet a různých drobných dalších předmětů. Měkčené fólie se dobře svařují vysokofrekvenčně nebo se lepí lepidly na bázi chlorovaného PVC. (3)

Ø *Suroviny používané při zpracování PVC*

Protože PVC se řadí mezi problematické polymery, co se týče jeho zpracování (při teplotách nad 100 °C se PVC rozkládá za uvolňování HCl, špatné tokové vlastnosti), je nutné při zpracování používat tzv. pomocné látky. Mezi tyto látky patří změkčovadla,

stabilizátory, plniva, pigmenty, popř. i nadouvadla. (1) Tyto přísady ovlivňují rovněž fyzikálně-chemické vlastnosti výsledné směsi.

Přítomnost těchto látek přímo ovlivňuje přípravu i technologii zpracování. Velmi důležitou součástí směsí PVC jsou „mimo změkčovadel“ také stabilizátory. Ty zabraňují destrukci polymeru během tepelného namáhání. Další zmiňované přísady jsou plniva a pigmenty. Plniva jsou složky, jejichž přítomnost upravuje některé fyzikálně mechanické vlastnosti za předpokladu, že ekonomické výhody skladby receptury respektují technické požadavky daného výrobku. Pigmenty slouží k vybarvování PVC. (1,2,3)

1.7 Příspěvky pro PVC

1.7.1 Změkčovadla PVC

Přítomnosti změkčovadla, které je možno přimísit do PVC v různých poměrech, ovlivňuje vlastnosti výrobku a rovněž zpracovatelnost.

Na změkčovadla se kladou tyto požadavky: (1,3)

- Ø snášlivost s polymerem a jinými změkčovadly
- Ø netěkavost
- Ø nehořlavost
- Ø tepelná stabilita
- Ø světelná stabilita
- Ø vysoký měkčící účinek v širokém rozmezí teplot (i za nízkých teplot)
- Ø odolnost k migraci
- Ø odolnost k extrakci vodou a jinými kapalinami
- Ø fyziologická nezávadnost
- Ø dobré elektrické vlastnosti
- Ø estetická nezávadnost (zápach, barva)

Žádné změkčovadlo nemůže tyto požadavky beze zbytku splnit. Často jsou využívány směsi změkčovadel, které se ideálními požadavky více či méně přibližují.

Obvykle lze změkčovadla rozdělovat podle tří hledisek na:

- a) primární, sekundární a extendry (nastavovadla)
- b) jednoduchá a polymerní
- c) netečná a reaktivní

ad a) Primární, sekundární změkčovadla a extendry

primární (tzv. želatinující)

- Ø jsou aktivními rozpouštědly PVC, při teplotě kolem 25 °C vlivem difúze změkčovadla polymer botná, při vyšších teplotách nastává rozpouštění, primární změkčovadla jsou velmi dobře snášitelná s PVC do koncentrace až 150 hm. d. PVC, mají silný solvatační účinek a způsobují větší viskozitu pasty PVC. Do této skupiny patří: estery kyseliny ftalové, estery alifatických dikarboxylových kyselin, estery kyseliny fosforečné. (1,2)

sekundární

- Ø jsou jen částečnými rozpouštědly polymerů PVC a tvoří s PVC dvoufázový systém, v něm existuje vedle sebe fáze nepatrně změkčeného PVC a fáze bohatá na změkčovadlo, sekundární změkčovadla nejsou tak dobře snášitelná s PVC, mají také menší solvatační účinek, v kombinaci s primárními změkčovadly snižují viskozitu a zlepšují stálost při skladování. Do této skupiny patří: estery kyseliny olejové a ricinolejové, epoxidové sloučeniny, chlorované parafiny. (3)

extendry

- Ø nerozpouští polymer vůbec, mohou se uplatnit pouze v kombinaci s primárními změkčovadly. (1)

ad b) Jednoduchá a polymerní změkčovadla

Rozdělení se používá pouze v praxi, u jednoduchých změkčovadel známe přesné složení, chemické a fyzikální vlastnosti, u polymerních změkčovadel se většinou z obchodních důvodů tají přesné složení, polymerní změkčovadla vznikají polymerací či polykondenzací, liší se délkou řetězce. (1)

ad c) Netečná a reaktivní změkčovadla

U netečných změkčovadel nenastává během zpracování chemická změna. Reaktivní změkčovadla jsou taková, která reagují během zpracování nebo po něm a tím zvyšují molekulovou hmotnost. (1)

Přítomnost změkčovadel v PVC ovlivňuje mnoho vlastností:

- Ø snižuje teplotu měknutí
- Ø snižuje křehkost a pevnost v tahu
- Ø zlepšuje zpracovatelnost
- Ø ovlivňuje chemickou odolnost
- Ø snižuje teplotu skelného přechodu
- Ø zvětšuje průtažnost a odolnosti pro mrazu
- Ø zvětšuje vzdálenost mezi jednotlivými polymerními řetězci a umožňuje tak jejich dostatečnou pohyblivost. (4)

1.7.2 Stabilizátory PVC

PVC velmi snadno podléhá destrukčnímu účinku tepla a světla, vlivy teploty působí hlavně při zpracování, kdežto světlo má vliv na životnost výrobků vystavených slunečnímu světlu. Proto se destrukčním účinkům zabraňuje stabilizací polymeru. Rozhodujícími faktory pro zvolení vhodného stabilizátoru jsou nejen požadované vlastnosti, ale i dostupnosti a hlavně cena. (1,3,4)

Z hlavních požadavků na stabilizátory PVC se uvádí tyto:

- Ø nesmí mít nepříznivý vliv na fyzikální vlastnosti směsí
- Ø nesmí se vodou vyluhovat a musí být poměrně stálý vůči extrakci olejem a tuky
- Ø nesmí vykvétat ani se vypocovat
- Ø používá-li se PVC v potravinářském průmyslu nesmí být stabilizátor jedovatý a nesmí zapáchat. (1)

Pro speciální použití se vyžaduje: transparentnost, nízká těkavost, barevnost, dobré elektrické vlastnosti atd. Stabilizátory se přidávají pouze do určitého optima, jelikož při větším obsahu se vypocují na povrch výrobku. (1)

1.7.3 Pigmenty PVC

Předností PVC je možnost různého vybarvování. Pro dosažení požadovaného odstínu je třeba zvolit správný odstín pigmentu a jeho množství.

Při zpracování PVC by pigmenty měly mít tyto vlastnosti:

- Ø dobrou tepelnou stabilitu (zaručuje stálost i po delším působení tepla)
- Ø světelnou stálost (barevný odstín má zůstat beze změny)
- Ø nerozpustnost ve vodě, ve změkčovadlech a rozpouštědlech
- Ø dokonalou schopnost dispergace v systému s PVC umožňující homogenní vybarvení
- Ø nereagovat s PVC ani s ostatními přísadami. (1)

Pigmenty pro PVC jsou anorganické nebo organické látky. Z anorganických to jsou např. titanová běloba, kysličník železitý, litopon aj.. Anorganické pigmenty se vyznačují dobrou odolností vůči vyšším teplotám a světlu. Mají ale horší barvicí vlastnosti než organické pigmenty. Organické pigmenty se vyznačují výrazným barevným odstínem. Jsou to převážně barevné laky vysrážené na nosičích – hydroxidech některých kovů (hořčíku, hliníku, mědi apod.). Jsou málo tepelně stálé. (1,3,4)

1.7.4 Plniva pro PVC

PVC patří mezi jednoho z největších spotřebitelů plniv. Plnivem označujeme tuhý částicový či vláknitý materiál, chemicky inertní, který je užit v polymerních směsích pro snížení ceny či modifikaci vlastností. Plnivo například upravuje tuhost či zlepšuje izolační vlastnosti výrobků či jejich životnost. Ve směsích PVC se plniva využívají hojně, jelikož výrazně snižují cenu. V této souvislosti pak hovoříme o nastavovadlech. Zpracování PVC s plnivem je tedy velmi důležité, neboť zohledňuje ekonomičnost výroby a správné využití a konečnou úpravu výrobku. Plnivo by v ideálním případě mělo zlepšovat vlastnosti PVC, snižovat jeho cenu a nepůsobit potíže při zpracování směsi.

Plnivo musí splňovat tyto požadavky:

- Ø částice mají mít minimální distribuci částic
- Ø musí dobře dispergovat s minimální absorpcí změkčovadla
- Ø nesmí se vyluhovat vodou ani jinými rozpouštědly
- Ø usnadnit zpracování a nezpůsobovat opotřebení zařízení. (1,2)

Podle chemického složení rozeznáváme plniva anorganická a organická. K anorganickým plnivům patří kaolín, mletý vápenec, rozemletý křemen, plavená křída, síran barnatý aj. Z organických plniv se nejvíce využívá bavlněných vláken, textilní stříže, dřevěného prachu aj. Velmi často se využívá minerálních plniv.

Mezi minerální plniva řadíme:

- křemičitany a oxid hořečnatý
- sírany kovů alkalických zemin
- uhličitan vápenatý. (3)

1.8 Negativa PVC

1.8.1 Negativní vlastnosti PVC

PVC je problematická látka jak pro zdraví člověka, tak pro životní prostředí. Během výroby, spotřeby i likvidace PVC vznikají nebezpečné toxické látky, jako např. dioxiny.

1.8.2 Likvidace PVC

Při spalování PVC se uvolňují do okolí štiplavý dým a nebezpečné výpary. Tvoří se celá řada velmi toxických látek: dioxiny a furany, hexachlorbenzen (HCB), polychlorované bifenylly (PCB) a těžké kovy. Tyto látky tedy vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty spalování, které jsou karcinogenní a narušují funkci endokrinního systému. Jsou jedovaté v koncentracích pouhých 0,006 pikogramů na kilogram tělesné hmotnosti. (10)

Jako dioxiny je souhrnně označováno 210 chemických látek ze dvou skupin (dioxiny - PCDDs a furany - PCDFs). Dioxiny se nikdy cíleně nevyráběly, ani neměly technické využití, vznikaly vždy jako vedlejší produkt. Jejich charakterickou vlastností je kromě vysoké toxicity v malých dávkách také to, že se nerozpouštějí ve vodě, ale v tucích. Zatěžují potravní řetězec - člověk jich získává 95 – 99 % právě z potravy (zbytek ze vzduchu). Díky své chemické stabilitě setrvávají dlouho v prostředí a putují proto i tisíce kilometrů od zdrojů svého původu. (10)

1.8.3 Škodlivost změkčovadel - DEHP(di-2-ethylhexylftalát)

Ftaláty neboli estery kyseliny ftalové představují poměrně širokou skupinu chemických látek. Nejpoužívanějším ftalátem ve zdravotnických prostředcích je DEHP.

Toto změkčovadlo je při určování nebezpečných vlastností PVC nejdiskutovanější v otázce negativních účinků na zdraví lidí. Na pokusech u zvířat se zjišťovala škodlivost DEHP z hlediska toxicity a karcinogenity. Řada studií prokázala poruchy organismu u všech zkoumaných jedinců.

Ftaláty se hlavně používají jako změkčovadla do plastů (především PVC), jako přísady do kosmetiky, ale také v insekticidech či jako adhesiva. V PVC nejsou ftaláty pevně vázány, a proto se uvolňují do prostředí, kde se šíří hlavně vzduchem a pak mohou různými cestami kontaminovat potravní řetězce. Jde o látky silně lipofilní. Člověk ftaláty do svého těla dostává prostřednictvím dýcháním znečištěného ovzduší, a to jak ústy, tak kožní resorpcí, anebo z potravin. Ftaláty se ale uvolňují například i z PVC podlahové krytiny - v místnosti s PVC krytinou na podlaze může člověk být exponován 14 - 86 mg/kg hmotnosti/den. (10)

Účinky na zdraví osob vyvolané expozicí ftalátům se u jednotlivých konkrétních sloučenin liší a závisí na načasování a velikosti dávky. Mladé, vyvíjející se organismy jsou vůči expozici citlivější než organismy dospělé. Mimořádně citlivé jsou z tohoto hlediska zejména mužské pohlavní orgány ve fázi vývoje, i když důležité jsou např. též účinky ftalátů na játra, ledviny, plíce a na srážlivost krve. (10)

2 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je:

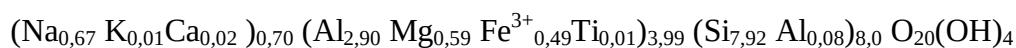
- Ø příprava interkalátů prostých aminů
- Ø ověření možnosti jejich použití polymer/jíl v nanokompozitních systémech
- Ø zhodnocení fyzikálních vlastností takto připravených polymerních směsí

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a připravené polymerní směsi

3.1.1. Zdroj nanočástic

Jako výchozí zdroj nanočástic byl vybrán přírodní typ jílu v jeho sodné formě, Cloisite Na⁺, od firmy Southern Clay Products, USA. Jeho krystalochemický vzorec vyplývající z chemické analýzy, je následující:



Tab.I. Nanoplňiva

Typ nanoplňiva	Charakteristika	Mezivrstevní vzdálenost (nm)	Dodavatel
Cloisite Na ⁺	přírodní montmorillonit	1,2	Southern Clay Products, Inc., USA

3.1.2. Použitá interkalační a kointerkalační činidla

- Ø dioktylfthalát (DOP) - DEZA a.s. Valašské Meziříčí
- Ø oktadecylamin (ODA)
- Ø ethylenglykol (EG)
- Ø ethylenglykol – diacetát (EGD)
- Ø diethylenglykol (DEG)
- Ø chlorid zinečnatý (ZnCl₂)
- Ø voda (H₂O)

3.1.3. Druhy připravených interkalátů a kointerkalátů

Všechny druhy interkalátů byly namíchány v rotačním mixéru Thermomix za podmínek popsaných v kapitole 3.2.1

Tab. II. Připravené interkaláty a kointerkaláty

Interkalační činidlo	Číslo	Interkaláty	Koncentrace (%)
Diethylenglykol (DEG)	1	DEG/Na ⁺	5/95
	2	DEG/Na ⁺	15/85
	3	DEG/Na ⁺	30/70
	4	DEG/H ₂ O/Na ⁺	10/5/85
	5	DEG/H ₂ O/DOP/Na ⁺	15/10/15/70
	6	DEG/DOP/Na ⁺	15/15/70
Ethylenglykol (EG)	7	EG/Na ⁺	2,5/97,5
	8	EG/Na ⁺	5/95
	9	EG/Na ⁺	15/85
	10	EG/Na ⁺	30/70
	11	EG/H ₂ O/Na ⁺	5/5/90
	12	EG/H ₂ O/Na ⁺	10/5/85
	13	EG/ H ₂ O/ODA/Na ⁺	5/5/2,5/87,5
Ethylenglykol-diacetát (EGD)	14	EGD/Na ⁺	10/90
	15	EGD/Na ⁺	15/85
	16	EGD/Na ⁺	30/70
	17	EGD/Na ⁺	5/90
Chlorid zinečnatý (ZnCl₂)	18	ZnCl ₂ /Na ⁺	5/95
	19	ZnCl ₂ /Na ⁺	15/85
	20	ZnCl ₂ /ODA/Na ⁺	15/5/80
	21	ZnCl ₂ /DOP/Na ⁺	15/15/70
	22	ZnCl ₂ /H ₂ O/DOP/Na ⁺	15/10/15/60

3.1.4. Polymerní matrice

Pro ověření funkce interkalačních činidel byla vybrána matrice PVC. Byly připraveny 2 typy směsí jedna pro měkčené PVC (viz Tab. III.) a druhá pro tvrdé PVC (viz Tab.IV.).

Tab. III. Receptura m-PVC – nášlapná vrstva podlahoviny.

Surovina	m (g)
Suspenzní PVC K 65 – např. Neralit 652	735
Stabilizátor - Lankromark LZB 968	13
Změkčovaadlo	242
ESO = epoxid. sojový olej - např. Drapex 39	10
Celkem	1000

Tab. IV. Receptura t-PVC – trubková

Surovina	m (g)
Neralit PVC 601	900
Paraloid BTA 736S	54
Paraloid K 175	4,5
Mark 17 MOK D	22,5
Loxiol P1141	9
Loxiol G71	2,7
ESO = epox. sojový olej	7,3
Celkem	1000

3.1.5 Typy připravených systémů na bázi PVC/organofilizovaný jíl

Přehled připravených PVC směsí je uveden v následujících tabulkách V. a VI.

Tab. V. Připravené směsi m-PVC

Označení vzorku	Číslo plnivo	Množství (g)	Teplota (°C)	Poznámky
137 m-PVC	-	1500	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	průhledná struna
141 m-PVC	7	1900 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, světle žlutá, mírně zakalená
142 m-PVC	8	1805 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, světle žlutá, po nasekání zprůhlední
143 m-PVC	9	1615 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, viditelné kousky plniva, průhledná
144 m-PVC	10	1330 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	více elastická struna, viditelné kousky plniva
149 m-PVC	11	1710 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	struna světle žlutá, velké kousky plniva
150 m-PVC	12	1615 + 100	I.130, II.150, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká, světle žlutá, kousky plniva
151 m-PVC	13	1663 + 100	I.130, II.150, III.150, IV.150, Vš 150,	průhledná struna, kousky plniva
155 m-PVC	15	1615 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hrbolatá struna, mléčná, kousky plniva
156 m-PVC	16	1330 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, viditelné kousky plniva
157 m-PVC	17	1805 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, průhledná, světle žlutá
161 m-PVC	18	1805 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, mléčná, kousky plniva
162 m-PVC	19	1615 + 100	I.130, II.140, III.560, IV.150, Vš 150,	hoří
165 m-PVC	1	1805 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, žádné hrudky
166 m-PVC	2	1615 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, zakalená, žádné hrudky
167 m-PVC	3	1330 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, hrudky plniva
171 m-PVC	4	1615 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, průhledná, kousky plniva i hrudky
172 m-PVC	6	1330 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, zakalená, občas kousky plniva
175 m-PVC	5	1330 + 100	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	mléčná struna, kousky plniva
177 m-PVC	22	1140 + 100	-	-
178 m-PVC	21	1330 + 100	-	-

Tab. VI. Připravené směsi t-PVC

Označení vzorku	Číslo plniva	Množství (g)	Teplota vytlačování (°C)	Poznámky
139 t-PVC	-	1500	I.130, II.140, III.150, IV.150, Vš 150,	hladká struna, mléčná
145 t-PVC	7	1900 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	mléčná struna, smetanová
146 t-PVC	8	1805 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	drsná struna, mléčná
147 t-PVC	9	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	mléčná struna, smetanová, lepší než u m-PVC
148 t-PVC	10	1330 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	průhledná struna, bez kousků plniva
152 t-PVC	11	1710 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	zakalená struna, drsný povrch, kousky plniva
153 t-PVC	12	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	hladká struna, světle žlutá
154 t-PVC	13	1663 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	drsná struna, hrudky plniva, hodně žlutá, degraduje
158 t-PVC	15	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	drsná struna, mléčná, bílá, kousky plniva
159 t-PVC	16	1330 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	hladká struna, mléčná, občas kousky jílu
160 t-PVC	17	1805 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	kousky plniva + bublinky, mléčná, světle žlutá
163 t-PVC	18	1805 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	olivová struna, neprůhledná, černé kousky
164 t-PVC	19	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 150,	hoří
168 t-PVC	1	1805 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.170, Vš 170,	mléčná struna, žádné hrudky
169 t-PVC	2	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.170, Vš 170,	mléčná struna, zakalená, žádné hrudky
170 t-PVC	3	1330 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.170, Vš 170,	mléčná struna, hrudky plniva
173 t-PVC	4	1615 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.170, Vš 170,	mléčná struna, zakalená, občas kousky plniva
174 t-PVC	6	1330 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.170, Vš 170,	mléčná struna, kousky plniva
176 t-PVC	5	1330 + 100	I.130, II.150, III.160, IV.160, Vš 160,	světle žlutá struna, malé kousky plniva
179 t-PVC	22	1140 + 100	-	-
180 t-PVC	21	1330 + 100	-	-

3.2. Podmínky přípravy interkalátů a polymerních směsí

3.2.1 Míchání interkalátů a kointerkalátů

Interkaláty byly připraveny v rotačním mixéru Thermomix při 80 °C ve dvou časových fázích, tj. prvním 10 minut na rychlostním stupni „3“ a dalších 10 minut na rychlostním stupni „6“. Interkaláty obsahující vodu byly míchány delší dobu - prvním 20 minut při 30 °C a dalším 20 minut při 90 °C při stejných rychlostních stupních.

3.2.2 Příprava PVC směsí

Vytlačování je proces, při kterém se materiál tváří tím, že protéká profilovým otvorem do volného prostoru. Směs vzorků byla vytlačena na jednošnekovém vytlačovacím stroji Buss KO - hnětič ve Fatře a.s., Napajedla.

Proces probíhal ve 4 teplotních zónách (teplotní režim viz tab. V. a VI.), při 280 ot/min na hnětači a 70 ot/min na vynášecím šneku, při $L/D = 30$.

Vytlačená struna byla ihned granulována na granulovacím stroji.

3.1.3. Lisování

Ze získaných granulátů byly vylisovány destičky 125 x 125 x 1 mm na hydraulickém lisu. Teplota lisování pro tvrdé PVC byla 200 °C a pro měkké PVC 180 °C a doba lisování 4 minuty. Z každé destičky byly připraveny vzorky na tahovou zkoušku, zkoušku RTG, FT-IR a na zkoušku tvrdosti a odrazové pružnosti.

3.1.4 Vysekávání

Pro možnost provedení zkoušek tvrdosti a odrazové pružnosti byly zkušební vzorky vysekány na vysekávacím stroji pomocí vysekávacího nože o $\varnothing$ 44 mm. Pro tahovou zkoušku byly vysekány vzorky ve tvaru lopatky. U tvrdého PVC předcházela fáze nahřívání desek při 70 °C po dobu 10 min ve vakuové sušárně Vacucell 55. K tomuto kroku bylo přistoupeno z důvodu přípravy kvalitních tělísek pro další zkoušky.

3.3 Metody hodnocení výsledných materiálů

3.3.1 Rentgenografie RTG

Tato metoda využívá difrakce rentgenového záření ke zmapování povrchů, řezů, popř. celých objemů vzorků. V případě nanokompozitů polymer/jíl přináší informace o vzdálenostech mezi jednotlivých elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Při hodnocení nanokompozitů lze pomocí této metody zjistit stupeň interkalace či exfoliace.



Obr. 5. Rentgenový difraktometr

▼ Princip rentgenové difrakce

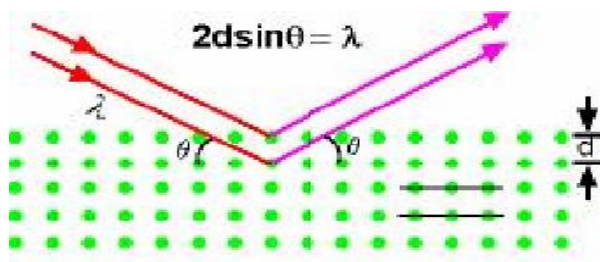
Primárním zdrojem rentgenových paprsků je Rentgenova trubice, která obsahuje 2 elektrody, mezi nimiž je udržován vysoký potenciální rozdíl řádově desítky kV.

Jsou zvoleny dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o d a na tyto roviny dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává v případě, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl dvou paprsků je roven $2d\sin\theta$, kde θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Podmínka pro vznik difrakčních maxim dvou paprsků je dána vztahem:

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

$n, \dots, 1, 2, 3, \dots$

To je Braggova rovnice. Je-li známa vlnová délka λ a změřen úhel θ , lze určit vzdálenosti d krystalových rovin. Na tomto principu je založena vědní disciplína – rentgenová strukturní analýza. (11)



Obr. 6. Braggova rovnice (30)

v Použité zařízení a podmínky měření

Výsledná struktura interkalátů a polymerních směsí byla hodnocena na zařízení RTG HZG 4 v transmisním modu $\text{CuK}\alpha$, krok 0.02° , čas. výdrže 2 s, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$.

3.3.2 Infračervená spektroskopie FT-IR

S rozvojem výpočetní techniky v 80. letech 20. století dochází k praktickému rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace k získání klasických spektrálních záznamů. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Rozvoj FTIR spektrometrie umožnil i rozvoj infračervené mikroskopie. (31)

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem, k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje.



Obr. 7. FTIR spektrometr: AVATAR – 320 firmy Nicolet

Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnových čísel 12800 – 10 cm^{-1} . (31) Vlnové absorpční čáry v cm^{-1} je pak dán vztahem:

$$\tilde{\nu} = 10^4 / \lambda = (E' - E'') / hc \quad (2)$$

kde λ je vlnová délka v mikronech

E' a E'' je energie vyššího a nižšího energetického stavu vyjádřené v erg

h je Planckova konstanta

c je rychlost světla.

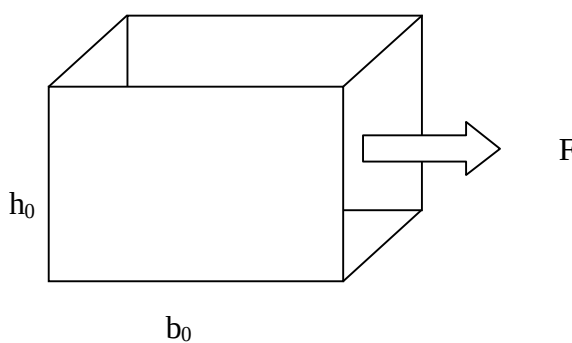
Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. (31)

V Použité zařízení a podmínky měření

Pro měření infračervených spekter byl použit přístroj FTIR spektrometr firmy Nicolet – AVATAR 320. Metoda ATR, počet skenů 64, rozlišení 2, rozsah měření $4000-650 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Tahová zkouška

Je to nejrozšířenější statická zkouška. Je nutná téměř u všech technických materiálů. Tahovou zkouškou se hodnotí pevnost materiálu. Na zkušební tělesa působí stále se zvyšující síla a až, po určité deformaci, dojde k přetržení – destrukci materiálu. Pevnost v tahu je vyjadřována 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. 8. Těleso před deformací



Obr. 9. Trhací přístroj INSTRON

Na plochu A_0 působí napětí:

$$\sigma = F / A_0 \quad (\text{MPa}) \quad (3)$$

hnanol se začne deformovat a měnit i původní rozměry až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a působícím napětím. Je-li potřeba těleso dále deformovat, je nutno zvýšit napětí až na hranici, kdy se těleso přetrhne.

S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka l_0 na l , délková změna je nazývána poměrné prodloužení:

$$\varepsilon = l - l_0 / l_0 = \Delta l / l_0 \quad (4)$$

Z hlediska deformačního chování je třeba znát změnu délky tělesa během namáhání, až do přetržení. Mezní hodnota deformace – protažení při přetržení (tažnost) – je důležitou veličinou a je definována:

$$\varepsilon_t = (l_t - l_0 / l_0) \cdot 100 \quad (5)$$

kde l_t je délka tělíska při přetržení.

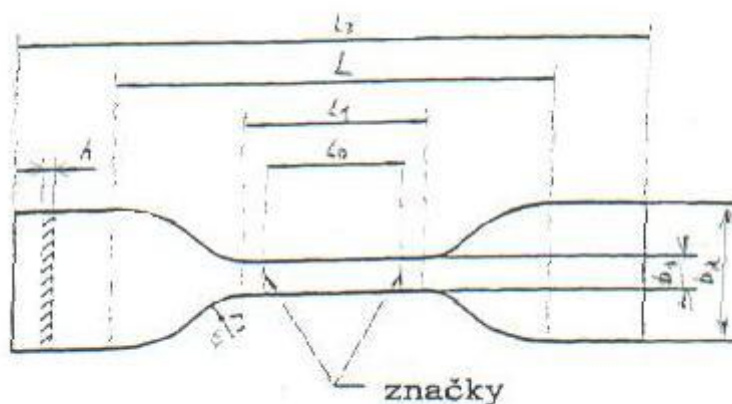
V oblasti malých deformací je poměr mezi napětím a deformací u ideálně elastického materiálu vyjádřen Hookovým zákonem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (6)$$

kde E je Youngův modul.

Youngův modul je mírou tuhosti pružných materiálů, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí.

Jako zkušební tělíska se pro tahovou zkoušku používají oboustranné lopatky viz. obrázek 10.



Obr. 10. Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku - oboustranná lopatka (18)

▼ Použité zařízení a podmínky měření

Připravené vzorky polymerních směsí byly testovány na zařízení Instron 8871 a to v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3. Rychlost deformace byla v případě m-PVC 500 mm/min, pro t-PVC 100 mm/min. Zkoušky probíhaly za pokojové teploty. Pro testy byla použita zkušební tělíska ve tvaru lopatek typ 5.

3.4.1 Zkouška tvrdosti

▼ Norma ČSN EN ISO 868

Podstatou zkoušky je měření hloubky specifikovaného hrotu vtlačovaného do vzorku materiálu za stanovených podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímě úměrná hloubce vtlačení hrotu, závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu.

Zkušebním zařízením jsou tvrdoměry Shore, typ A a D, které se skládají z následujících částí:

- Ø opěrné patky s otvorem o průměru 2,5 mm až 3,5 mm, vzdálenost středu otvoru od okraje patky je v kterémkoliv směru nejméně 6 mm
- Ø zkušebního hrotu vytvořeného na tyčince z kalené oceli o průměru 1,1 mm až 1,4 mm
- Ø ukazatele délky pro odečet vysunutí špičky zkušebního hrotu z opěrné patky
- Ø kalibrační pružiny působící na zkušební hrot tvrdoměru silou . (16)

Tloušťka zkušebního tělesa musí být nejméně 6 mm. Zkušební těleso je možné složit z několika tenkých vrstev, aby se požadované tloušťky dosáhlo. Zkušební těleso musí být dostatečně velké, aby bylo možné provádět měření ve vzdálenosti nejméně 12 mm od kteréhokoli okraje zkušebního tělesa. Správná měření tvrdosti není možné provádět na zkušebních tělesech se zaobleným, nerovným nebo drsným povrchem.

Při zkoušení materiálů, jejichž tvrdost nezávisí na relativní vlhkosti, se musí tvrdoměr a zkušební tělesa před zkouškou kondicionovat při zkušební teplotě po dobu nejméně 1 h.

▼ Postup

Zkušební těleso se umístí na tvrdý rovný vodorovný povrch. Tvrdoměr se přiloží kolmo na zkušební těleso tak, aby špička zkušebního hrotu byla nejméně 12 mm od kteréhokoli okraje zkušebního tělesa. Opěrná patka se co nejrychleji a bez nárazu přitlačí na zkušební těleso, přičemž musí být stále rovnoběžná s povrchem zkušebního tělesa. Tvrdost se odečítá na stupnici přístroje po uplynutí 15 s. Provede se pět měření tvrdosti na různých

místech zkušebního tělesa vzdálených od sebe nejméně 6 mm a stanoví se aritmetický průměr. (16)

v Použité zařízení a podmínky měření

Pro zkoušku tvrdosti byl použit ruční tvrdoměr firmy Heinrich Bareiss Pruefgeraetebau GMBH, Německo typ HHP 2001 v souladu s normou ČSN EN ISO 868. Byl použit hrot pro měření tvrdosti Shore D, časová výdrž 15 s. Zkušební tělesa byla vrstvená ze 6-ti vrstev.

3.5.1 Zkouška odrazové pružnosti

v Norma ČSN 62 1480

Tato norma platí pro stanovení odrazové pružnosti na přístrojích typu Lüpke a Schob. Odrazová pružnost se vyjadřuje jako poměr energie vrácené k energii dodané při rázu a to v procentech. Stanovením odrazové pružnosti se posuzuje schopnost materiálu absorbovat nebo vracet mechanickou energii při deformaci rázem. Podstatou zkoušky je stanovení vráceného podílu po nárazu kyvadla.

Zkušební zařízení se skládá z:

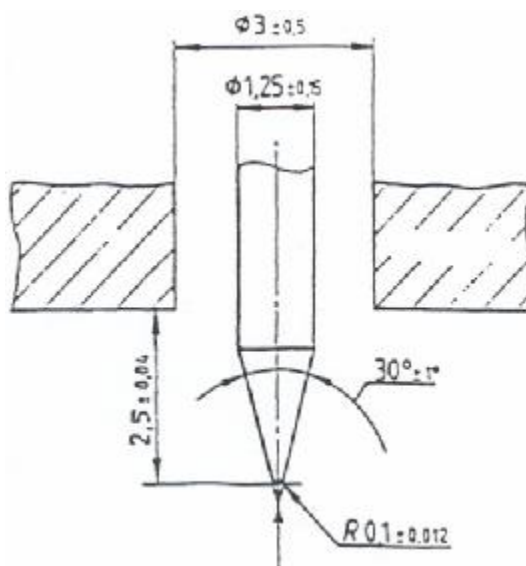
- Ø kyvadla
- Ø dopadové tuhé plochy s upínacím zařízením pro uchycení zkušebního tělesa
- Ø stupnice nebo elektronického snímání naměřených dat
- Ø temperančního zařízení.

Zkušební tělesa

- Ø Zkušební tělesa se připravují lisováním nebo vyřezáváním rotačním nožem. Stanovení se provádí na dvou zkušebních tělesech. Pokud jsou zkušební tělesa připravována z výrobků o nedostatečné tloušťce, povoluje se vrstvení na požadovanou tloušťku. Zkušební tělesa se připravují lisováním nebo vyřezáváním rotačním nožem. Stanovení se provádí na dvou zkušebních tělesech.

v *Postup*

- Ø zkoušení se provádí při teplotě $(23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C})$.
- Ø změří se tloušťka zkušebních těles s přesností 0,05 mm a průměr s přesností 0,2 mm
- Ø zkušební těleso se vystaví nejméně třem a nejvíce sedmi postupným nárazům kyvadla, kyvadlo je vždy spuštěno z polohy, která je na stupnici označena dílkem 100
- Ø teprve pak následuje vlastní měření.



Obr. 11. Zkušební hrot tvrdoměru typu D (16)

v *Vyhodnocení výsledků*

Odrazová pružnost R vyjádřená v procentech se vypočte dle vzorce:

$$R = (h / H) * 100 \quad (7)$$

kde h je výška odrazu nárazníku kyvadla po nárazu v mm

H je výška zdvihu nárazníku kyvadla ve výchozím postavení v mm

U každého zkušebního tělesa se stanoví třikrát hodnota odrazové pružnosti a z těchto hodnot se určí u každého zkušebního tělesa zvlášť medián. Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr hodnot mediánů dvou zkušebních těles. (17)

▼ Použité zařízení a podmínky měření

Odrazová pružnost byla hodnocena na přístroji typu Schob firmy WMP, Rauenstein, Německo v souladu s popsanou normou. Zkušební tělísko mělo průměr $(43,8 \pm 0,06)$ mm a tloušťka $(7,5 \pm 0,2)$ mm a bylo získáno vrstvením 6-ti kusů.

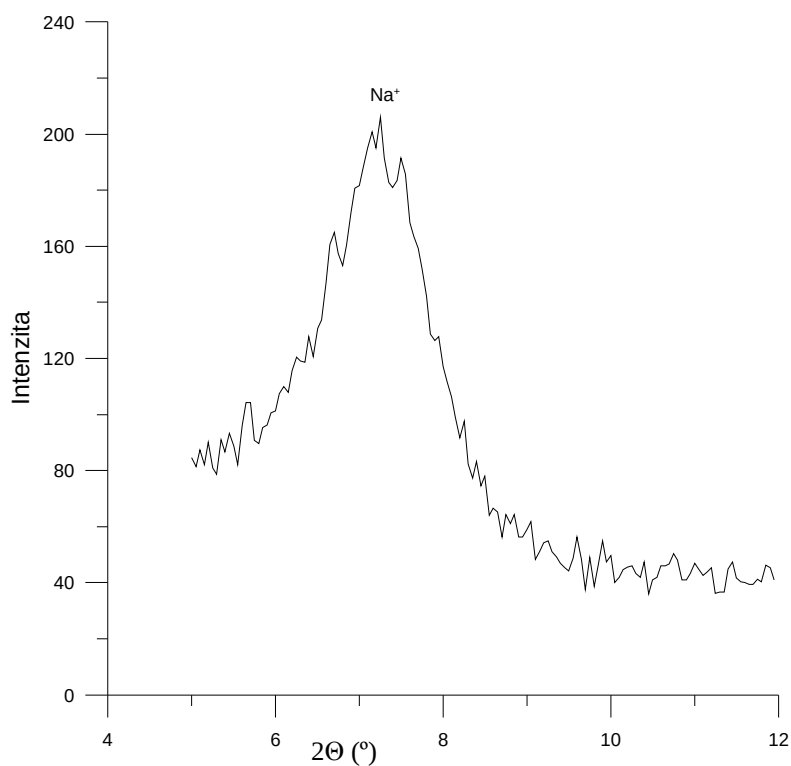
4 VÝSLEDKY A DISKUZE VÝSLEDKŮ

4.1 Vyhodnocení výsledků rentgenografie

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty mezirovinných vzdáleností připravených interkalátů i připravených směsí PVC interkalátů, které byly zjištěny pomocí rentgenové difrakční analýzy. Bylo sledováno maximum v oblasti 2Θ mezi $2 - 12^\circ$.

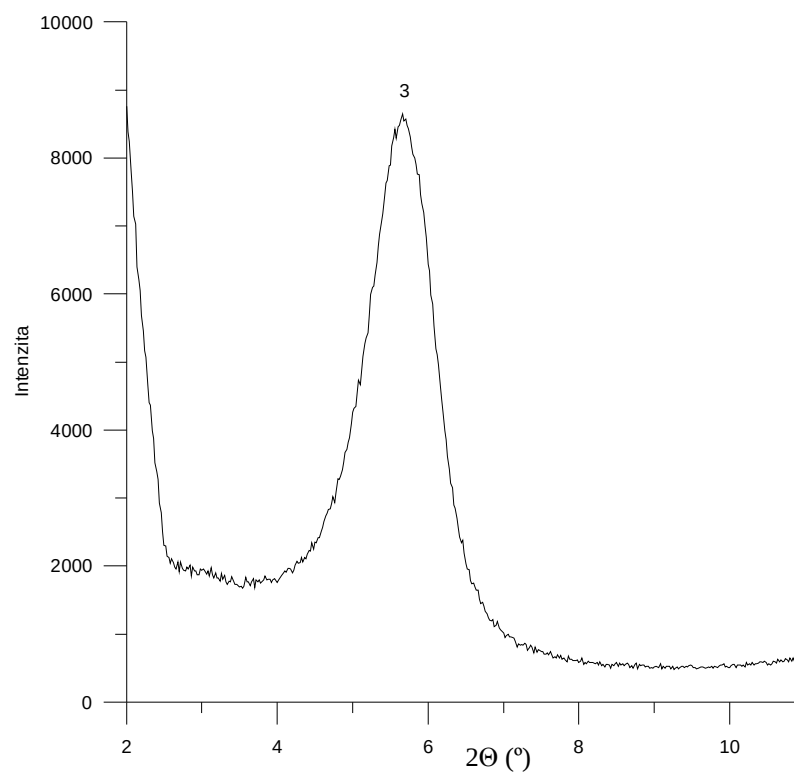
Tab. VII. Hodnoty mezirovinných vzdáleností interkalátů a směsí PVC interkalátů

Typ interkalátů	Číslo interk.	2Θ ($^\circ$)	d (nm)	Číslo m-PVC směsi	2Θ ($^\circ$)	d (nm)	Číslo t-PVC směsi	2Θ ($^\circ$)	d (nm)
Na^+	-	7,25	1,22	-	-	-	-	-	-
čisté PVC	-	-	-	-	-	0	-	-	0
DEG	1	7,02	1,26	165	6,9	1,28	168	6,72	1,31
	2	5,7	1,55	166	6,04	1,46	169	6,32	1,4
	3	5,66	1,56	167	5,82	1,52	170	6,28	1,41
	4	6,6	1,34	171	6,12	1,44	173	6,46	1,37
	5	5,62	1,57	175	6,06	1,46	176	5,9	1,5
	6	5,58	1,58	172	-	-	174	6,3	1,4
EG	7	7,46	1,18	141	6,78	1,3	145	6,76	1,31
	8	7,28	1,28	142	6,84	1,29	146	6,82	1,3
	9	5,62	1,57	143	6,62	1,33	147	6,38	1,38
	10	5,18	1,7	144	5,74	1,54	148	5,68	1,55
	11	7,1	1,24	149	6,86	1,29	152	7,04	1,25
	12	6,7	1,32	150	6,68	1,32	153	6,88	1,28
	13	6,94	1,27	151	6,6	1,34	154	-	-
EGD	14	7	1,26	-	-	-	-	-	-
	15	6,88	1,28	155	6,38	1,38	158	7,02	1,26
	16	6,8	1,3	156	7,16	1,23	159	7,18	1,24
	17	7,08	1,25	157	8,32	1,06	160	7,24	1,22
ZnCl_2	18	7,42	1,19	161	6,5	1,36	163	-	-
	19	9,22	0,96	162	-	-	164	-	-
	20	8,78	1,01	-	-	-	-	-	-
	21	7,32	1,21	178	-	-	180	-	-
	22	5,1	1,73	177	-	-	179	-	-

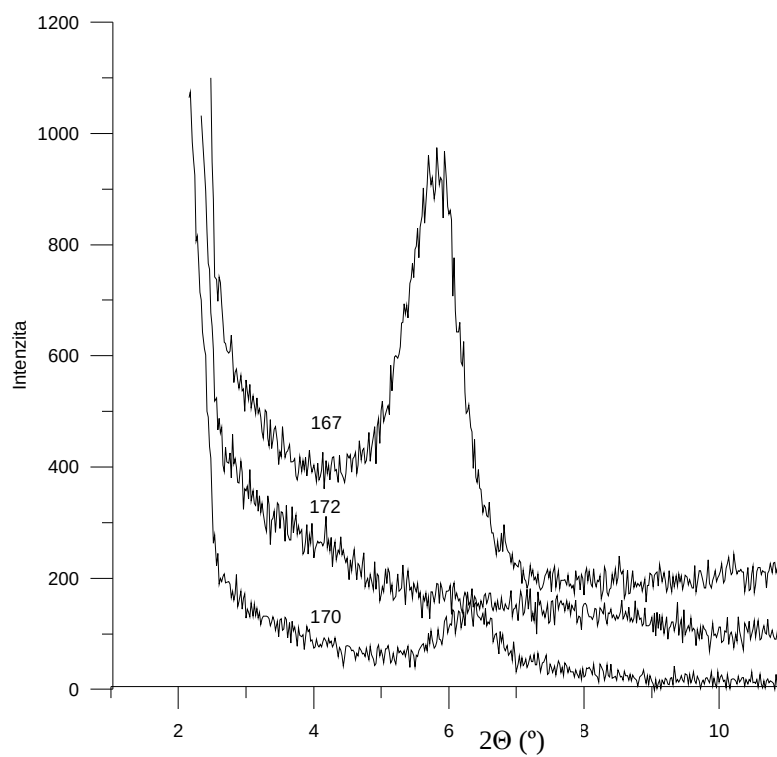


Obr. 12. RTG záznam sodného typu jílu Na^+

Na obrázku 12 je RTG záznam používaného nemodifikovaného MMT. Maximální intenzita Na^+ se nachází v oblasti 2Θ mezi $6 - 8^\circ$ s mezivinnou vzdáleností $d = 1,22$ nm. V této oblasti se objevuje charakteristický pík pro čistý jíl MMT. S touto hodnotou byly srovnány všechny interkalační systémy.



Obr.13. RTG záznam interkalátu DEG

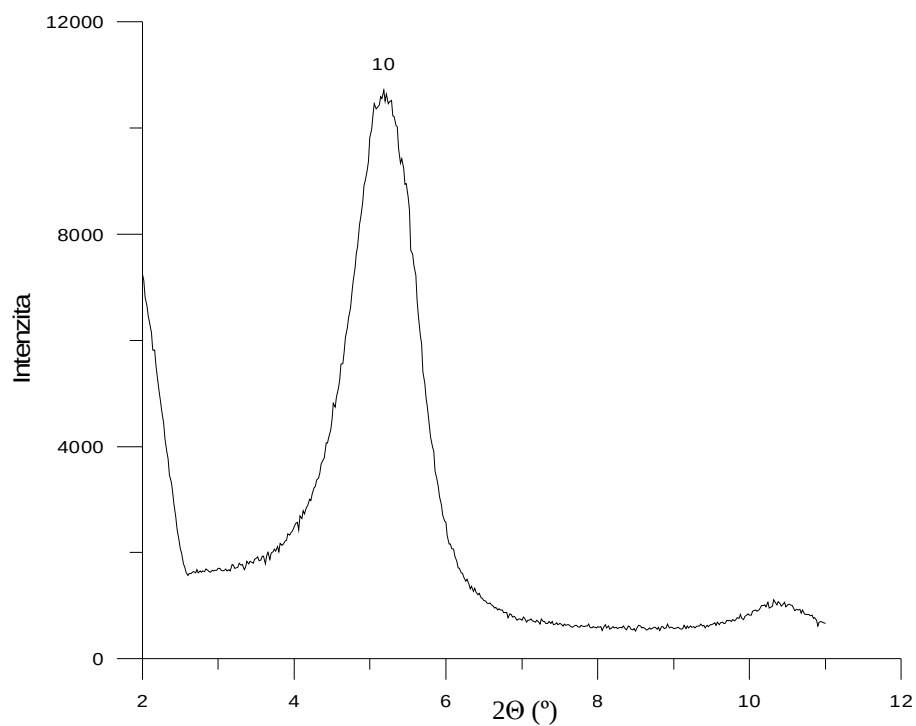


Obr. 14. RTG záznam směsí PVC s interkalátem DEG

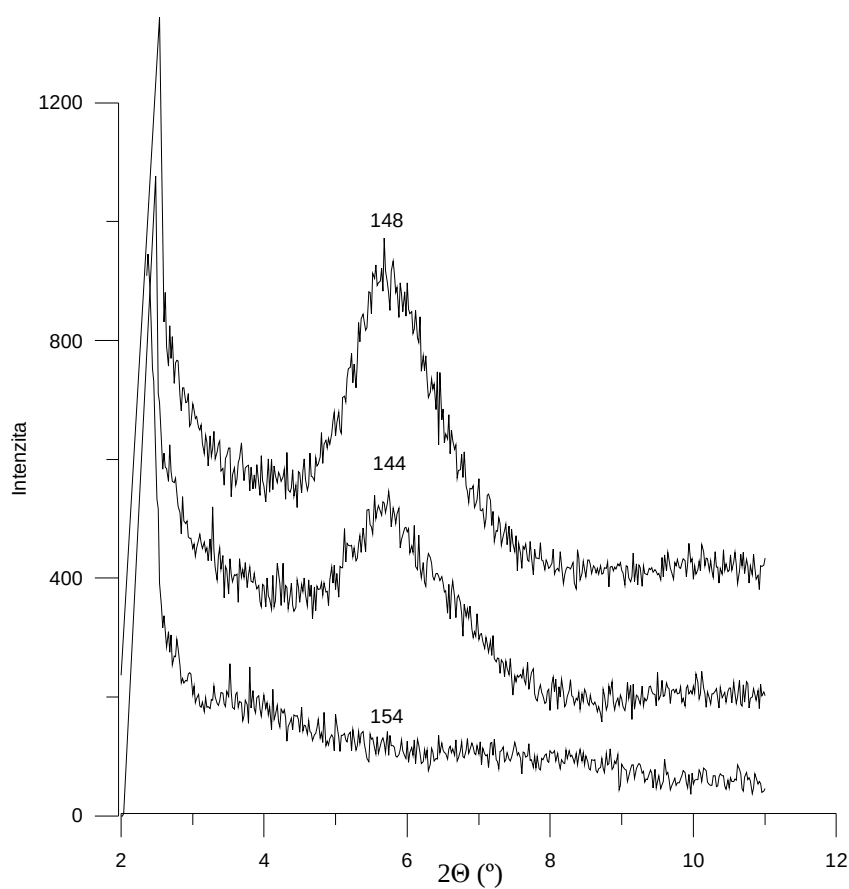
Obrázek 13 znázorňuje RTG záznam připraveného 30 % DEG interkalátu – záznam 3, který vykazuje mezirovinnou vzdálenost $d = 1,56$ nm, což naznačuje, že došlo k interkalaci DEG do mezivrství jílu. RTG záznamy (obr. 14.) připravených směsí PVC vykazují mírný pokles d hodnoty, což může být způsobeno degradací interkalačního činidla v průběhu míchání PVC směsi. Lze tedy usoudit, že proces interkalace nebyl dostatečný. Ve výsledném materiálu byly pozorovány hrudky plniva.

Zajímavý je vzorek 172 m-PVC (obr. 14.), kde v daném rozmezí 2θ nebyl pozorován výrazný pík, což může souviset s jistým stupněm exfoliace plniva v polymerní matici. Tento fakt však bude ještě nutné ověřit pomocí mikroskopických pozorování.

Tento interkalát se jeví jako relativně vhodné interkalační činidlo k procesu interkalace přírodního montmorillonitu, ale bude ještě zapotřebí vhodně modifikovat postup přípravy interkalátu či použít směs několika interkalačních látek.



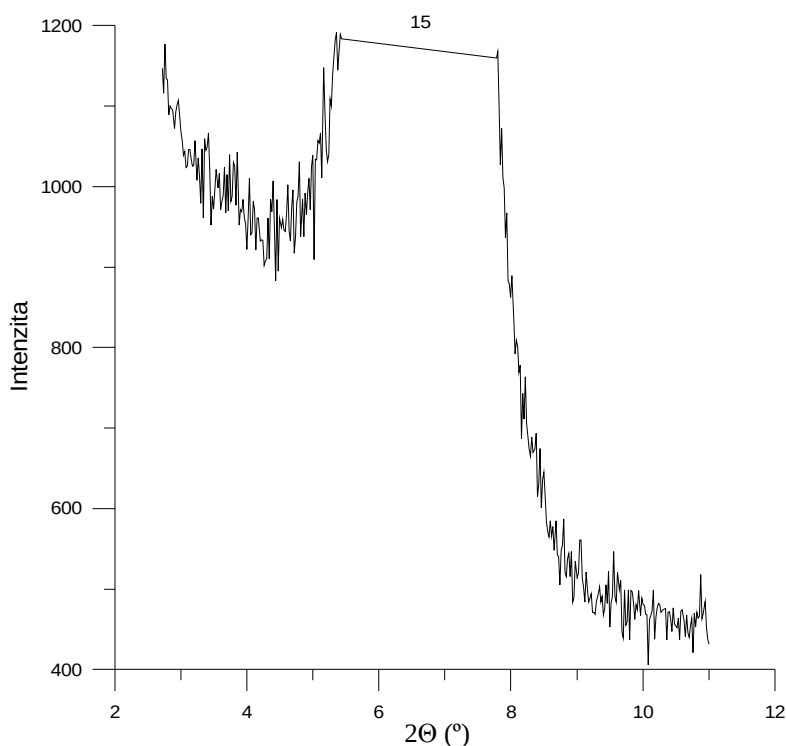
Obr. 15. RTG záznam interkalátu EG



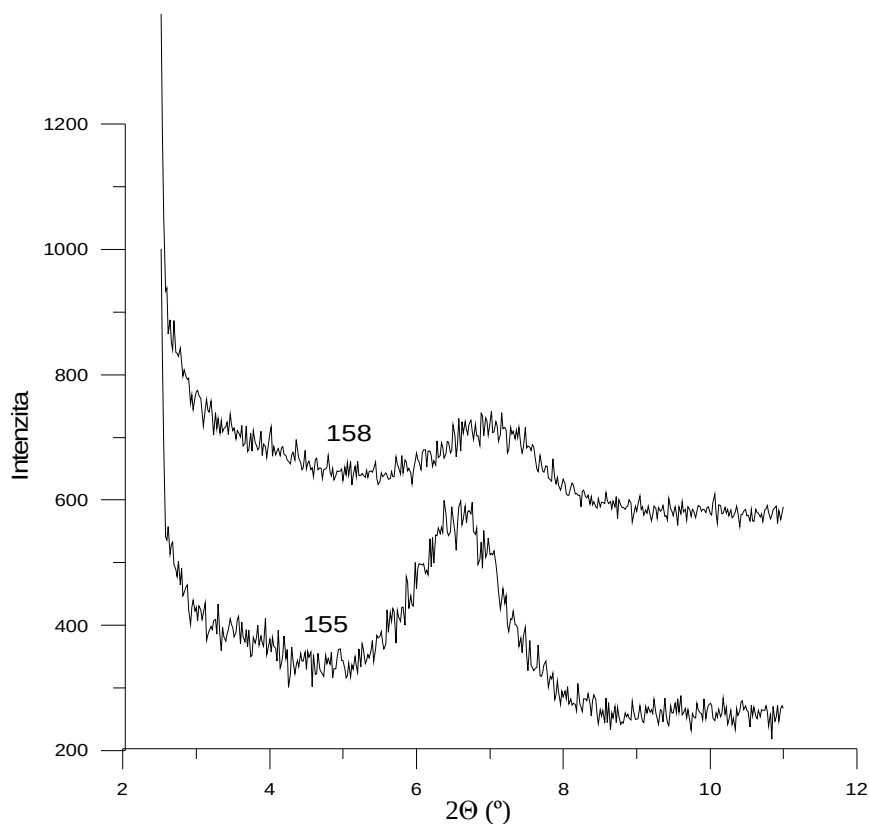
Obr. 16. RTG záznam směsí PVC s interkalátem EG

Na předchozím obrázku 15 je znázorněn RTG záznam interkalačního činidla 30 % EG a směsí PVC s tímto činidlem. U tohoto činidla byla dosažena mezirovinná vzdálenost $d = 1,7\text{nm}$ – záznam 10, což je nejvyšší hodnota mezirovinné vzdálenosti ze všech připravených interkalátů.

Z poklesu hodnot d u PVC směsí 144 a 148 lze odvodit, že pravděpodobně nedošlo k vmezeření polymerních řetězců do mezivrství plniva. Tento fakt potvrzují rovněž pozorování při přípravě materiálu. Zajímavým se jeví vzorek 154 t-PVC, kde v rozmezí 2Θ 2 – 10 ° nebyl opět pozorován výrazný pík. Míru exfoliace bude ještě nutné ověřit pomocí mikroskopických pozorování. (obr. 16.)

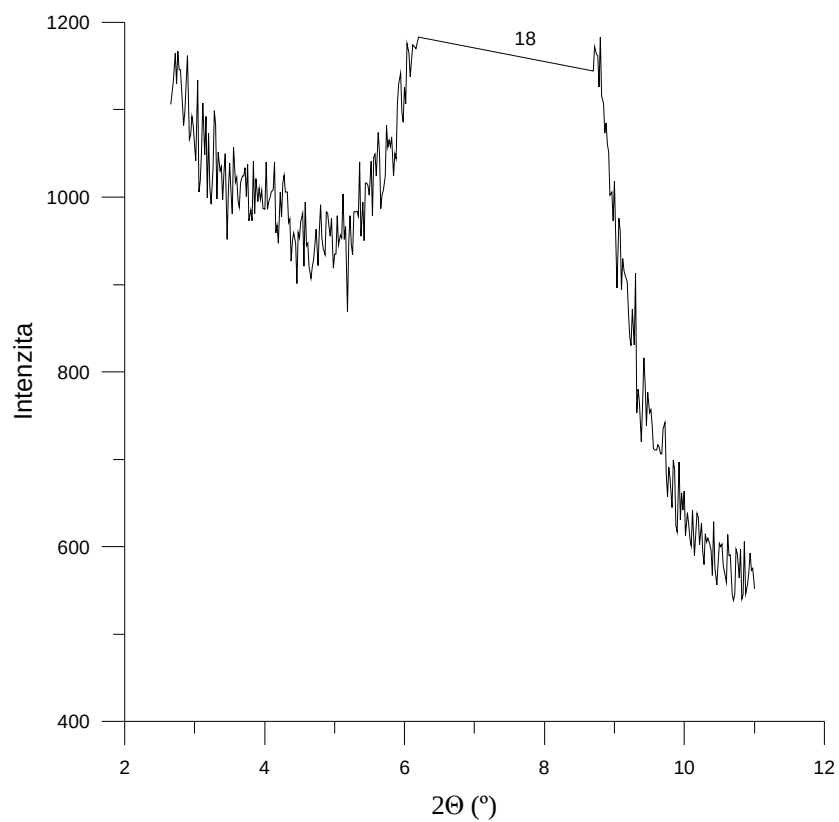
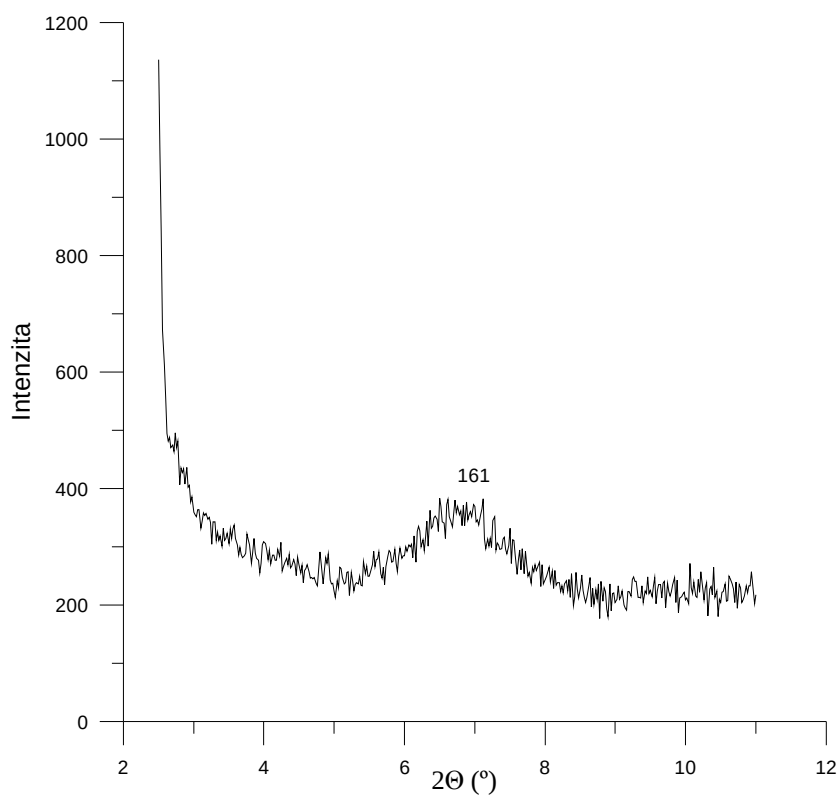


Obr. 17. RTG záznam interkalátu EGD



Obr.18. RTG záznam směsí PVC s interkalátem EGD

Obrázek 17 popisuje RTG spektrum interkalačního činidla 15 % EGD, který vykazuje mírně zvýšenou mezirovinnou vzdálenost $d = 1,28$ nm oproti sodnému Na^+ . Připravené směsi PVC vykázaly nepatrně vyšší hodnoty d , tento fakt může naznačovat dodatečnou interkalaci v polymerním systému. Jednalo se především o směs s měkčeným PVC. (obr. 18.)

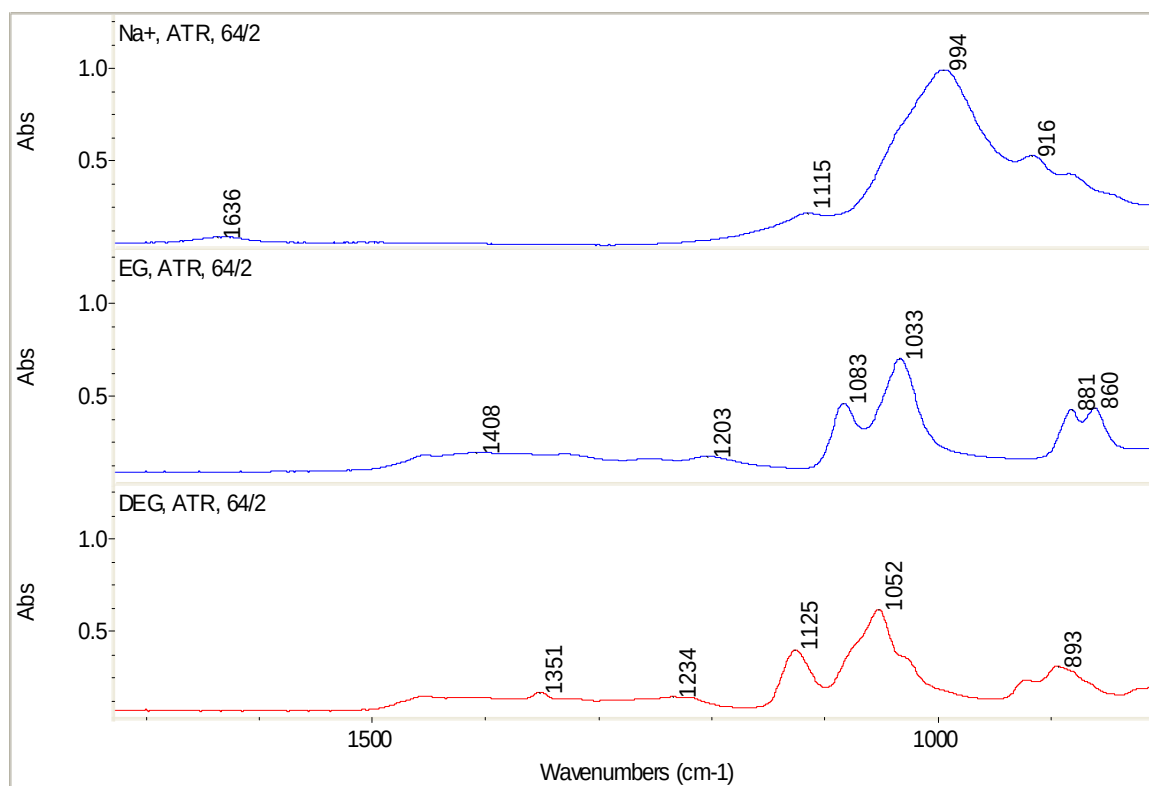
Obr. 19. RTG záznam interkalátu ZnCl_2 Obr. 20. RTG záznam směsi m-PVC s interkalátem ZnCl_2

Obrázek 19 popisuje RTG záznam interkalačního činidla ZnCl_2 . Přestože se nám podařilo připravit interkalační směs jejíž mezirovinná vzdálenost d dosáhla hodnoty 1,7 nm, nebylo možné tento interkalát zamíchat v polymerní matrici. Důvodem byla zvýšená koncentrace Cl iontů, která urychluje degradaci PVC. Bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace o 5 % neovlivní degradační chování m-PVC u t-PVC je již toto množství kritické.

Směs m-PVC (obr. 20.) vykazuje mezirovinnou vzdálenost $d = 1,36$ nm. Intenzita píku je poměrně malá a dosahuje hodnoty 400 cps, tento fakt může být v souvislosti s probíhajícím procesem exfoliace. Ke konkrétnějším závěrům by bylo možné přistoupit po analýze SAXS a mikroskopickém pozorování.

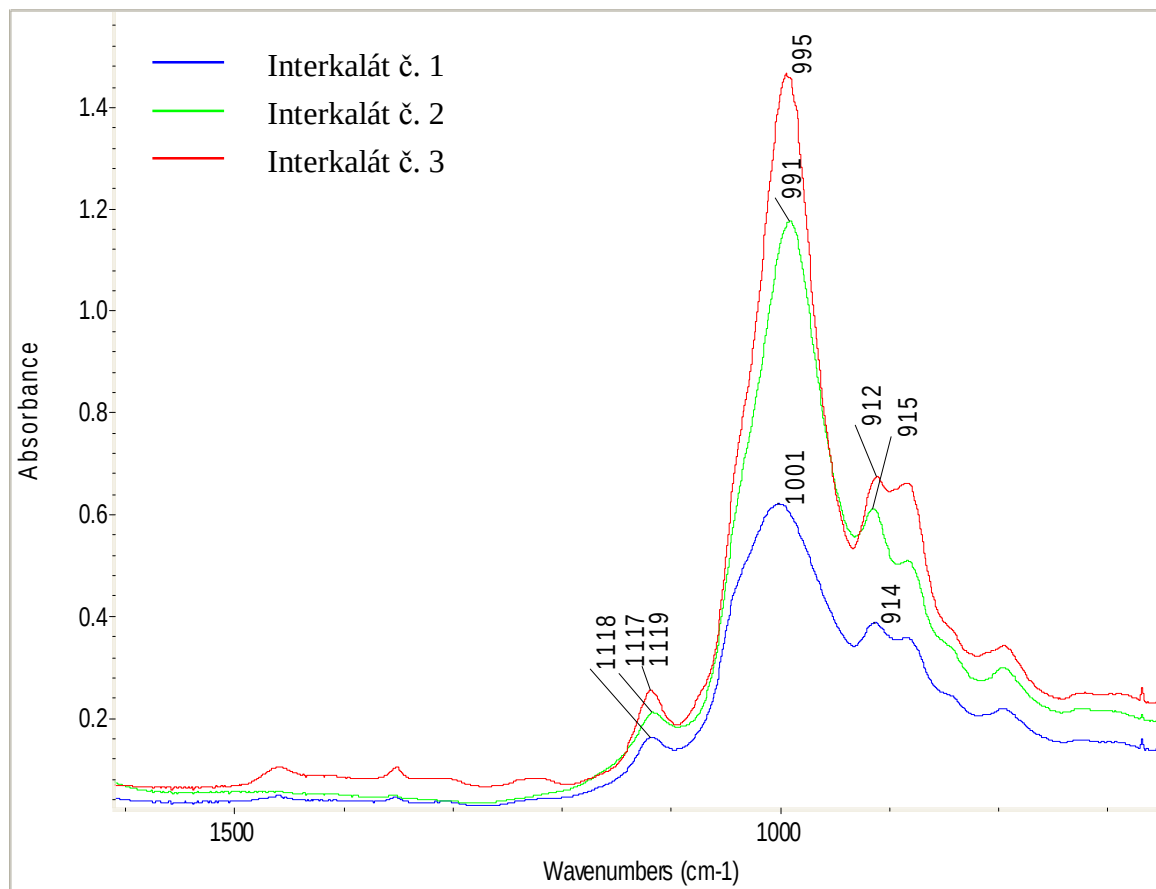
4.2 Vyhodnocení výsledků infračervené spektroskopie

V následujících grafech jsou zaznamenány výsledky měření infračervené spektroskopie.



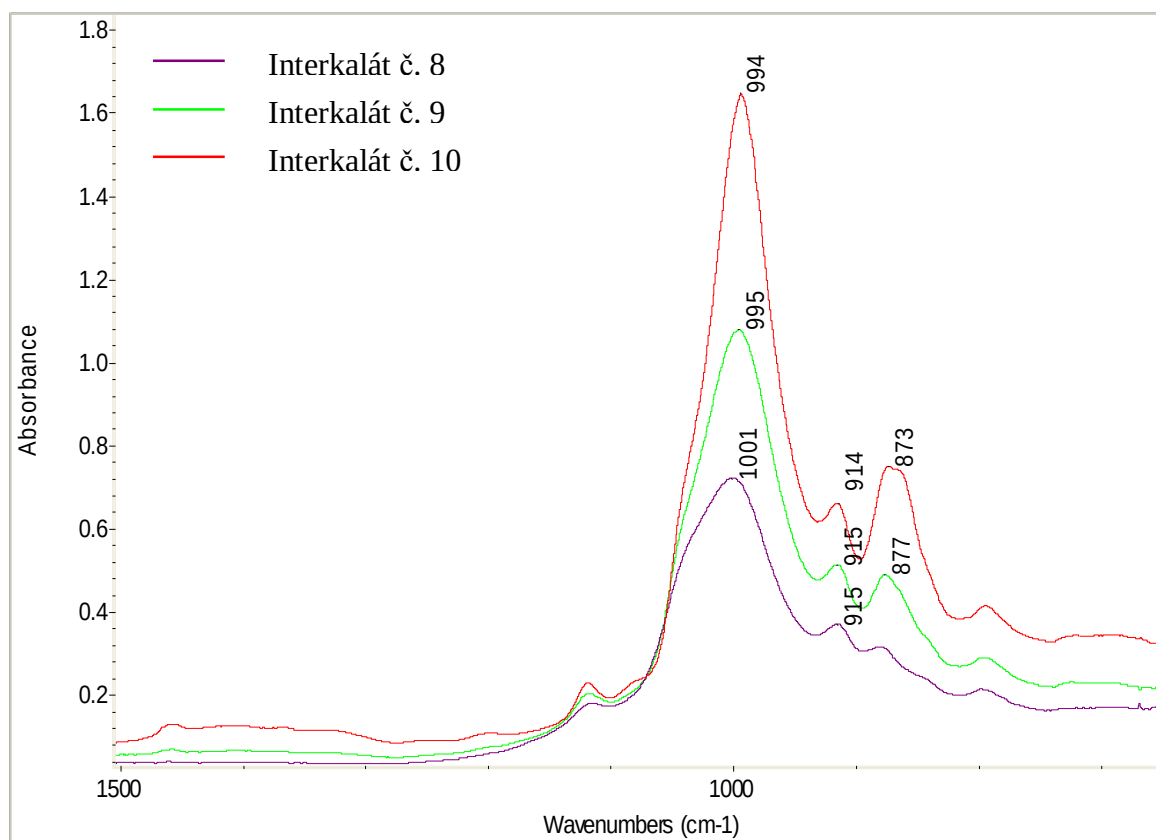
Obr. 21. FTIR spektra referenčních látek: Na⁺, EG a DEG

Maximum $1\,636\text{ cm}^{-1}$ v Na⁺ montmorillonitu charakterizuje přítomnost vody ve struktuře jílu. Hodnoty vlnočtu 994 cm^{-1} souvisejí s tetraedrální a oktaedrální strukturou jílu a náležejí Si(Al)-O-Si(Al) vazbě. Vlnočet $1\,115\text{ cm}^{-1}$ může souviset s přítomností malého množství C-H či C-C vazeb pocházejících z organických zbytků jak udává literatura (32). Vlnočty v rozmezí $850 - 920\text{ cm}^{-1}$ jsou způsobeny přítomností OH skupin ve struktuře jílu. Na obrázku jsou rovněž znázorněny spektra odpovídající čistému ethylenglykolu a diethylenglykolu v oblasti tzv. „finger printu“ - rozmezí vlnočtu $1\,500 - 400\text{ cm}^{-1}$.



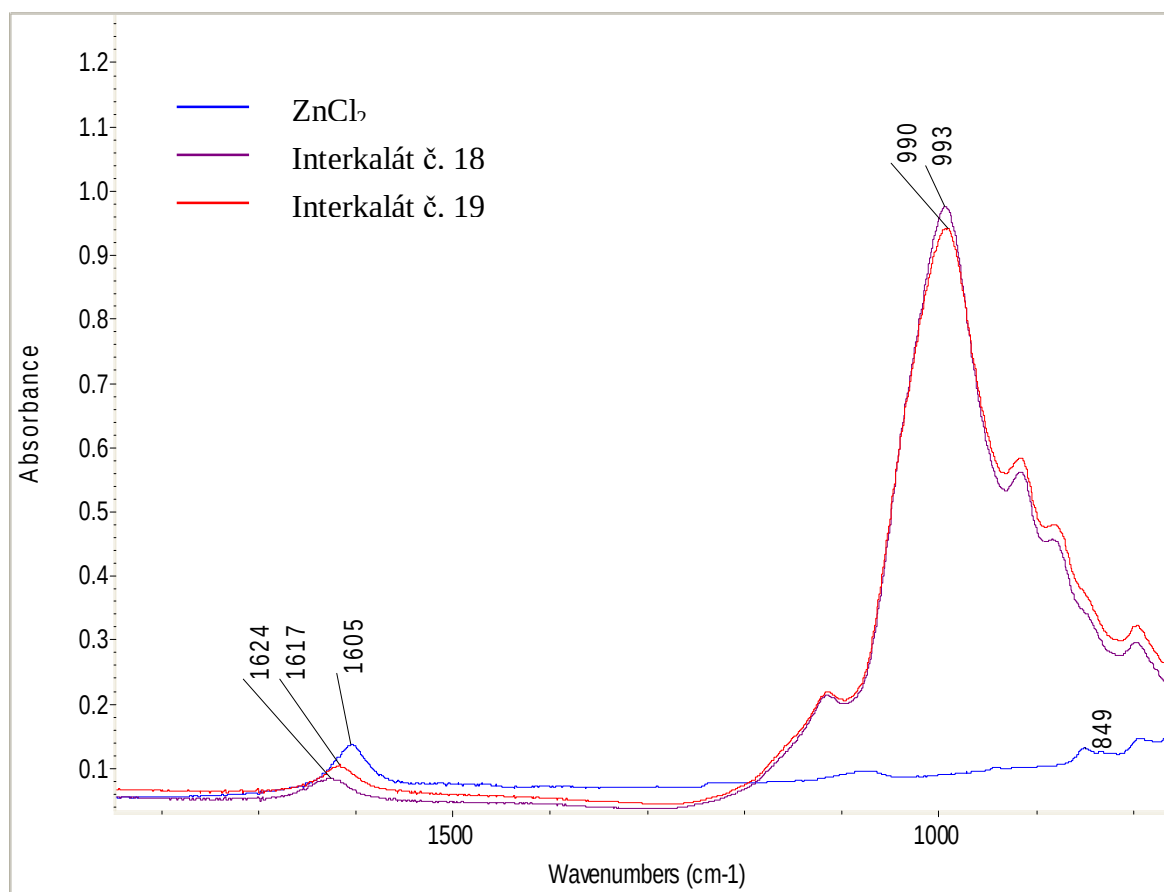
Obr. 22. FTIR spektra interkalátů s DEG

U interkalátů na bázi DEG lze rovněž pozorovat u interkalátu s 5% DEG posun píku vazby Si(Al)-O-Si(Al) od 994 cm^{-1} u neupraveného jílu také na hodnotu $1\,001\text{ cm}^{-1}$ u jílu modifikovaného. Vlnočty 1 117 - 1 119 je vzhledem k čistému DEG posunut k nižším hodnotám, což lze přisuzovat posílení C-C vazeb či C-H vazbám. Tento fakt lze rovněž přisoudit rostoucí koncentraci vazeb a jejich zvýšenému vzájemnému ovlivňování.



Obr. 23. FTIR spektra interkalátů s EG

Obrázek 23 znázorňuje spektra jílu modifikovaného EG. Lze pozorovat, že s rostoucí koncentrací EG roste rovněž intenzita maxima Si(Al)-O-Si(Al) vazby. U interkalátu č. 8 byl zaznamenán posun vlnočtu odpovídající této vazbě z hodnoty 994 cm⁻¹ u neupraveného jílu na hodnotu 1 001 cm⁻¹ u jílu modifikovaného 5% EG. U všech těchto interkalátů zanikl vlnočet 1 083 cm⁻¹ odpovídající čistému EG a objevuje se vlnočet 1 120 cm⁻¹, který může být spojen s interakcí mezi jílem a EG. Ostatní vlnočty pocházející od čistých materiálů zůstaly zachovány.

Obr. 24. FTIR spektra ZnCl_2 a jeho interkalátů

U interkalátů na bázi ZnCl_2 zůstává v případě 5 % hodnota píku Si(Al)-O-Si(Al) téměř nezměněna, v případě 15 % pak dochází k jejímu mírnému snížení z 994 cm^{-1} na 990 cm^{-1} . Lze ovšem pozorovat výrazný posun píku 1605 cm^{-1} , odpovídajícímu Cl-Zn-Cl vazbě, až na hodnotu 1624 cm^{-1} . Tento posun roste s rostoucí koncentrací interkalačního činidla.

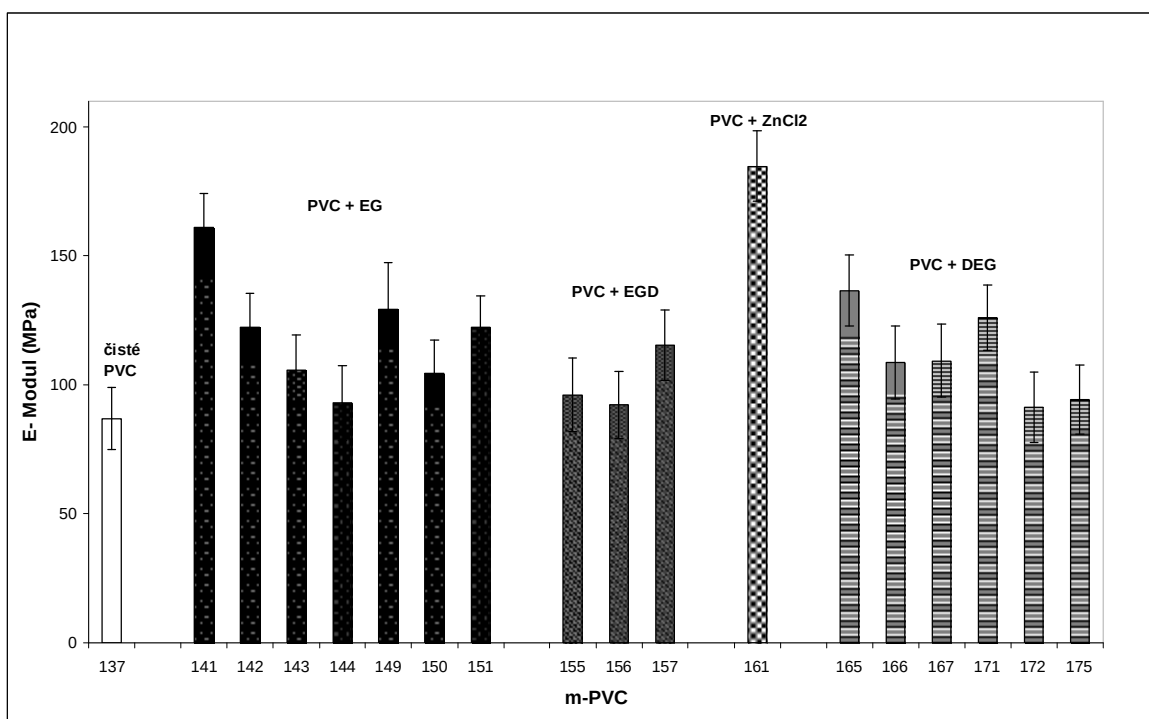
Závěrem lze říci, že dochází v některých případech k zajímavým posunům jednotlivých maxim a je nutné těmto jevům věnovat v budoucnu pozornost. Zejména se otevírá otázka, zda je možné dát do korelace posun vazby Si(Al)-O-Si(Al) a úroveň výsledné interkalace.

4.3 Vyhodnocení výsledků tahová zkouška

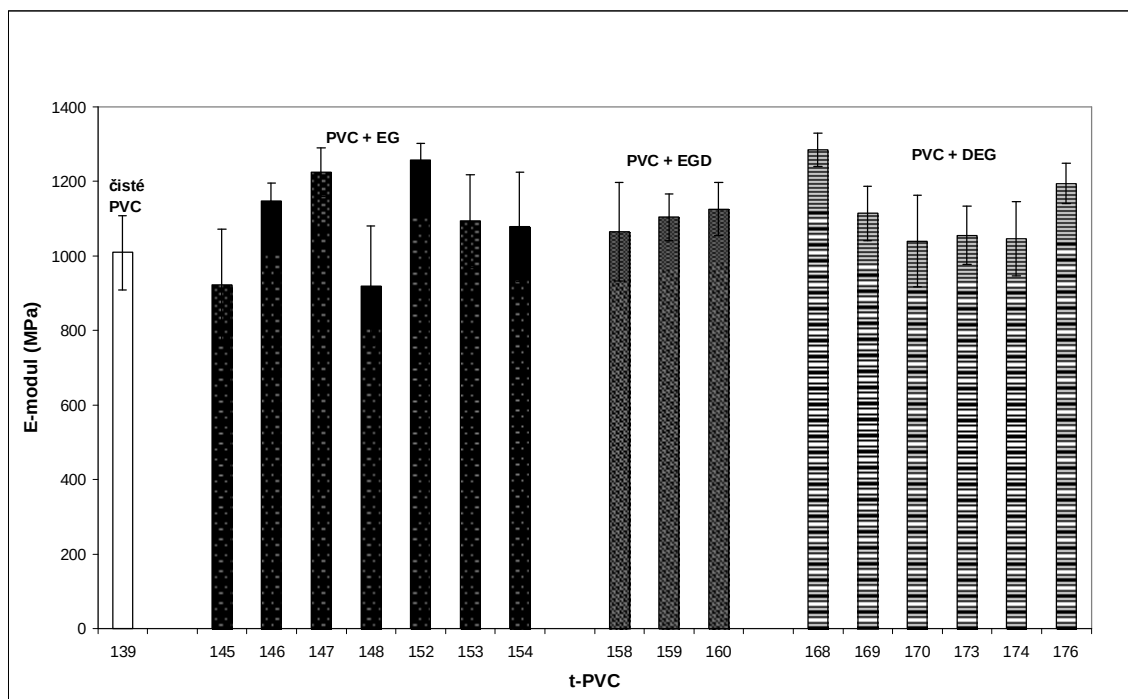
V této kapitole byl hodnocen vliv jednotlivých interkalátů a vliv koncentrací těchto interkalátů na mechanické vlastnosti.

Získané hodnoty tahové zkoušky jsou uvedeny v příloze P4 pro směsi m-PVC a v příloze P5 pro směsi t-PVC.

Byly sledovány tyto veličiny: E-modul (MPa), tažnost (%), pevnost v tahu (MPa), pevnost v 10 %, 50 % a 100 % prodloužení (MPa). Hodnoty jsou výsledkem aritmetického průměru z 8 měření.



Obr. 25. Porovnání E-modulu připravených směsí m-PVC s čistým m-PVC



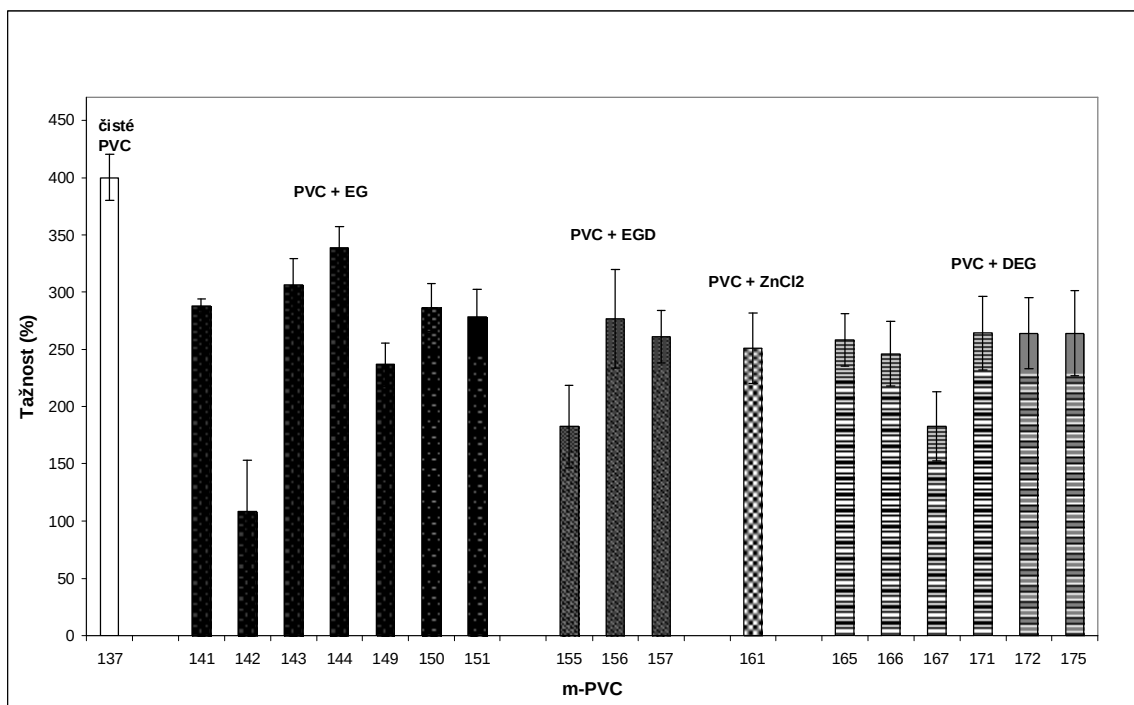
Obr. 26. Porovnání E-modulu připravených směsí t-PVC s čistým t-PVC

Na obrázcích 25 a 26 jsou porovnány hodnoty E-modulů připravených směsí m-PVC a t-PVC s čistými PVC.

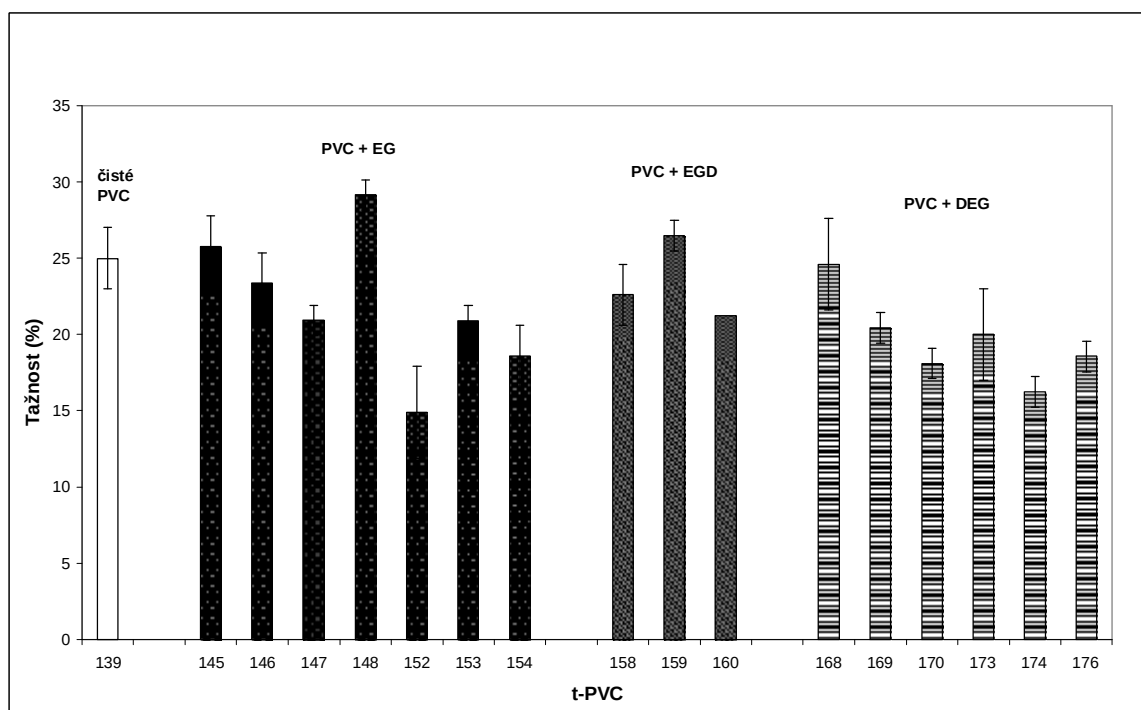
U měkkého PVC, které má hodnotu E-modulu 87 MPa, došlo k nejvyšší změně u směsi m-PVC 161 s interkalátem ZnCl_2 . Změna hodnoty E-modulu dosáhla 112 %.

U tvrdého PVC, kde hodnotu E-modulu čistého t-PVC je 1008 MPa, vykazují hodnoty u všech směsí podobné hodnoty jako u čistého t-PVC, zvýšení hodnoty proběhlo pouze do 27 %.

Obecně lze říci, že připravené interkaláty pro m-PVC i t-PVC rozhodně E-modul nesnižují, ba naopak hodnoty E-modulu u připravených směsí ve většině případů rostly.



Obr. 27. Porovnání tažnosti připravených směsí m-PVC s čistým m-PVC

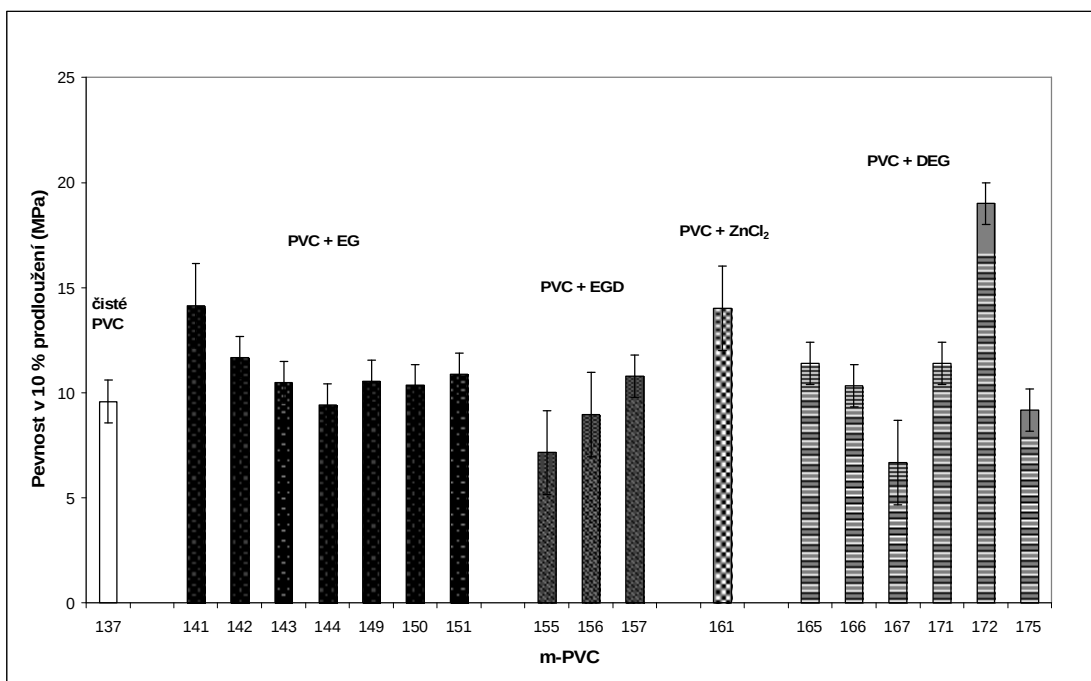


Obr. 28. Porovnání tažnosti připravených směsí t-PVC s čistým t-PVC

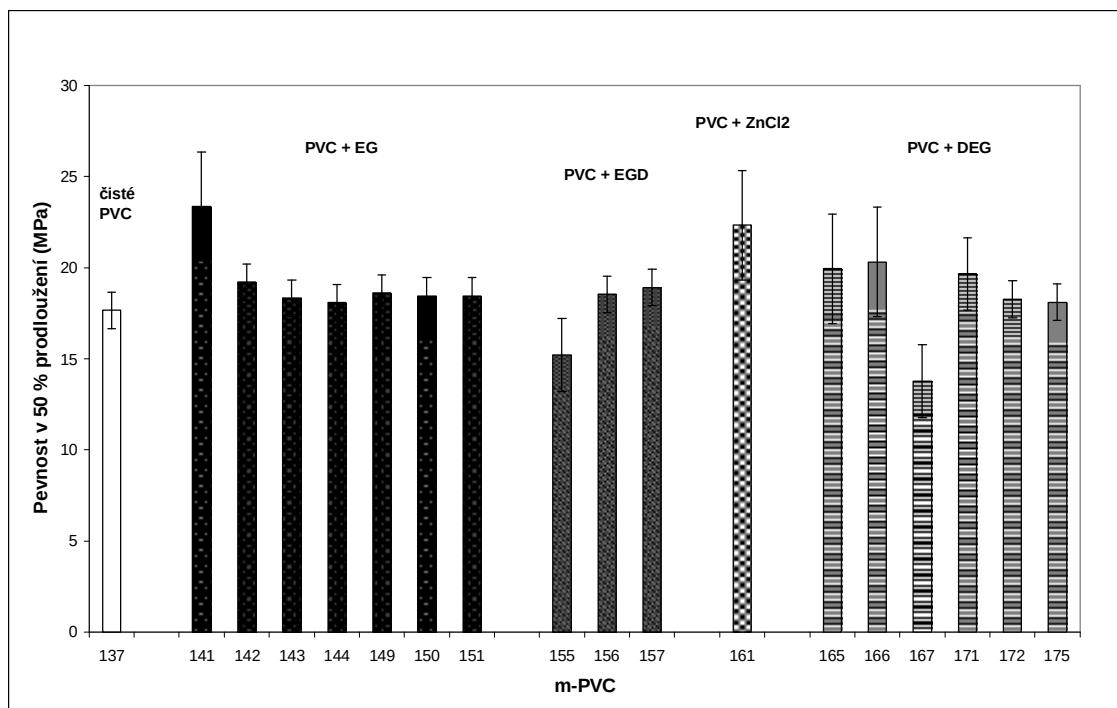
Na obrázku 27 a 28 lze vidět hodnoty tažnosti tahové zkoušky pro m-PVC i t-PVC. Z grafu lze usoudit, že se zvyšujícím se E-modulem u m-PVC se tažnost snižuje. Plnivo u těchto směsí plní ztužující funkci, proto se hodnoty tažnosti snižují.

Čisté m-PVC vykazuje hodnotu 400 % protažení. Oproti tomu se hodnoty tažnosti směsí m-PVC s interkaláty snížily v průměru o 36 %. K nejmenšímu snížení došlo u vzorku m-PVC 144 (o 15 %).

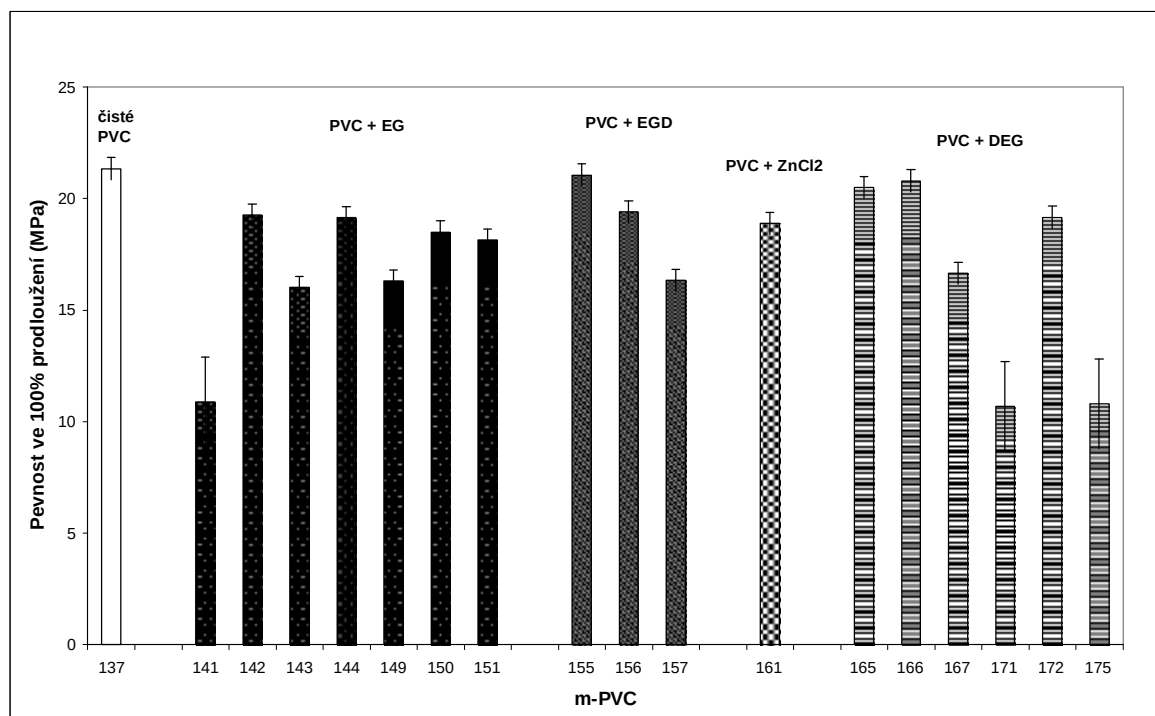
U t-PVC tomu není jinak. Hodnoty tažnosti připravených směsí t-PVC s interkaláty jsou nižší než hodnoty čistého t-PVC, který vykazuje 25 %-ní tažnost. Jediná směs t-PVC s 30 % EG interkalátem vykazovala vyšší hodnotu tažnosti než čisté t-PVC a to o 17 % (hodnoty E-modul srovnatelné s čistým materiálem).



Obr. 29. Srovnání hodnot pevnosti v 10 % prodloužení m-PVC



Obr. 30. Srovnání hodnot pevnosti v 50 % prodloužení m-PVC



Obr. 31. Srovnání hodnot pevnosti ve 100 % prodloužení m-PVC

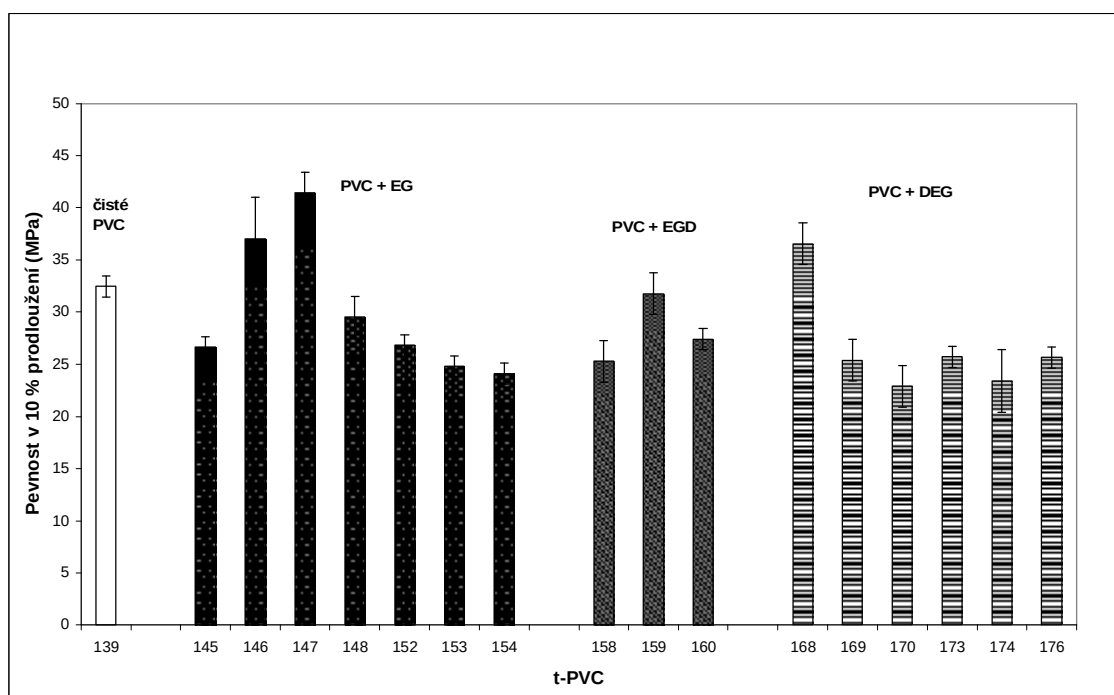
Obrázky 29 – 31 ukazují výsledky pevnosti při 10-ti, 50-ti a 100 % prodloužení připravených m-PVC/interkalát směsí a jsou srovnávány s čistým materiálem m-PVC.

U interkalovaných m-PVC směsí pevnost v 10 % prodloužení nabyla vyšších hodnot než hodnota pevnosti v 10 % prodloužení u čistého m-PVC. Nejvyšší hodnoty vykazovaly vzorky 141, 161 a 721 m-PVC.

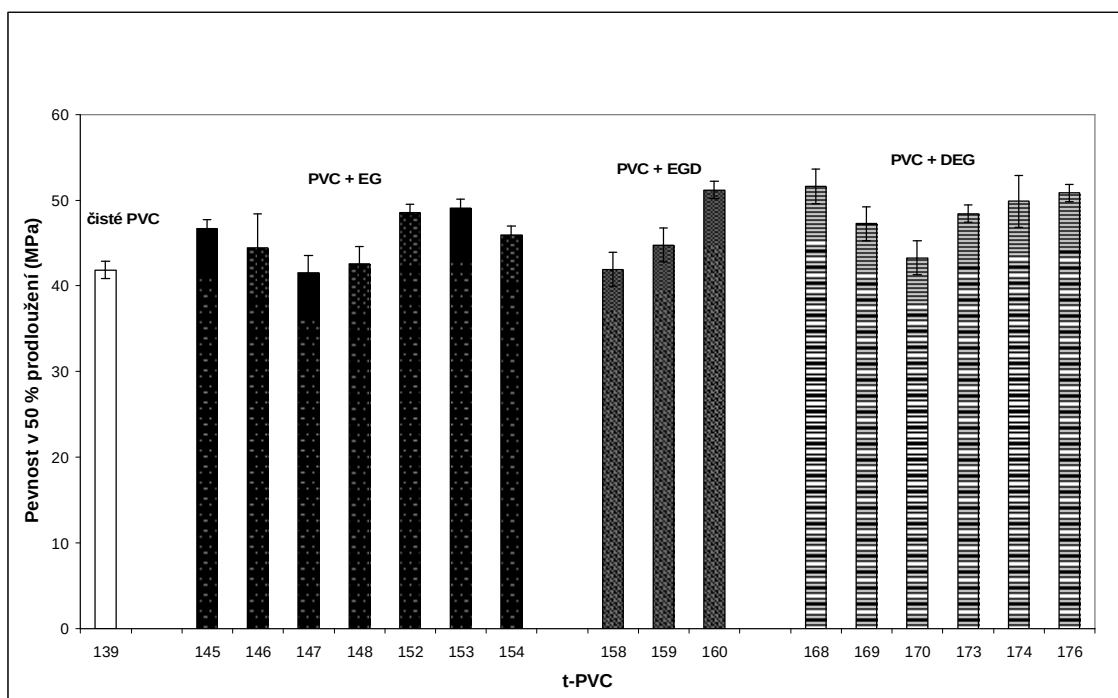
V případě 50 % prodloužení se skoro ve všech vzorcích hodnoty připravených směsí m-PVC a referenčního materiálu vyrovnaly. Nejvyšší hodnoty si podržely opět materiály 141, 161 m-PVC.

Pro hodnoty 100 % prodloužení je charakteristické finálnímu snížení hodnot pevnosti oproti hodnotě čistého m-PVC. Průměrně hodnoty klesly o 19 %.

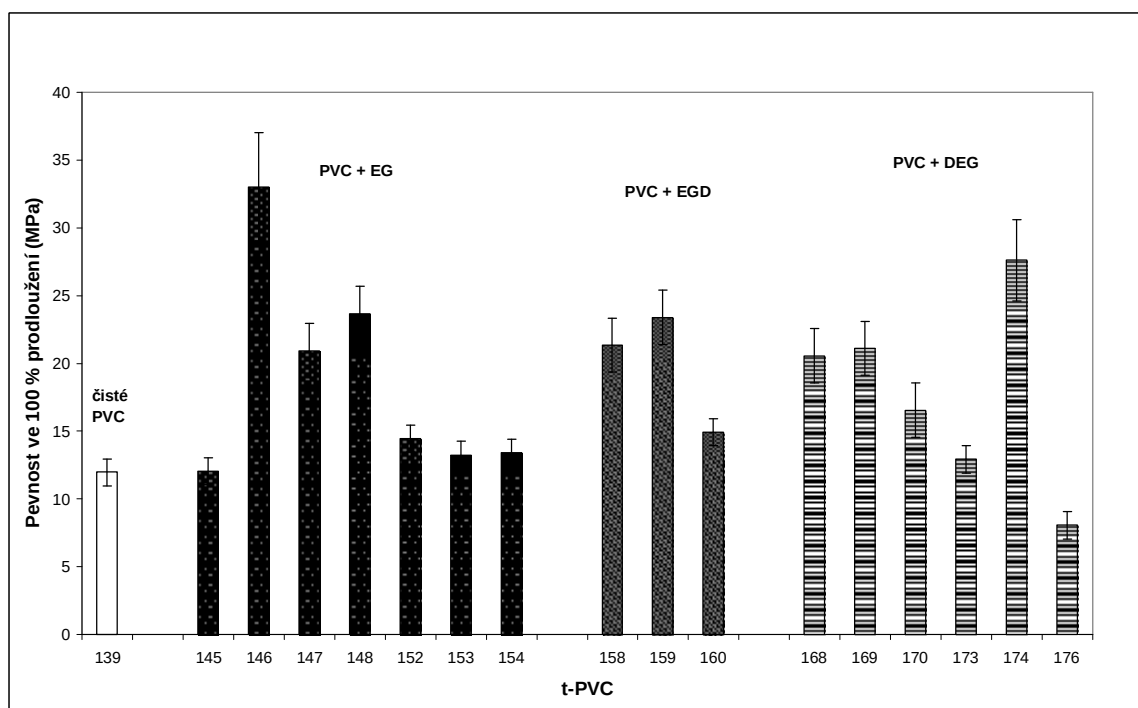
Jako nejvhodnější interkalační systémy se z tohoto pohledu jeví interkalát 6 (15%DEG/15%DOP/Na⁺) a 18 (5%ZnCl₂/Na⁺).



Obr. 32. Srovnání hodnot pevnosti v 10 % prodloužení t-PVC



Obr. 33. Srovnání hodnot pevnosti v 50 % prodloužení t-PVC



Obr. 34. Srovnání hodnot pevnosti ve 100 % prodloužení t-PVC

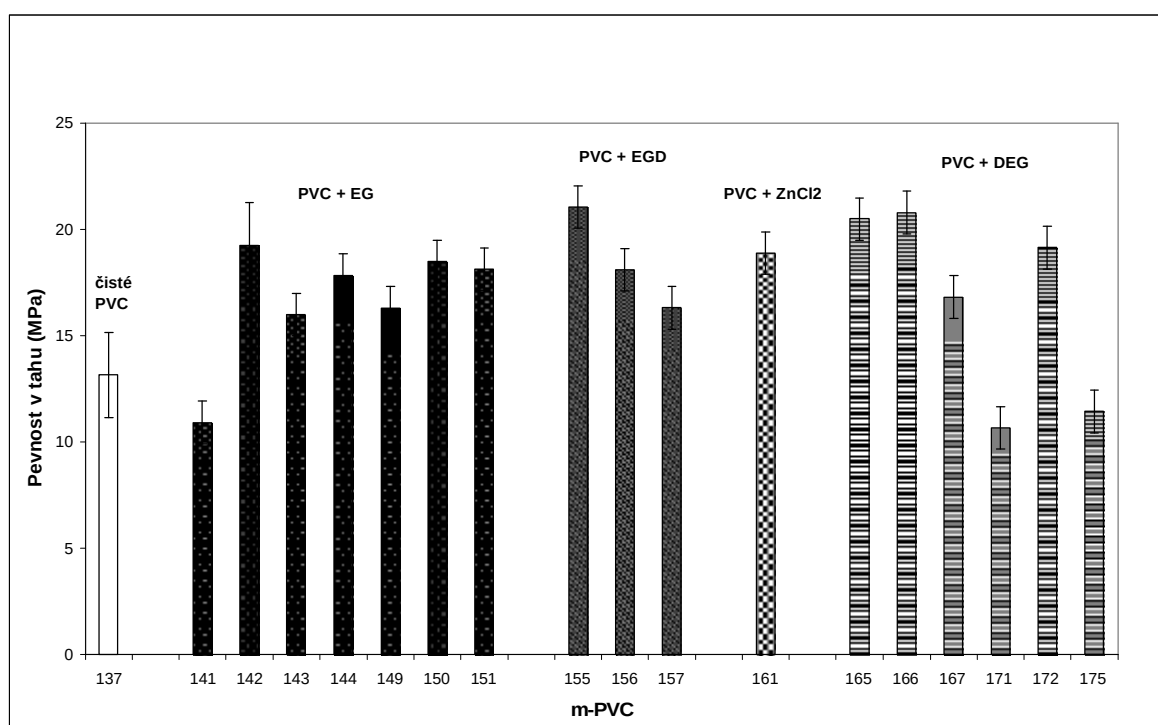
Obrázky 32 – 34 ukazují výsledky pevnosti při 10-ti, 50-ti a 100 % prodloužení připravených t-PVC/interkalát směsí a jsou srovnávány s čistým materiálem t-PVC.

U interkalovaných t-PVC směsí hodnoty pevnosti v 10 % prodloužení převážně u všech vzorků klesly. Výjimku tvořily vzorky 146, 147 a 168 m-PVC, u kterých došlo ke zvýšení této hodnoty o 38 %.

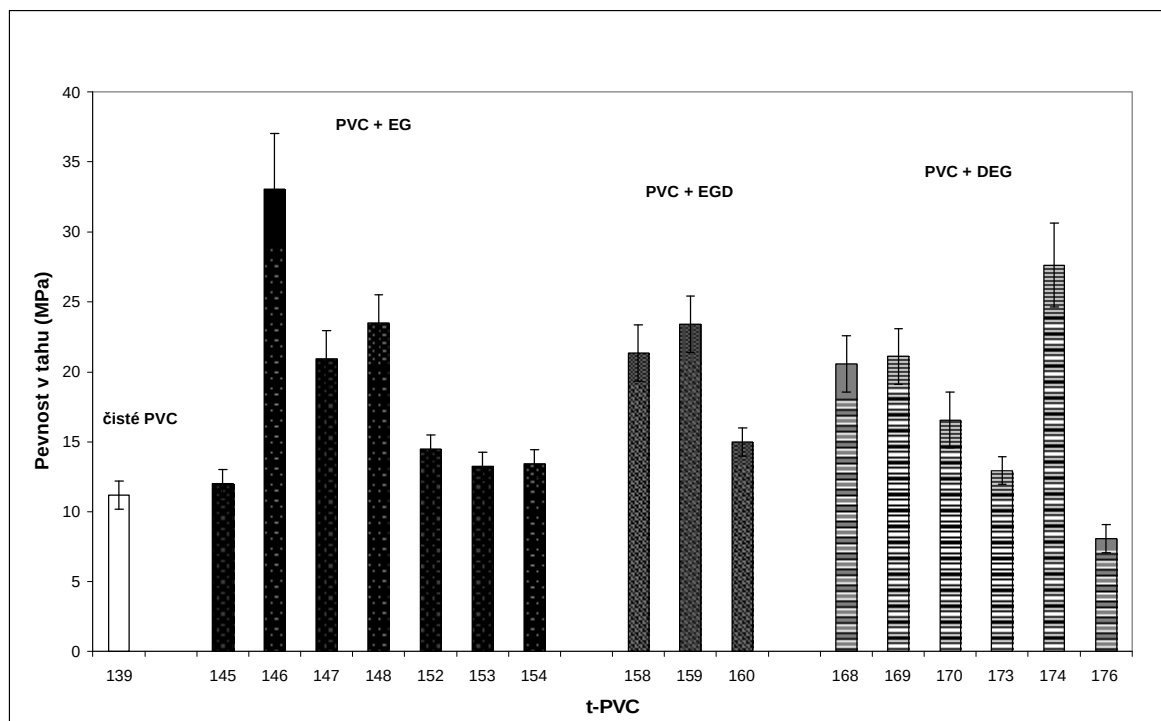
Pevnosti v 50 % prodloužení se u všech vzorků mírně zvýšily. Bylo pozorováno zvýšení maximálně do 29 % . Nejvyšší hodnoty vykazoval vzorek 168 t-PVC.

Pevnost ve 100 % prodloužení nevykazuje jednotný trend. U poloviny vzorků se pevnosti vyrovnaly hodnotám čistého t-PVC a u druhé poloviny se hodnoty zvýšily ve většině případů o 93 %.

Jako nejefektivnější interkalát pro směsi t-PVC se z tahové zkoušky jeví interkalát č. 1 (5% DEG/Na⁺) a 8 (15% EG/Na⁺). Dobré výsledky vykazuje rovněž 148 t-PVC s interkalátem č. 10 (30% EG/Na⁺).



Obr. 35. Porovnání hodnot pevnosti v tahu m-PVC



Obr. 36. Porovnání hodnot pevnosti v tahu t-PVC

Na obrázku 35 a 36 jsou zaznamenány hodnoty pevnosti v tahu směsí m-PVC a t-PVC. Byly porovnávány naměřené hodnoty čistých PVC a připravených směsí PVC s interkaláty.

U obou typů PVC došlo k viditelným změnám hodnot pevnosti v tahu a to převážně ke zvýšení hodnot.

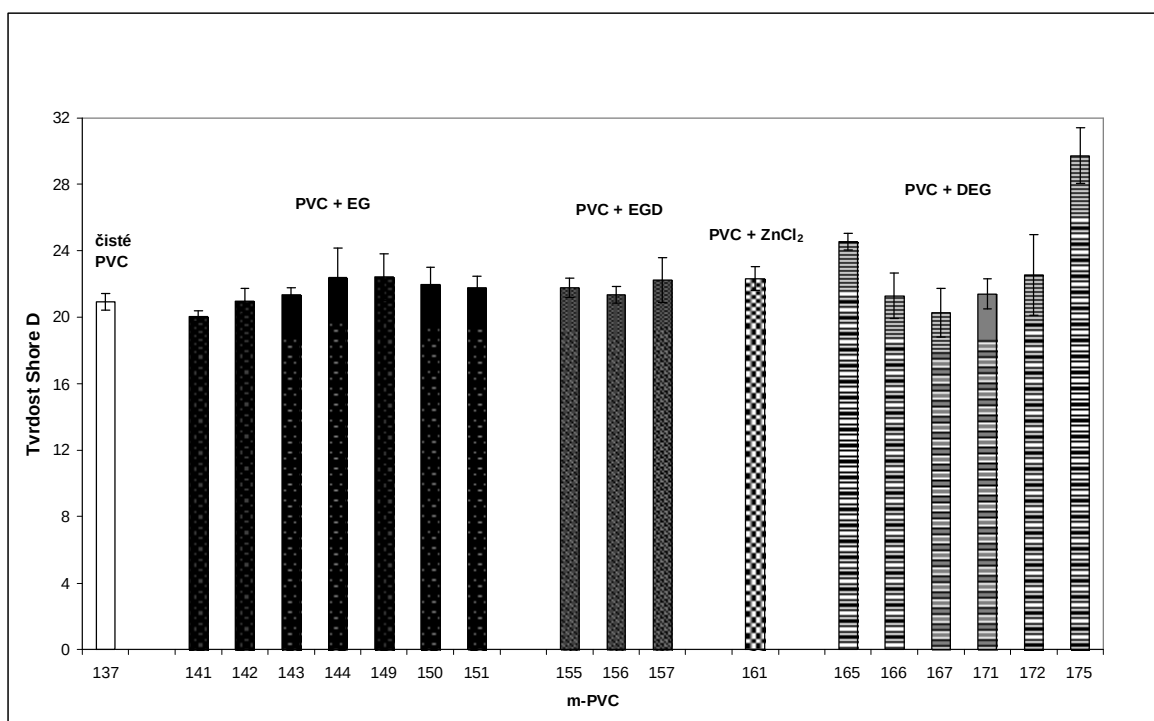
U vzorků m-PVC bylo dosaženo největšího zvýšení u vzorku 155 m-PVC (nárůst o 60 %), který však v ostatních sledovaných parametrech nedosahuje tohoto zvýšení. Zvýšení pevnosti v tahu lze sledovat i u dříve popisovaných vzorků 161 (43 %) a 172 m-PVC (46 %). Jako nejefektivnější interkalát se z tohoto hlediska pro m-PVC jeví č.15 (15% EGD/Na⁺).

V případě t-PVC bylo dosaženo nejvyššího zlepšení pevnosti v tahu u vzorků 146 (nárůst o 195 %), 148 (109 %) a 174 t-PVC (147 %). Z tohoto kritéria plyne, že nejefektivnější interkalátem se jeví pro t-PVC interkalační směs č. 8 (5% EG/Na⁺).

4.4 Vyhodnocení výsledků zkoušky tvrdosti Shore D

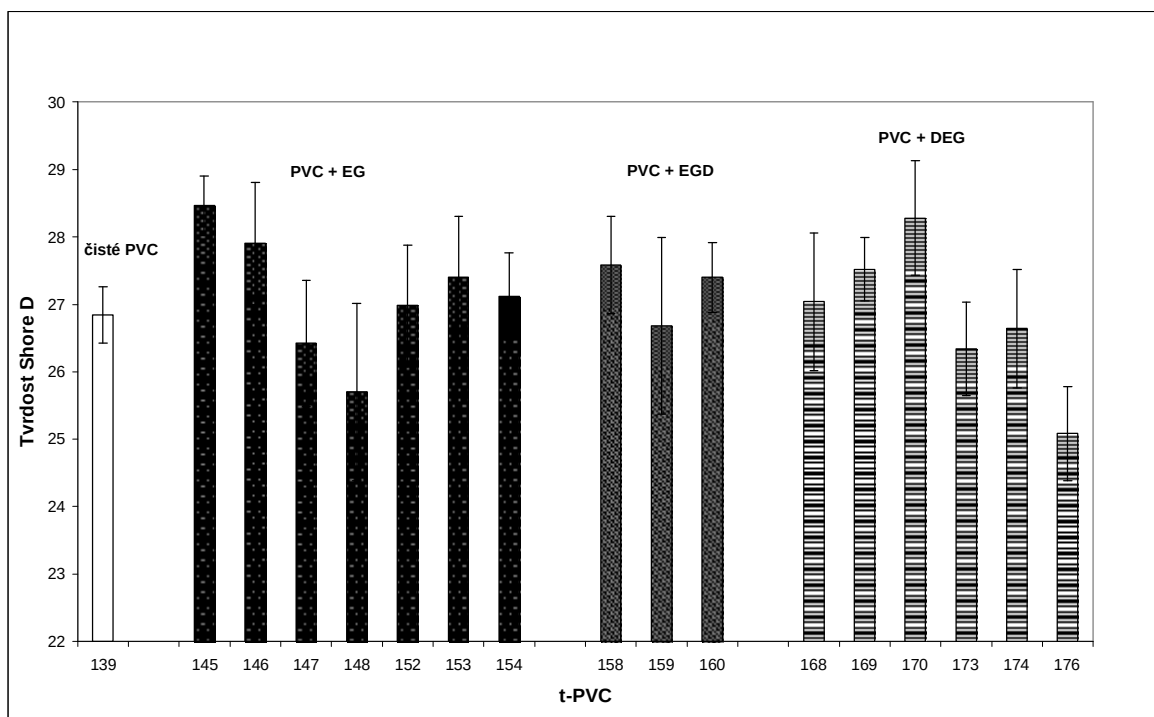
Stanovení tvrdosti Shore D bylo provedeno pomocí digitálního přístroje pro měření tvrdosti Shore A a Shore D.

Tabulka naměřených hodnot tvrdosti Shore D pro m-PVC je v uvedena v příloze P3.



Obr. 37. Porovnání hodnot tvrdosti Shore D m-PVC

Nejvyšší hodnotu tvrdosti prokazuje vzorek 175 m-PVC. Ve srovnání s čistým PVC se hodnota tvrdosti zvýšila o 42 %. Ostatním vzorkům m-PVC se vesměs hodnoty tvrdosti nezměnily. Z grafu je zřejmé, že nejvíce ovlivní tvrdost interkalační směs č. 5 (15%DEG s 10% H₂O a 15% DOP).

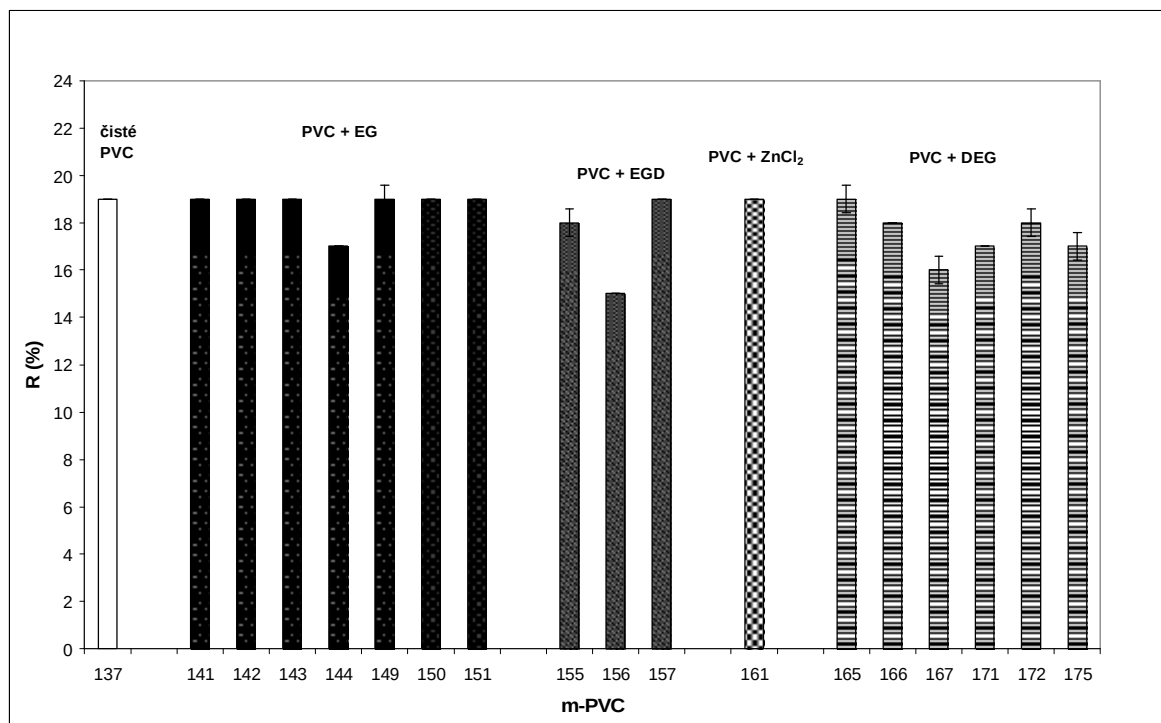


Obr. 38. Porovnání hodnot tvrdosti Shore D t-PVC

Nejvyšší hodnotu tvrdosti prokazuje vzorek č. 145. Ve srovnání s čistým t-PVC se hodnota tvrdosti zvýšila o 6 %, což není výrazná změna. Jedná se o vzorek t-PVC obsahující interkalát č. 7 (2,5% DEG/Na⁺). Z grafu je viditelné, že se zvyšující se koncentrací DEG se hodnoty tvrdosti snižují. Vzorek 148 t-PVC s 30 % EG vykazuje dokonce hodnotu o 4 % nižší než čisté t-PVC.

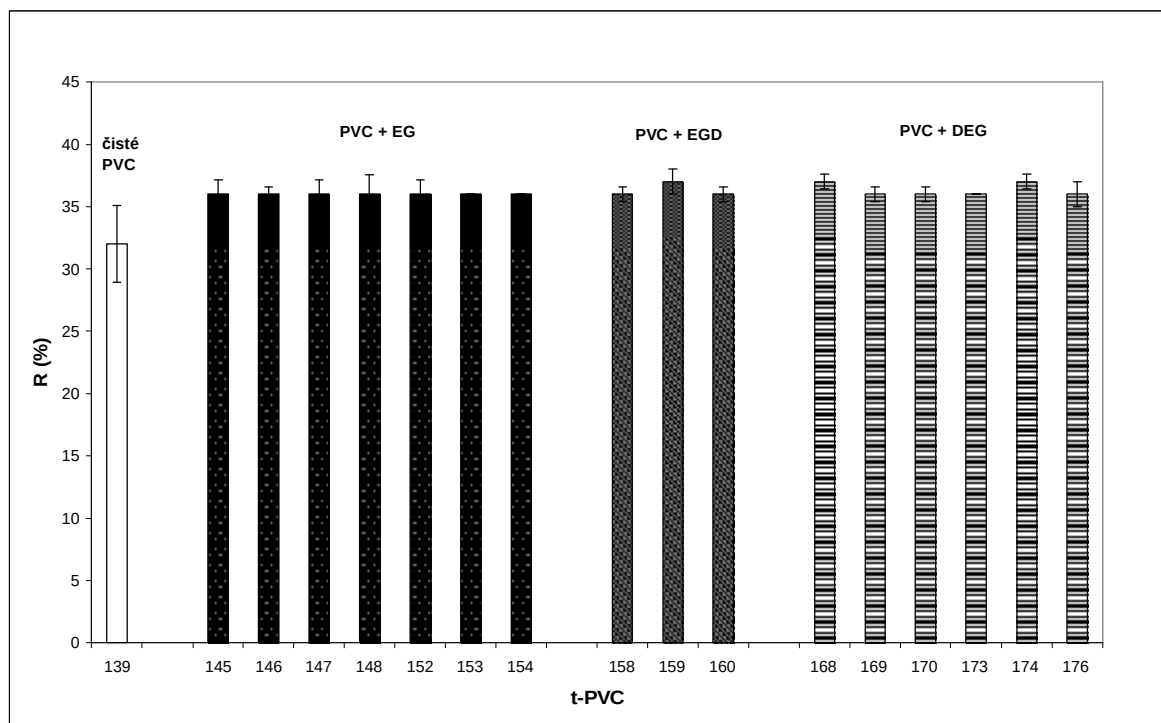
4.5 Vyhodnocení zkoušky odrazové pružnosti Schob

Tabulka naměřených hodnot odrazové pružnosti je uvedena pro m-PVC v příloze P1 a pro t-PVC v příloze P2.



Obr. 39. Srovnání hodnot odrazové pružnosti m-PVC

U zkoušky odrazové pružnosti nedošlo k výrazné změně. Čisté m-PVC vykazuje stejnou hodnotu jako připravené směsi m-PVC s interkaláty. Největší změny byla zaznamenány u vzorků č. 144 a 156, u kterých došlo ke snížení hodnot odrazové pružnosti o 10 a 21 %. Např. u vzorků s obsahem interkalátem DEG (vzorky 165, 166, 167) se hodnoty odrazové pružnosti postupně snižují se zvyšujícím obsahem koncentrací DEG.



Obr. 40. Srovnání hodnot odrazové pružnosti t-PVC

Při porovnávání výsledků zkoušky odrazové pružnosti u t-PVC lze říci, že ve všech případech směsí t-PVC s interkaláty došlo ke zvýšení hodnoty odrazové pružnosti v rozmezí od 12 do 15 % oproti čistému t-PVC. Lze z toho usoudit, že použité interkaláty odrazovou pružností u t-PVC výrazně neovlivňují či jen ji nepatrně zvyšují.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit interkaláty prosté aminů, zhodnotit vliv koncentrací interkalačních činidel v procesu interkalace přírodního montmorillonitu a zároveň ověřit možnosti použití v polymer/jíl nanokompozitní systému.

Prvním krokem v postupu přípravy interkalátů byla modifikace montmorillonitu. Pro funkci interkalačních činidel byly vybrány ethylenglykol, ethylenglykol–diacetát, diethylenglykol a chlorid zinečnatý. Dále byly připraveny interkalační směsi s dioktyftalátem, oktadecylaminem a vodou. Interkalace byla provedena ion-dipólovou metodou. Takto připravená plniva byla použita ve směsi s polyvinylchloridem, který hrál roli polymerní matrice.

Struktura výsledného interkalátu i PVC/jíl systému (tj úroveň interkalace či exfoliace) byla hodnocena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Z výsledků RTG záznamů je zřejmé, že nejvhodnějšími interkalačními činidly jsou interkaláty č. 3 (30% DEG/Na⁺), 30 % EG a 15 % EGD. Ze záznamů RTG lze odvodit, že u takto připravených PVC směsí lze docílit jisté míry interkalace, ale pravděpodobně nedosáhneme úplné exfoliace. Avšak i tato interkalace či částečná exfoliace může ovlivnit fyzikální vlastnosti PVC/jíl systému. V případě použití interkalačního činidla ZnCl₂ byla použita pouze 5% koncentrace a to jen pro jednu směs m-PVC (č. 161). Více směsí PVC nebylo připraveno z důvodu velkého obsahu koncentrace ZnCl₂, která způsobila degradaci směsi již při procesu vytlačování směsi. Interkalát č. 18 přesto výrazným způsobem ovlivnil mechanické vlastnosti výsledné polymerní směsi. V malé koncentraci představuje ZnCl₂ tedy rovněž nadějný interkalát, který může být využit v interkalačních směsích. Další hodnocení struktury je nutno provést pomocí mikroskopických zkoušek.

Dále byly hodnoceny mechanické vlastnosti připravených PVC nanokompozitů, které byly vždy srovnávány se směsí čistého PVC. Z výsledků tahové zkoušky vyplývá, že připravené interkaláty ve většině případů zlepšily mechanické vlastnosti jako E-modul (č.161 o 112 %), pevnost v tahu (č. 155 o 60 %), tažnost (č. 148 o 17 %). Z výsledků je možné odvodit, že se zvyšujícím se E-modulem u směsí PVC hodnoty tažnosti klesají. Organofilizovaný jí u těchto směsí plní ztužující funkci, proto se hodnoty tažnosti snižují.

Z mechanickými zkouškami souvisí rovněž hodnoty tvrdosti a odrazové pružnosti. Z výsledků plyne, že připravené interkaláty ve směsi s PVC hodnoty tvrdosti téměř nezměnily. Rovněž u zkoušky odrazové pružnosti nebyla zaznamenána žádná výrazná změna. Lze z toho usoudit, že použité interkaláty ve směsích PVC tvrdost a odrazovou pružnosti výrazně neovlivňují, či jen ji nepatrně zvyšují (12 - 15%).

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- (1) KUBÍK, J., GRUNDĚL, R. a kol. *PVC výroba, zpracování a použití*. 2. přeprac. a rozšíř. vydání Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 660 s. 04-619-65.
- (2) ŠTEPEK, J. *Zpracování plastických hmot*. Praha: SNTL, 1966.
- (3) MLEZIVA, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. 528 s. ISBN: 80-901570-4-1.
- (4) ŠTEPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, K. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha, 1989.
- (5) SCHATZ, M., VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. Praha: VŠCHT, 1988. 276 s.
- (6) VESELÝ, K. *Polymery – struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie, 1992. 177 s. ISBN: 80-02-00951-7.
- (7) ZÁMORSKÝ, Z. *Nauka o polymerech II*. Brno: VUT, 1980. 235 s. 55-610-80.
- (8) DOLEŽAL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Praha: SNTL, 1981. 712 s. 04-631-81.
- (9) WEISS, Z., KUŽVARK, M. *Jílové minerály, jejich struktura a využití*. Praha: Karolinu.
- (10) Arnika – zelená stránka. [online]. [cit. 2005-03-23] Dostupný z URL: <<http://www.arnika.cz>>
- (11) RYBNÍKÁKÁŘ, F., DITRYCH, Z., KLÁCEL, Z., ORDET, O. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: SNTL, 1965. 420 s. 04-628-65.
- (12) RAAB, M. *Materiály a člověk*. Encyklopedický dům, s.r.o., 1999. 228 s. ISBN: 80-86044-13-0.
- (13) MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů – struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. SNTL/ALFA, 1987. 308 s. 04-634-87.
- (14) KRAUS, I. *Úvod do strukturní rentgenografie*. Academia Praha, 1985. 236 s.
- (15) TOMIS, F. *Gumárenská a plastikářská technologie – zpracovatelské procesy*. Brno: VUT. 1987. 289 s. 55-552-87.
- (16) ČSN EN ISO 868 Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)
- (17) ČSN 62 1480 Odrazová pružnost
- (18) ČSN EN ISO 527 – 3 Stanovení tahových vlastností
- (19) VONDRÁČEK, P., *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. Praha: VŠCHT. 1988. 235 s. skripta.
- (20) Chen, T. K., Tien, Y. I., Wei, K. H. *Polymer*. 41, 2000. 1345-1353

- (21) Yao, K. J., Song, M., Hourston, D. J., Luo, D. Z. *Polymer*. 43, 2002. 1017-1020
- (22) Wang, Zhen, Pinnavaia, T. *Chem. Mater.* 10, 1998. 3769-3771
- (23) Hengzhen Shi, Tie Lan, Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.* 8, 1996. 1584-1587
- (24) Limin Liu, Zongneng Qi, Xiaoguang Zhu. *J. Appl. Polym. Sci.* 71(7), 1999. 1133-1138
- (25) Laus, M., Francescangeli, O., Sandrolini, F. *J. Mater. Res.* 12(11), 1997. 3134-3139
- (26) Luleč University of Technology: Division of Polymer Engineering. *Synthesi and Characterisation of Thermoset-Clay Nanokomposites* by Xavier Kormann
- (27) Katedra strojírenské technologie: Technická univerzita v Liberci.[online].
[cit. 2005-03-02] Dostupný z URL:
<<http://www.ksp.vslib.cz>>
- (28) Southern Clay Products by Bob Briel – Senior Scientific. [online].[cit. 2005-04-24]
Dostupný z URL:
<<http://www.psrc.usm.edu>>
- (29) Cornell University: Materials Science and Engineering.[online].[cit. 2005-04-22]
Dostupný z URL:
<<http://www.nanoclay.com>>
- (30) Materials research laboratory: University of Kalifornia, Santa Barbara. [online].
[cit. 2005-03-21] Dostupný z URL:
<http://www.mrl.ucsb.edu>>
- (31) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [online]. [cit. 2005-05-02]
Dostupný z URL:
<http://lms.vscht.cz>>
- (32) Janice L. Bishop, Enver Murad, J. *Raman. Spectrosc.*,35: 2004. 480-486. [online]
[2005-4-30] Dostupný z URL:
<http://www.interscience.wiley.com>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DEG	diethylenglykol	
DEHP	di-2-ethylhexyl ftalát	
DOP	dioktylftalát	
EG	ethylenglykol	
EGD	ethylenglykol – diacetát	
FT–IR	infračervená spektroskopie	
HCB	hexachlorbenzen	
HCl	kyselina chlorovodíková	
H ₂ O	voda	
MMT	montmorillonit	
m-PVC	měkký polyvinylchlorid	
ODA	oktadecylamin	
PVC	polyvinylchlorid	
PCB	polychlorované bifenily	
PCDEs	furany	
PCDDs	dioxiny	
RTG	rentgenografie	
t-PVC	tvrdý polyvinylchlorid	
ZnCl ₂	chlorid zinečnatý	
A _o	průřez tělesa	[mm ²]
b _o	šířka tělesa	[mm]
c	rychlost světla	[m/s]
d	mezirovinná vzdálenost	[nm]
E	Youngův modul	[MPa]
E', E''	energie vyššího a nižšího energetického stavu	[erg]
h	Planckova konstanta	
h	výška odrazu nárazníku kyvadla po návratu	[mm]
h _o	výška tělesa	[mm]
H	výška zdvihu nárazníku kyvadla ve výchozím postavení	[mm]
l	výchozí délka tělesa	[mm]
l _o	původní délka tělesa	[mm]
l _t	délka tělesa při přetržení	[mm]

Δl	délková změna	[mm]
R	odrazová pružnost	[%]
λ	vlnová délka	[nm]
ε	poměrné prodloužení tělesa	[%]
ε_t	tažnost	[%]
σ	napětí	[MPa]
Θ	úhel	[°]
ν	vlnčet absorpční čáry	[cm ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Interkalovaný materiál a jeho exfoliaci
- Obr. 2. Typy výsledných hybridních systémů typu polymer/jíl
- Obr. 3. Uspořádání MMT
- Obr. 4. Struktura MMT
- Obr. 5. Rentgenový difraktometr
- Obr. 6. Braggova rovnice
- Obr. 7. FT-IR spektrometr: AVATAR – 320 firmy Nicolet
- Obr. 8. Těleso před deformací
- Obr. 9. Trhací přístroj INSTRON
- Obr. 10. Zkušební tělísko pro tahovou zkoušku - oboustranná lopatka
- Obr. 11. Zkušební hrot tvrdoměru typu D
- Obr. 12. RTG záznam sodného typu jílu Na^+
- Obr. 13. RTG záznam interkalátu DEG
- Obr. 14. RTG záznam směsí PVC s interkalátem DEG
- Obr. 15. RTG záznam interkalátu EG
- Obr. 16. RTG záznam směsí PVC s interkalátem EG
- Obr. 17. RTG záznam interkalátu EGD
- Obr. 18. RTG záznam směsí PVC s interkalátem EGD
- Obr. 19. RTG záznam interkalátu ZnCl_2
- Obr. 20. RTG záznam směsí m-PVC s interkalátem ZnCl_2
- Obr. 21. FT-IR spektra referenčních látek: Na^+ , EG a DEG
- Obr. 22. FT-IR spektra interkalátů s DEG
- Obr. 23. FT-IR spektra interkalátů s EG
- Obr. 24. FT-IR spektra ZnCl_2 a jeho interkalátů
- Obr. 25. Porovnání hodnot E-modulu připravených směsí m-PVC s čistým m-PVC
- Obr. 26. Porovnání hodnot E-modulu připravených směsí t-PVC s čistým t-PVC
- Obr. 27. Porovnání hodnot tažnosti připravených směsí m-PVC s čistým m-PVC
- Obr. 28. Porovnání hodnot tažnosti připravených směsí t-PVC s čistým t-PVC
- Obr. 29. Srovnání hodnot pevnosti v 10 % prodloužení m-PVC
- Obr. 30. Srovnání hodnot pevnosti v 10 % prodloužení t-PVC
- Obr. 31. Srovnání hodnot pevnosti v 50 % prodloužení m-PVC
- Obr. 32. Srovnání hodnot pevnosti v 50 % prodloužení t-PVC

- Obr. 33 Srovnání hodnot pevnosti v 100 % prodloužení m-PVC
- Obr. 34. Srovnání hodnot pevnosti v 100 % prodloužení t-PVC
- Obr. 35 Porovnání hodnot pevnosti v tahu m-PVC
- Obr. 36. Porovnání hodnot pevnosti v tahu t-PVC
- Obr. 37. Srovnání hodnot odrazové pružnosti m-PVC
- Obr. 38. Srovnání hodnot odrazové pružnosti t-PVC
- Obr. 39. Porovnání hodnot tvrdosti Shore D m-PVC
- Obr. 40. Porovnání hodnot tvrdosti Shore D t- PVC

SEZNAM TABULEK

Tab. I.	Nanoplniva
Tab. II.	Připravené interkaláty a kointerkaláty
Tab. III.	Receptura m-PVC – nášlapná vrstva podlahoviny
Tab. IV.	Receptura t-PVC - trubková
Tab. V.	Připravené směsi m-PVC
Tab. VI.	Připravené směsi t-PVC
Tab. VII.	Hodnoty mezivinných vzdáleností interkalátů a směsí PVC

SEZNAM PŘÍLOH

P1	Tabulka hodnot odrazové pružnosti m-PVC
P2	Tabulka hodnot odrazové pružnosti t-PVC
P3	Tabulka hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky m-PVC
P4	Tabulka hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky t-PVC
P5	Tabulka hodnot tahové zkoušky m-PVC
P6	Tabulka hodnot tahové zkoušky t-PVC

Přílohy

P1 Tabulka hodnot odrazové pružnosti m-PVC

Směsi	m-PVC	Tloušťka tělesa (mm)	Průměr tělesa (mm)	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Δ (%)	Medián R (%)
čisté PVC	137	7,16	43,97	19	19	19	0,00	19
EG	141	7,2	43,87	19	19	19	0,00	19
	142	7,35	43,92	19	19	19	0,00	19
	143	7,63	43,87	19	19	19	0,00	19
	144	7,37	43,83	17	17	17	0,00	17
	149	7,29	43,86	20	19	19	0,58	19
	150	7,42	43,88	19	19	19	0,00	19
EGD	151	7,39	43,91	19	19	19	0,00	19
	155	7,38	43,85	18	18	17	0,58	18
	156	7,49	43,81	15	15	15	0,00	15
	157	7,36	43,86	19	19	19	0,00	19
ZnCl ₂	161	7,56	43,9	19	19	19	0,00	19
DEG	165	7,33	43,89	19	19	18	0,58	19
	166	7,37	43,68	18	18	18	0,00	18
	167	6,91	44,01	17	16	16	0,58	16
	171	7,4	43,93	17	17	17	0,00	17
	172	7,36	43,84	19	18	18	0,58	18
	175	7,29	43,85	17	17	16	0,58	17

P2 Tabulka hodnot odrazové pružnosti t-PVC

Směsi	t-PVC	Tloušťka tělesa (mm)	Průměr tělesa (mm)	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Δ (%)	Medián R (%)
čisté PVC	139	7,31	44,08	28	32	34	3,0	32
EG	145	7,42	43,96	34	36	36	1,2	36
	146	7,59	43,97	36	36	37	0,6	36
	147	8,17	44,08	34	36	36	1,2	36
	148	7,36	43,92	35	38	36	1,5	36
	152	7,6	43,71	34	36	36	1,2	36
	153	8,05	43,84	36	36	36	0,0	36
	154	6,85	43,89	36	36	36	0,0	36
EGD	158	7,35	44,08	36	36	37	0,6	36
	159	7,87	44,03	36	38	37	1,0	37
	160	7,99	43,95	36	36	37	0,6	36
DEG	168	8,08	44,18	36	37	37	0,6	37
	169	7,99	43,92	36	37	36	0,6	36
	170	8,1	43,98	36	36	37	0,6	36
	173	7,87	43,91	36	36	36	0,	36
	174	8,47	43,74	36	37	37	0,6	37
	176	7,93	44,01	35	36	37	1,0	36

P3 Tabulka hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky m-PVC

Směsi	m-PVC	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Měření 4	Měření 5	Δ (Shore D)	Průměrná tvrdost (Shore D)
čisté PVC	137	21	21	21	21	22	0,5	21
EG	141	20	20	20	20	20	0,3	20
	142	20	21	22	21	21	0,8	21
	143	22	21	21	22	21	0,5	21
	144	23	21	22	20	25	1,8	22
	149	23	21	21	24	22	1,4	22
	150	23	22	21	21	22	1,1	22
	151	21	23	22	22	21	0,7	22
EGD	155	21	23	21	22	22	0,6	22
	156	22	21	21	21	22	0,5	21
	157	21	23	22	21	24	1,4	22
ZnCl ₂	161	22	23	23	22	22	0,7	22
DEG	165	25	24	25	25	24	0,5	25
	166	21	22	19	20	19	1,4	21
	167	24	20	21	21	20	1,5	20
	171	22	22	20	22	21	0,9	21
	172	27	21	21	21	22	2,4	23
	175	28	33	30	30	29	1,7	30

P4 Tabulka hodnot tvrdosti Shore D pro vzorky t-PVC

Směsi	t-PVC	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Měření 4	Měření 5	Δ (Shore D)	Průměrná tvrdost (Shore D)
čisté PVC	139	27	26	26	27	27	0,4	27
EG	145	28	28	28	29	28	0,4	28
	146	27	27	28	28	29	0,9	28
	147	27	26	25	28	26	0,9	26
	148	26	25	28	24	26	1,3	26
	152	27	27	27	28	26	0,9	27
	153	28	27	28	26	28	0,9	27
	154	27	28	27	26	28	0,7	27
EGD	158	27	28	29	27	27	0,7	28
	159	28	27	27	27	24	1,3	27
	160	27	27	28	27	27	0,5	27
ZnCl₂	-						-	-
DEG	168	28	27	26	26	27	1,0	27
	169	28	27	27	28	28	0,5	28
	170	29	28	29	28	28	0,9	28
	173	27	25	26	26	26	0,7	26
	174	26	26	27	27	27	0,9	27
	176	25	26	25	24	25	0,7	25

P5 Tabulka hodnot tahové zkoušky m-PVC

Interkalát	m-PVC	E-Modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v 10 % prodloužení (MPa)	Pevnost v 50 % prodloužení (MPa)	Pevnost ve 100 % prodloužení (MPa)	Pevnost v tahu (MPa)
Čisté PVC	137	87	400	10	18	21	13
EG	141	161	288	14	23	11	11
	142	122	108	12	19	19	19
	143	106	306	11	18	16	16
	144	93	339	9	18	19	18
	149	129	237	11	19	16	16
	150	104	286	10	18	19	19
	151	122	278	11	18	18	18
EGD	155	96	183	7	15	21	21
	156	92	277	9	19	19	18
	157	115	261	11	19	16	16
ZnCl₂	161	185	251	14	22	19	19
DEG	165	137	258	11	20	21	21
	166	109	246	10	20	21	21
	167	109	183	7	14	17	17
	171	126	264	11	20	11	11
	172	91	264	19	18	19	19
	175	94	264	9	18	11	11

P6 Tabulka hodnot tahové zkoušky t-PVC

Interkalát	t-PVC	E-modul (MPa)	Tažnost (%)	Pevnost v 10 % prodloužení (MPa)	Pevnost v 50 % prodloužení (MPa)	Pevnost ve 100 % prodloužení (MPa)	Pevnost v tahu (MPa)
Čisté PVC	139	1008,63	24,99	32,49	41,83	11,97	11,18
EG	145	922,56	25,77	26,66	46,69	12,04	12
	146	1146,41	23,35	37,05	44,44	33,03	33,03
	147	1224,97	20,91	41,43	41,5	20,93	20,93
	148	919,9	29,15	29,52	42,61	23,67	23,47
	152	1257,32	14,89	26,82	48,53	14,45	14,45
	153	1093,24	20,88	24,81	49,1	13,25	13,25
	154	1078,15	18,6	24,1	45,95	13,41	13,41
EGD	158	1065,01	22,61	25,28	41,91	21,35	21,35
	159	1104,01	26,47	31,77	44,77	23,39	23,39
	160	1125,95	21,25	27,4	51,19	14,93	14,98
DEG	168	1284,67	24,6	36,55	51,61	20,56	20,56
	169	1114,17	20,43	25,4	47,24	21,1	21,1
	170	1039,16	18,09	22,89	43,26	16,54	16,54
	173	1054,91	20	25,71	48,43	12,94	12,94
	174	1045,66	16,24	23,4	49,88	27,62	27,62
	176	1193,77	18,56	25,66	50,84	8,08	8,08

