

Nanokompozity typu polypropylen/jíl

Polypropylene/clay nanocomposites

Eva Vítková

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Ráda bych poděkovala vedoucí bakalářské práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, připomínky a trpělivost při konzultacích týkajících se mé bakalářské práce. Dále moje poděkování patří rodině za psychickou i finanční podporu, které se mi dostávalo po celou dobu studia.

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

Ve Zlíně, 17. 06. 2005

.....

jméno diplomanta

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce bylo studium problematiky v oblasti polymerních nanokompozitních materiálů typu polypropylen/jíl. V první části se práce zabývá strukturou a vlastnostmi polypropylenu, který je použit jako polymerní matrice nanokompozitů. V další části je zmapována situace kolem jílových minerálů a jejich modifikace. Součástí práce je rovněž popis vlastností nanokompozitů s polypropylenovou maticí, možnosti jejich přípravy a také popis metod, použitých pro hodnocení vlastností a struktury jak přírodního či upraveného montmorillonitu, tak výsledného nanokompozitního materiálu.

Abstract

The aim of this baccalaureate work was a study of problems in the area of polymer nanocomposite materials, exactly polypropylene/clay nanocomposites. The first part of the work deals with a structure and properties of polypropylene, which is used like a polymer matrix of nanocomposites. In the next part a situation about clay minerals and their modification is charted. The part of work is as well the property description of nanocomposites with a polypropylene matrix, possibilities of their preparation and a description of methods, which are used for classification of properties and a structure of the modified montmorillonite and the prepared nanocomposite material.

OBSAH

ÚVOD	6
1 POLYPROPYLEN	8
1.1 HISTORIE POLYPROPYLENU	8
1.2 VÝROBA POLYPROPYLENU	9
1.2.1 Polymerace propenu	10
1.3 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A STRUKTURA POLYPROPYLENU	11
1.4 VLASTNOSTI POLYPROPYLENU	13
1.5 STÁRNUTÍ POLYPROPYLENU	14
1.6 ZPRACOVÁNÍ POLYPROPYLENU	15
1.7 POUŽITÍ POLYPROPYLENU	15
2 JÍLOVÉ MINERÁLY.....	17
2.1 KLASIFIKACE A STRUKTURA JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	17
2.1.1 Fylosilikáty	18
2.1.2 Planární fylosilikáty	18
2.2 MINERÁLY SKUPINY SMEKTITŮ	21
2.2.1 Montmorillonit	22
2.3 MODIFIKACE JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	23
2.3.1 Organofilizace	24
3 NANOKOMPOZITY.....	25
3.1 ROZDĚLENÍ NANOKOMPOZITŮ	25
3.2 STRUKTURA NANOKOMPOZITŮ	25
3.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ.....	26
3.4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	28
4 KOMPONDACE	30
5 METODY HODNOCENÍ NANOKOMPOZITŮ	32
5.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	32
5.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	33
5.3 SKANOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	35
5.4 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA)	36
ZÁVĚR.....	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	42
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	43

ÚVOD

Polymerní silikátové nanokompozity se objevily v patentované literatuře okolo roku 1950. Jsou novou třídou kompozitů, kde se rozměry rozptýlených částic v polymerní matrici nachází v oblasti nanometrů. Mezi prvními, kdo se začali těmito materiály zabývat byly některé japonské společnosti. Také laureát Nobelovy ceny Richard P. Feynman předpověděl, že materiály, jejichž strukturu bude možno řídit až do extrémně malých oblastí, budou vykazovat nové překvapivé vlastnosti. Tato předpověď se nyní naplňuje.

Dnes už existuje řada postupů, které dovedou tak jemně strukturované materiály cílevědomě připravovat. Některé z nich jsou tradiční, jiné byly vyvinuty teprve v poslední době. Mezi tradiční metody používané odedávna v metalurgii kovů patří zjemnění struktury rychlým ochlazením, tedy kalení. Tutéž metodu lze aplikovat také v oblasti polymerů. Další, poměrně nová metoda řízené přípravy nanomateriálů je založena na tom, že molekuly polymeru se utvoří mezi krystalickými vrstvami vhodných jílových minerálů. Pro přípravu polymerních nanokompozitů se nejčastěji používají vrstevnaté minerály příbuzné slídkě, zejména montmorillonit. Tento složitý hlinitokřemičitanový jílový minerál přítomný v bentonitech byl pojmenován podle francouzského města Montmorillonu, v jehož blízkosti jsou jeho významné zásoby. (Naleziště montmorillonitu jsou také v západních Čechách i na Slovensku). Kromě montmorillonitu je známá škála dalších syntetických i přírodních plniv s podobnou strukturou, které jsou schopné za speciálních podmínek interkalovat polymer. Jsou to další jíly jako např.: hectorit, saponit, fluorohectorit, kaolinit, některé bentonity, grafit a jiné.

Některé polymerní nanokompozity se už začínají uplatňovat v průmyslovém měřítku. Rozvoj polymerních nanokompozitů je zaměřený hlavně na rozšíření sortimentu materiálů, které by co nejvíce uspokojily náročné požadavky průmyslu. Využití zaznamenaly hlavně v automobilovém průmyslu při výrobě součástí do automobilů. Tyto kompozity se používají i při výrobě nehořlavých káblů a flexibilních obalových materiálů. Oproti běžným kompozitům nanokompozitní materiály vykazují zlepšení mechanicko – fyzikálních vlastností, tepelné stability, ohnivzdornosti, bariérových vlastností pro plyny a vodní páru a to již při velmi malém obsahu plniva v matrici.

Celá řada perspektivních materiálů však dosud zůstává ve fázi základního výzkumu, takže praktické aplikace lze očekávat až během příštích let. Jak již bylo zmíněno výše, v současnosti se polymerní nanokompozity studují hlavně ve výrobcích z plastů, nejvíce konkrétně v automobilovém průmyslu při výrobě plastových součástí do automobilů, dále ve formě fólií se zlepšenými bariérovými vlastnostmi a ve formě nanokompozitních vláken a disperzí pro aplikace v textilní produkci. Mohou ale směřovat nejen do technických oblastí, ale také do biologie, ekologie a medicíny. (1,2,3)

1 POLYPROPYLEN

1.1 Historie polypropylenu

První polymer propylenu připravil Berthelot už v roce 1869 reakcí propylenu s koncentrovanou kyselinou sírovou, ale vzniklá lepkavá sraženina tehdy nenašla žádné uplatnění. Moderní historie polypropylenu proto začíná až v roce 1952 využitím organokovových katalyzátorů na bázi titanu a hliníku. Původně je vyvinul německý chemik Karl Ziegler pro nízkotlakou polymerizaci ethylenu. O rok později je pak Ital Giulio Natta úspěšně použil k syntéze izotaktického polypropylenu. Polypropylen se tak stal vůbec prvním stereoregulárním polymerem (1).

Široké možnosti použití spolu s příznivým poměrem mezi užitnými vlastnostmi a cenou způsobily prudký průmyslový rozvoj polypropylenu už na počátku šedesátých let. V sedmdesátých letech byla syntéza izotaktického polypropylenu zahájena i v tehdejším Československu, nejprve v bratislavském Slovnaftu a později také v českém Záluží u Mostu.

I když je polypropylen typický představitel velkotonážních plastů, některé jeho modifikace a aplikace jej řadí až mezi konstrukční a speciální materiály. Mezi nejdůležitější současné aplikace patří díly automobilů a domácích spotřebičů, drobné spotřební zboží, hračky, sportovní potřeby, vlákna a obaly. Ze speciálních typů polypropylenu s vysokou tekutostí taveniny se vyrábějí netkané textilie typu spun – bond a melt – blown, které výchozí materiál mnohonásobně zhodnocují.

Nové modifikace a aplikace jsou příčinou, že zájem o polypropylen neustává a v posledních letech znovu roste. K tomu jistě přispívá také důraz na snadnou recyklovatelnost plastových výrobků. (1)

1.2 Výroba polypropylenu

Monomerem polypropylenu je propen (propylen) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$, který je jednou z nejdostupnějších petrochemických surovin. Ke zpracování je možno použít odpadové plyny z rafinerií ropy, vyšší alkany ze zemního plynu a kapalné uhlovodíky (po pyrolýze).

Odpadní plyny z rafinerie ropy obsahují přibližně 9 % propenu. Pyrolýza uhlovodíků ze zemního plynu nebo benzinů probíhá při teplotách okolo 700 °C a provádí se v rourových pecích nebo pomocí různých nosičů tepla, např. vodní páry. Složení plynu po pyrolýze závisí na reakčních podmínkách a výtěžek propenu bývá do 15%. Zbytek jsou zužitkovatelné plyny.

Surový plyn se odděluje a čistí za zvýšeného tlaku. Před dělením na jednotlivé složky se nejprve v alkalických pračkách zbaví kyselých podílů, pak se zbaví acetyleny parciální hydrogenací nebo vypráním v dimetylformamidu a nakonec se suší průchodem přes různé tuhé materiály (molekulární síta, silikagel).

Dělení na frakce o stejném počtu uhlíků C_2 , C_3 atd. se provádí buď rektifikační destilací nebo absorpčními postupy. Olefiny od parafinů se dělí extrakční destilací. Při tomto postupu se v destilační koloně promývá směs par vhodnou látkou, která zadržuje olefiny v koloně a parafiny odcházejí z hlavy kolony.

Čistota propenu je jednou z rozhodujících podmínek úspěšné přípravy polypropylenu, a proto jsou na ni kladeny poměrně vysoké nároky. Propen je za normálních podmínek bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Se vzduchem tvoří výbušné směsi, dopravuje se zkapalněný v ocelových lahvích. Zdravotně je propen téměř nezávadný a ve vysokých koncentracích způsobuje narkózu. (4)

1.2.1 Polymerace propenu

V současné době se polypropylen vyrábí polymerací srážecí, blokovou a v plynné fázi.

Jako katalyzátory se používají komplexní sloučeniny vzniklé ze soli přechodového kovu, např. TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 aj. a organokovu, např. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ apod.. Nejběžnější kombinací je TiCl_3 a $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Tyto katalyzátory se nazývají Ziegler – Nattovy. Jde o heterogenní katalyzátory, tedy tuhé částice rozptýlené v polymerizujícím prostředí.

Srážecí polymerace

Je v praxi zatím nejčastější. Propen se polymeruje v kontinuálně míchaném reaktoru v prostředí uhlovodíků při teplotách pod $90\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku, který udržuje propen v kapalném stavu. Suspenze obsahující 20 – 40 % pevného polypropylenu se odtahuje do separátoru, kde se oddělí nezreagovaný monomer a rozpouštědlo, potom se zbytky iniciátoru deaktivují a rozpustí.

Bloková polymerace

Provádí se v prostředí kapalného propenu. Používají se ZNK katalyzátory na nosiči MgCl_2 , které není nutné z polymeru odstraňovat.

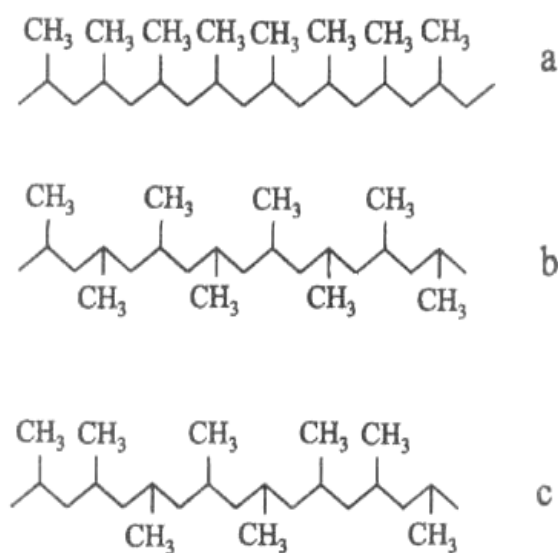
Polymerace z plynné fáze

Provádí se buď ve fluidních reaktorech nebo v kontinuálně míchaných reaktorech. Používají se pevné ZNK katalyzátory modifikované alkyly hliníku. Polymerace probíhá při $80 - 95\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 3 – 3,5 MPa. Kontrola teploty se provádí vypařováním části monomeru. Polymerní suspenze se odvádí do separátoru, kde se oddělí nezreagovaný propen a recykluje do reaktoru. (4,5)

1.3 Chemické složení a struktura polypropylenu

U polypropylenu, snad ještě více než u semikrystalických polymerů, lze sledovat strukturu na několika úrovních, počínaje atomárním měřítkem přes molekulární architekturu, nadmolekulární uspořádání, které zahrnuje krystality a sférolity, až k fázové struktuře směsí a kompozitů. V tomto smyslu můžeme proto mluvit o strukturní hierarchii.

Základním stavebním prvkem polypropylenu je monomerní jednotka, jejíž prostorové uspořádání je poměrně přesně určeno valenčními úhly atomů uhlíku. Propylenové jednotky jsou nesymetrické, takže se mohou do makromolekuly skládat různým způsobem. Podle toho jsou možné tři odlišné typy polypropylenu: izotaktický, syndiotaktický a ataktický (viz Obr. 1)



Obr. 1.: Stereoizomery polypropylenu:

a izotaktický, *b* syndiotaktický, *c* ataktický

(1)

U prvního, izotaktického typu jsou postranní methylové skupiny umístěny vždy na jedné straně hlavního polymerního řetězce. V řetězci syndiotaktického polypropylenu se methylové skupiny pravidelně střídají po obou stranách. Zatímco oba dva uvedené typy jsou stereoregulární, třetí možný typ je ataktický, to znamená, že v jeho molekulách se polohy methylových skupin střídají nepravidelně.

Z geometrie monomerní jednotky a jejího uspořádání vyplývá, že makromolekula izotaktického polypropylenu má tvar šroubovice s ternární symetrií. To znamená, že jeden závit šroubovice je vytvořen vždy třemi monomerními jednotkami. Tato perioda identity řetězce je dlouhá 0,65 nm. Při pohledu podél osy šroubovice jsou methylové skupiny vzájemně pootočený o 120°. Jsou možná čtyři geometrická uspořádání takových šroubovic: pravotočivé a levotočivé, přičemž v každém z nich může methylová skupina směřovat šikmo vzhůru nebo dolů. Tyto šroubovice se pak ukládají do krystalických oblastí.

Řetězec syndiotaktického polypropylenu má periodu identity 0,74 nm a kvarterní symetrii. Také tento typ polypropylenu může krystalizovat.

Všechny uvedené struktury jsou zastoupeny ve vyrobeném polypropylenu, přičemž izotaktický podíl tvoří obvykle více než 80 % váhy a ataktický podíl nemá přesahovat 10 %.

Obsah krystalického podílu u různých druhů polypropylenu dodávaných na trh bývá 40 – 60 %. Metody na určení tohoto podílu nejsou příliš přesné, a proto se údaje u jednoho materiálu mohou dost různit podle metody stanovení.

Rozhodující vliv na vlastnosti polypropylenu má vedle obsahu krystalického podílu také velikost sférolitů. Objemné sférolity snadno praskají na obvodě se sousedními sférolity a také radiálně od středu. Tyto trhliny výrazně zhoršují některé vlastnosti, hlavně pevnost v rázu.

Řetězce polypropylenu všech struktur jsou prakticky lineární bez větvení. Jejich molekulová hmotnost bývá 50 000 – 200 000 podle druhu. Protože stanovení molekulové hmotnosti je vzhledem ke špatné rozpustnosti polypropylenu nesnadné, udává se často místo této hodnoty tzv. tavný index. Je to množství taveniny polypropylenu v gramech vytlačené z válce výtlačného plastometru za 10 minut při definovaných podmínkách.

S klesající molekulovou hmotností se zhoršují vlastnosti související s velkými deformacemi jako jsou pevnost v tahu, přetržení při prodloužení, rázová houževnatost a hlavně klesá viskozita jak taveniny tak roztoků polypropylenu. Málo závislé jsou vlastnosti spojené s malými deformacemi jako je mez kluzu, modul elasticity nebo tvrdost polypropylenu. (1,4)

1.4 Vlastnosti polypropylenu

Tři základní typy polypropylenu rozlišené podle molekulární architektury, totiž izotaktický, syndiotaktický a ataktický, mají sice stejné chemické složení, ale ve skutečnosti se jedná o tři zcela odlišné materiály.

Z praktického hlediska má v současné době rozhodující význam izotaktický polypropylen. Jeho makroskopické vlastnosti vyplývají z molekulární a krystalické struktury, ale závisejí ovšem na teplotě, na čase i na působení vnějšího prostředí.

Polypropylen má za obvyklých podmínek použití jak dobrou pevnost, tak i uspokojivou houževnatost, pokud teplota neklesne do záporných hodnot. Z tepelných vlastností je pozoruhodný bod tání (170°C) a poměrně vysoká maximální teplota použití (až 135°C). Polypropylen je nepolární, a má proto také výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí.

Za normální teploty je izotaktický polypropylen nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech, teprve při teplotě 90°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Minerální a rostlinné oleje jsou jím absorbovány jen nepatrně a jeho vlastnosti se tím nemění. Podobně jako vysokohustotní polyethylen, je i izotaktický polypropylen zranitelný současným působením tenzoaktivních látek a mechanického napětí. To vyvolává korozi pod napětím, jinými slovy vznik puklin. Izotaktický polypropylen je vzhledem k polyethylenу mnohem méně odolný vůči ultrafialovému záření.

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

Zpracovatelské vlastnosti izotaktického polypropylenu lze řídit jeho molekulovou hmotností, podobně jako u polyethylenu. Polypropylen lze zpracovat prakticky všemi technologiemi vyvinutými pro termoplasty. Zvlákněje se, vyfukováním se z něj vyrábějí jak fólie, tak duté nádoby, vstřikování produkuje drobné i rozměrné výrobky, vytlačováním se zhotovují trubky, profily a desky, které lze dodatečně svařovat nebo omezeně i tepelně tvarovat. O vhodnosti polypropylenu pro jednotlivé technologie rozhoduje především tekutost taveniny. S rostoucí molekulovou hmotností klesá tekutost taveniny a roste viskozita. (1, 4, 5, 6)

1.5 Stárnutí polypropylenu

Polypropylen je vzhledem k ostatním polymerním materiálům látka málo stálá na povětrnosti. Zvláště rychle se oxidačně odbourává při působení slunečního (ultrafialového) světla.

Během oxidace klesá molekulová hmotnost polymeru a tím se zhoršují také důležité mechanické vlastnosti: klesá tažnost, snižuje se mez kluzu, klesá pevnost v rázu, výrobek se zabarvuje dohněda.

Oxidační destrukce má radikálový průběh, a proto se používají stabilizátory, které vznikající radikály deaktivují. Bývají to sloučeniny síry, fosforu a látky na bázi fenolů a aminů. Přidávají se zpravidla v množství do 1 %, často v různých kombinacích.

Jinou ochranou je absorpce ultrafialového záření ze světelného spektra. Nejaktivnější část záření 2900 – 4000 Å je možno pohltit různými chemickými látkami, např. deriváty kyseliny salicylové, rezorcylové nebo deriváty benztriazolu.

Kromě toho je také možné polymer chránit také přísadou různých pigmentů a barviv, např. ZnO, TiO₂ a nejlépe sazí, které předčí všechny stabilizátory. (4)

1.6 Zpracování polypropylenu

Před zpracováním je třeba polymer upravit, tj. přidat k němu vhodné světelné a tepelné stabilizátory, které mohou být práškové nebo kapalné. Granulovaný polymer je možné přímo smíchat se stabilizátorem za sucha a směsí pak zásobovat zpracovatelské stroje. Pro náročnější homogenizaci (vlákna, folie) je třeba předsměs ještě znovu promíchat průchodem přes vytlačovací stroj.

K barvení je možno použít všech barviv a pigmentů pro plastické hmoty, pokud vyhovují z hlediska tepelné a světelné stálosti. Nejčastěji se používá suché barvení, což je smísení granulí polypropylenu s barvivem v bubnu. Tímto povrchově obarveným polymerem se zásobují zpracovatelské stroje.

Polypropylen lze zpracovávat většinou zpracovatelských technologií a to vytlačováním na jednošnekových nebo lépe dvoušnekových výtlačných strojích s vakuovou zónou, vstřikováním, lisováním, žárovým stříkáním, vířivým nanášením a samozřejmě také obráběním. Polypropylen lze orientovat dloužením o 300 – 800 % za normální teploty. To se provádí hlavně u vláken a folií. Polypropylen lze také svařovat pomocí svařovacího drátu a horkého plynu. (4, 7, 8)

1.7 Použití polypropylenu

Polypropylen se používá na výrobu vláken, která mají mnoho předností, jako malou krčivost a nízkou cenu. Mají poměrně velký koeficient tření, nenavlhají, jsou odolné proti plísni a hmyzu, jsou lehčí než voda, mají dobrou mrazuvzdornost, relativně nízkou teplotu tání, voskovitý omak aj..

Další významnou aplikací jsou roury, kde se uplatňují nejlépe polymery s nejvyšší molekulovou hmotností. Významné výrobky jsou desky a folie, které se vyrábějí vesměs vytlačováním spojeným s vyfukováním. Jsou transparentní a jsou velmi výhodným obalovým materiálem.

Dále je zde celá řada dalších výrobků jako vaničky, košíky na prádlo, kbelíky a různé nádoby.

Za zmínku stojí také lehčený polypropylen. Vznik bublin ve hmotě se docílí buď rozpuštěním plynu v polypropylenu a uvolněním tlaku nebo přidávkem nadouvaděl, která se za vyšší teploty v hlavě výtlačného stroje rozkládají a uvolňovaný plyn nadouvá vytlačený profil za hubicí.

Izotaktický polypropylen vyrábí řada předních světových výrobců, ať už v čisté formě, nebo s různými modifikátory. V České republice mezi nejznámější zahraniční producenty patří evropští Slovnaft (TATREN), Vestolen (VESTOLEN), BASF (NOVOLEN), Hoechst (HOSTALEN) atd. U nás vyrábí izotaktický polypropylen akciová společnost Chemopetrol pod obchodním názvem MOSTEN.

Většina výrobců nabízí širokou řadu typů pro různá použití. Ty se liší molekulovou hmotností a její distribucí, použitou stabilizací, přítomností modifikátorů nebo kopolymerační složky a případně pigmentací. Každý typ je charakterizován kódovým číslem uvedeným za obchodním názvem.

Z aplikačního hlediska se rozlišují tři typy materiálů na bázi izotaktického polypropyleny: Typ 1 je homopolymer (PP-H), typ 2 je blokový kopolymer (PP-B) a typ 3 je statistický kopolymer propyleny s ethylenem (PP-R). Nyní se pro tyto tři typy běžně používá označení PP1, PP2, PP3, zvláště u trubkových materiálů. (1)

2 JÍLOVÉ MINERÁLY

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

Kromě tradičního využití v keramice a stavebnictví se dnes uplatňují i v papírenství, gumárenství, výrobě plastů, farmacii a kosmetice. Množství aplikací v současné době přesahuje stovku a nejnovější trendy se soustřeďují do čtyř proudů: selektivní sorbety a katalyzátory, a nové konstrukční materiály. Zabudováním molekul do vrstevnaté struktury jílu, tedy interkalací, vznikají materiály se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze usměrňovat nebo doladit podle potřeby. Další předností je nízká cena ve srovnání s obdobnými látkami. (3)

2.1 Klasifikace a struktura jílových minerálů

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají hlavně fylosilikáty, což jsou silikáty s vrstevnatou strukturou. Kromě fylosilikátů mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály můžeme zařadit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofanů, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. (9)

S definicí jílu je spojena také definice minerálů přítomných v jílech, které lze rozdělit do dvou následujících skupin:

- 1) Jílové minerály: mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofanů, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se vytvrzují po vysušení a vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.
- 2) Doprovodné minerály: Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály. (10)

2.1.1 Fylosilikáty

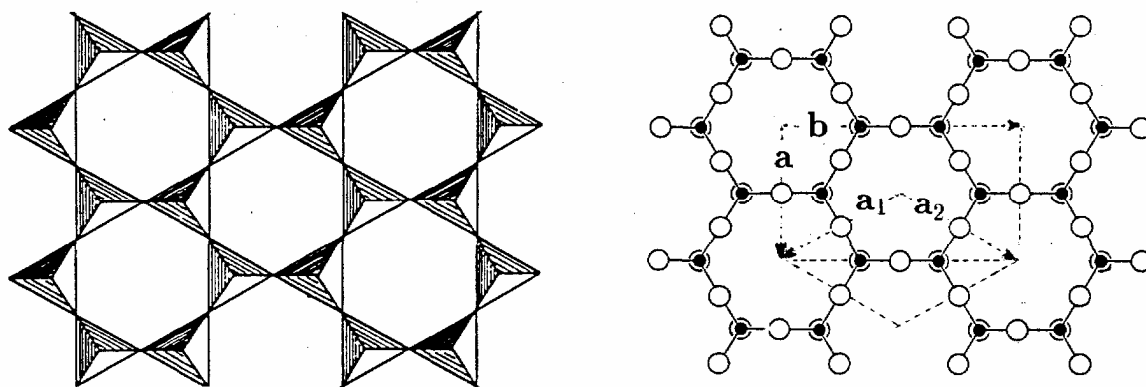
Názvoslovná komise AIPEA definovala jílové minerály jako minerály patřící do skupiny fylosilikátů, obsahující spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, které jsou spojeny s dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů buď skupinami kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationty. Mezi fylosilikáty jsou 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. Podle těchto strukturních rysů jsou neplanární fylosilikáty dále děleny na modulované a cylindrické či sféroidní.

2.1.2 Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením T_2O_2 ($T=Si, Al...$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstva mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrstvi bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvi.

Tetraedrická síť

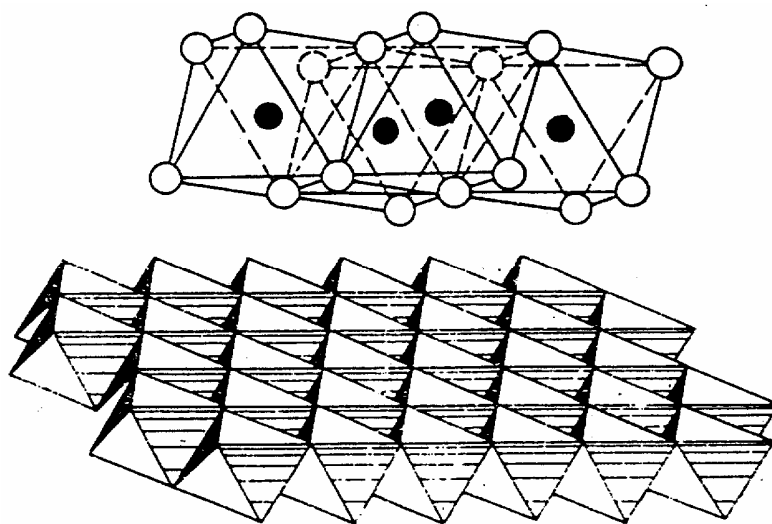
Prvním základním stavebním prvkem fylosilikátů je síť tetraedrů (Obr. 2). Dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na sítě tetraedrů, mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii (Obr. 2).



Obr. 2.: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo) (9).

Oktaedrická síť

Druhým základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů je síť oktaedrů (Obr. 3), které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran (Obr. 3).



Obr. 3.: Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení. Plnými kroužky jsou znázorněny oktaedrické kationty a prázdnými kroužky anionty (9).

Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě na tři skupiny:

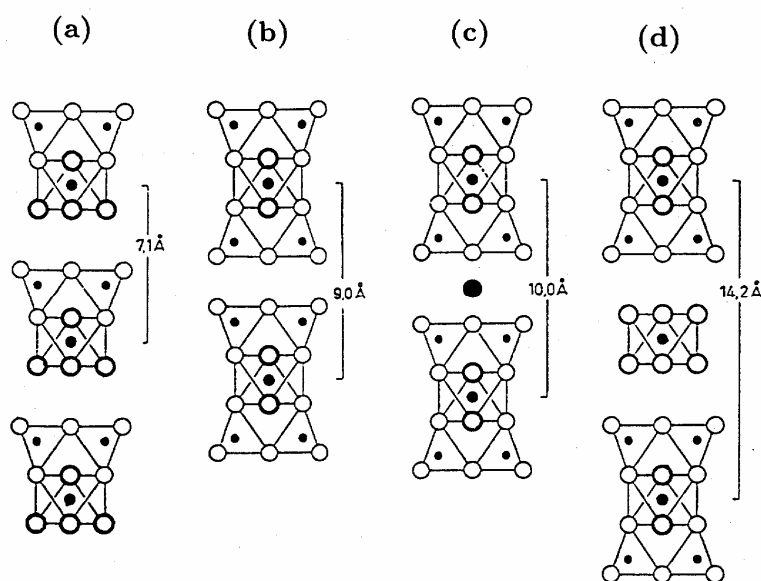
- Homo-oktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici vzájemně sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice (označované jako M1, M2, M3) stejným způsobem.
- Meso-oktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici vzájemně sousedících oktaedrů obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem jiným a to uspořádaně v rámci celé sítě.
- Hetero-oktaedrické sítě, kde jsou v každé trojici vzájemně sousedících oktaedrů obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem a to uspořádaně v rámci celé sítě.

Toto rozdělení oktaedrických sítí bývá také chápáno jako rozdělení podle jejich symetrie.

Oktaedry v sítích fylosilikátů jsou vždy deformované a právě způsob obsazení oktaedrických pozic a kvalita kationtů jimiž jsou tyto pozice obsazeny patří mezi hlavní faktory, které mohou ovlivnit velikost oktaedrů a tím i míru jejich deformace.

Hlavním klasifikačním znakem rozdělujícím vrstevnaté silikáty na dvě velké skupiny, je typ vrstvy. Pomocí spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů můžeme rozlišit dva základní typy vrstev:

- Vrstvy 1:1, které vznikají má-li oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. V případě vrstev 1:1 jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě."
- Vrstvy 2:1, které vznikají má-li oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společně dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů tudíž vytváří dvě roviny bazálních kyslíků.



Obr. 4.: Schematické atomární zobrazení různých typů fylosilikátů v bočním pohledu s vyznačenými hodnotami mezivrstevních vzdáleností: (a) 1:1 fylosilikát, (b) 2:1 fylosilikát bez mezivrstevního materiálu, (c) 2:1 fylosilikát s mezivrstevními kationty, (d) 2:1 fylosilikát s mezivrstevní hydroxidovou sítí (9).

2.2 Minerály skupiny smektitů

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou, což je hlavní důvod, proč nebyla dosud jednoznačně vyřešena jejich struktura, i když byla předmětem zájmu řady prací již od roku 1933. Všeobecně přijatá teorie o strukturní stavbě těchto minerálů vychází z toho, že jejich struktura je složena z dioktaedrických nebo trioktaedrických vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné kationty, společně s jejich hydratačními obaly, které jsou tvořeny molekulární vodou.

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

minerály. V technické praxi se však většinou používá bentonit, což je jílová hornina s převládajícím obsahem smektitu (převážně montmorillonitu). Kromě tohoto minerálu obsahují bentonity v různém množství další minerály, jako např. illit, kaolinit, křemen, diatomit, vápenec a organické zbytky. Právě kvalita montmorillonitu (beidelitu) přítomného v bentonitu však do značné míry limituje jejich chemicko-fyzikální a mechanické vlastnostmi. Tyto vlastnosti souvisí s jejich mineralogickým a chemickým složením. Nejčastěji se vyskytuje jeho Ca-forma, či Mg-forma, méně často jeho Na-forma. Převládající vyměnitelný kationt má (stejně jako u montmorillonitu či beidelitu) významný vliv na vlastnosti bentonitu. Ve vodním prostředí bentonity také různou měrou expandují vlivem mezivrstevní absorpce vody (12-ti násobné i vícenásobné zvětšení objemu). Velmi hrubě lze vyčlenit následující oblasti jejich použití takto:

1. Sorbenty (např. potravinářský průmysl, zemědělství, peletizace, katalyzátory, dekontaminátory - asi 30 %).
2. Dispergátory (např. přísady do vrtných výplachů, stavební suspenze, stabilizátory laku a barev - asi 20 %).
3. Pojiva, plniva, tmely (např. slévárenství, stavebnictví, farmacie, papírenství, gumárenství, výroba textilu a plastu - asi 40 %).
4. Ostatní (materiály pro specifické účely - asi 10 %).

Pro řadu technologických aplikací se používají modifikované formy přírodního montmorillonitu (bentonitu). Využití některých typů modifikovaných forem (např. formy označované jako „pilířované jíly“) je zatím ve výzkumném stadiu, ale jedná se o materiály, které je možno bez nadsázky označit jako materiály třetího tisíciletí (9).

2.2.1 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je aluminosilikát ze skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Byl pojmenován podle francouzského města Montmorillonu, v jehož blízkosti jsou jeho významné zásoby. Částice MMT mají tvar vloček menších než dva mikrony. Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálů periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstevními

prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} , ... za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou nerovnováhu náboje v mřížce.

Mezivrstva je z hlediska obecných i speciálních přeměn montmorillonitu (bentonitů) velmi zajímavá, jak prostorem pro cílené umístění anorganických i organických struktur, tak i možností své expanze a smršťování. Velkou roli zde hraje i přítomná voda a vodíkové vazby.

Montmorillonit se rozděluje na několik typů, které jsou pojmenovány podle názvů lokalit. Známe například typ Wyoming s relativně nízkým nábojem vrstvy 2:1, dále typ Chambers se středním nábojem vrstvy 2:1 nebo typ Otay s vysokým nábojem vrstvy 2:1.

Významnou vlastností MMT je jeho schopnost botnat ve vodném prostředí, což je důležité pro přípravu nanokompozitních materiálů. Dalšími využitelnými vlastnostmi montmorillonitu jsou například: jemnost částic (<2 mikrony, přičemž většina částic má plošné rozměry 200-500 nm), struktura balíčku karet (což se využívá v hybridních systémech polymer-montmorillonit), iontovýměnná schopnost, vysoký povrchový náboj (9, 11).

2.3 Modifikace jílových minerálů

Jílové minerály se používají v různých oblastech a pro danou oblast a účely využití jsou vyžadovány specifické hodnoty některých vlastností. Mezivrství u smektitu v přírodní formě je obvykle obsazeno společně kationty různého typu a typ kationtu, který převažuje, výrazně ovlivňuje vlastnosti smektitu. Například pokud převažuje Na, jsou ovlivněny reologické vlastnosti smektitu. Proto jedním ze způsobů modifikace může být vícenásobné sycení minerálu příslušným kationtem pro získání co nejvyššího obsahu jednoho druhu kationtu v mezivrství. Další z možných úprav je interkalace velkých anorganických kationtů do mezivrství. Tato modifikace má vliv na tepelnou stabilitu smektitu. Důležitou

úpravou jílu je interkalace organickými molekulami, tzv. organofilizace. Při organofilizaci se vpravením organické sloučeniny do mezivrství upraví vlastnosti minerálu, které jsou potřebné pro jeho funkci jako nanoplňiva v polymerních nanokompozitech (10).

2.3.1 Organofilizace

Organofilizace je označení pro úpravu jílového minerálu (v našem případě montmorillonitu). Pokud smícháme MMT s organickou látkou, tak dojde k vmezezení (interkalaci) této sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy a tím ke zvětšení vzdálenosti d mezi sítěmi. Pro interkalaci rozlišujeme dva způsoby. Pomocí prvního z nich jsou připravované produkty dosažitelné na trhu. Je to tzv. ion-výměnná metoda, která je založená na schopnosti MMT sorbovat určité kationty a zadržet je ve výměnném stavu. Při ion-výměnné metodě se jako interkalační činidla používají látky, které mají afinitu jak k polárnímu minerálu, tak k nepolárnímu polymeru. Obsahují tedy jak hydrofilní skupinu, tak hydrofobní část zajišťující kompatibilitu s polymerem. Nejvíce používanými sloučeninami jsou např.: aminokyseliny, alkylamoniové organokationty.. Druhým způsobem interkalace, rozvíjeným hlavně firmou Nanocor (12) je ion-dipólová metoda. Tato metoda využívá interakci dipólů organických sloučenin a mezivrstevového kationtu. Pomocí interkalace se dosáhne oddálení vrstev a při použití vhodné organické sloučeniny se zvýší afinita montmorillonitu vůči polymeru, ze kterého má být připraven výsledný nanokompozitní materiál. Organické sloučeniny používané jako interkalační činidla v tomto postupu jsou například látky obsahující aminové skupiny, jako alkylaminy.

Výsledek interkalace může mít dvě úrovně. První z nich je delaminace, což znamená přítomnost částečně rozpadnutých částic montmorillonitu.. Druhým stupněm je exfoliace, kdy se indikuje přítomnost zcela rozpadnutých částic montmorillonitu na jednotlivé „lístky“.

Pomocí interkalace se původní vzdálenost d mezi destičkami montmorillonitu (9 až 12 Å) zvětšuje a toto zvětšení závisí na druhu použitého interkalantu a také na jeho koncentraci (10).

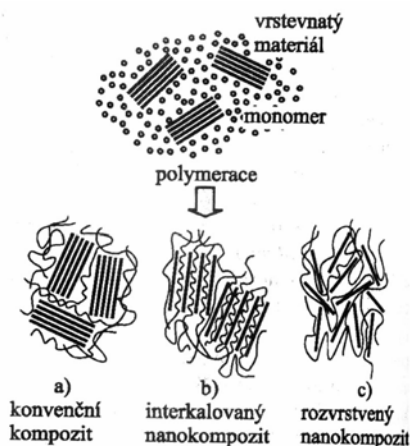
3 NANOKOMPOZITY

3.1 Rozdělení nanokompozitů

Nanokompozity jsou nová třída kompozitů, kde polymery plněné částicemi mají alespoň jeden rozměr disperzních částic v nanooblasti. Rozlišujeme tři typy nanokompozitů, podle toho, kolik rozměrů dispergovaných částic je v nanooblasti. Pokud jsou v nanooblasti všechny tři rozměry, jedná se o kulovité nanočástice. Pokud jsou v této oblasti dva rozměry a třetí je větší, jde o prodlouženou strukturu, která se uvádí jako nanotrubičky nebo „whiskery“. Do této skupiny patří hlavně uhlíkové nanočástice, tzv. Utrubičky. Třetí typ nanokompozitů je charakteristický jen jedním nanorozměrem. V tomto případě je plnivo přítomné ve formě destiček tlustých několik nanometrů. Jejich délka a šířka je až tisíc nanometrů. V posledním případě se jedná hlavně o vrstevnaté silikátové nanokompozity, které mají na jedné straně pozoruhodné vlastnosti, ale na straně druhé vyžadují speciální přípravu (2).

3.2 Struktura nanokompozitů

Struktura nanokompozitů závisí na povaze použitých komponent (vrstevnatých křemičitanů, organických kationtů a polymerní matrice) a na postupech přípravy. Při dispergaci vrstevnatých silikátů, např. kaolinu a montmorillonitu v polymeru je možné získat tři hlavní typy kompozitů (Obr. 5).



***Obr. 5.:** Tři ideální struktury
jílových kompozitů vznikající
interakcí vrstvených křemičitanů a
polymerů (1)*

Pokud není polymer schopný interkalovat mezi vrstvy silikátu, získá se kompozit, jehož vlastnosti jsou ve stejném rozsahu jako u tradičních mikrokompozitů. Z této klasické třídy kompozitů se mohou získat dva typy nanokompozitů: interkalovaný a exfoliovaný (rozvrstvený). Interkalační struktura je taková, ve které je jednoduchý rozvinutý polymerní řetězec interkalovaný mezi silikátové vrstvy a výsledkem je potom dobře uspořádaná multivrstvová morfologie, skládající se z alternujících polymerních a anorganických vrstev. Pokud jsou silikátové vrstvy dokonale a rovnoměrně rozdispergované v polymerní matrici, získá se exfoliovaná – rozvrstvená struktura. Na charakterizaci těchto struktur se používají dvě doplňkové techniky. První, rentgenová analýza (XRD) se používá na charakterizaci interkalované struktury a na stanovení mezivrstvových vzdáleností. Druhá metoda, transmisní elektronové mikroskopie (TEM), se používá na charakterizaci morfologie nanokompozitů (2, 13).

3.3 Příprava nanokompozitů

Pro přípravu polymerních nanokompozitů se nejčastěji používají vrstevnaté minerály příbuzné slídk, hlavně montmorillonit. Částice montmorillotu mají tvar vloček menších než dva mikrometry a skládají se z vrstev o tloušťce velmi blízké jednomu nanometru. Díky své chemické struktuře je montmorillonit hydrofilní a ve vodných roztocích snadno botná. Pro dosažení dobré adheze s nepolárními polymery je třeba tento minerál chemicky modifikovat.

Polymerní vrstevnaté křemičitanové nanokompozity se dají připravit následujícími způsoby:

1. Exfoliace – adsorbce:

Vrstevnatý silikát je exfoliovaný do jednoduchých vrstev za použití rozpouštědla, ve kterém se polymer rozpouští. Tyto vrstevnaté silikáty mají slabé mezivrstvové síly, a proto se lehko dispergují ve vybraném rozpouštědle. Polymer se potom adsorbuje do rozvrstvených destiček a po odstranění rozpouštědla dojde k opětovnému složení vrstev sendvičového polymeru a v nejlepším případě k uspořádání vícevrstvé struktury. Tímto postupem se připravují také nanokompozity získané přímou emulzní polymerací, při které jsou vrstevnaté silikáty dispergované ve vodné fázi.

2. In situ interkalační polymerace:

Při této technice je vrstevnatý silikát nabotnalý kapalným monomerem nebo roztokem monomeru a podobně jako ve formě polymeru, se může vyskytovat mezi interkalovanými plochami. Polymerace se může iniciovat ohřevem, radiací, difuzí vhodného iniciátoru, ale také použitím takového organického iniciátoru nebo katalyzátoru, který je připravený přímou kationtovou výměnou vevnitř mezivrstvy ještě před nabotnáním monomeru. Proces interkalační polymerace se posuzuje z hlediska použité matrice, která může být termoplastická, termosetová nebo elastomerní. Podle toho se nanokompozity připravené in situ interkalační polymerací rozděluji na: termoplastické nanokompozity, termosetové nanokompozity a elastomerní nanokompozity. Termoplastické nanokompozity jsou nejrozšířenější.

3. Interkalace taveniny:

Při interkalaci taveniny se vrstevnatý silikát smíchá s polymerní matricí v tavenině. Za těchto podmínek, kdy jsou povrchy vrstev dostatečně kompatibilní s vybraným polymerem, může polymer penetrovat do mezivrstvových mezer a vytvořit interkalovaný nebo exfoliovaný nanokompozit. Tato technika nevyžaduje rozpouštědlo.

4. Matricová syntéza:

V této technice jsou silikáty vytvořené metodou *in situ* ve vodném roztoku obsahujícím polymer a vytvářejí se silikátové bloky. V širokém rozsahu se tato metoda používá při syntéze dvojvrstvových nanokompozitů s obsahem hydroxylových skupin (2, 14, 15, 16).

3.4 Vlastnosti nanokompozitů

Nanokompozity představují nový vývoj v oblasti polymerních materiálů. Pokud se tyto materiály skládají z polymerní matrice a vrstevnatého křemičitanu (upraveného či neupraveného) vykazují pozoruhodně lepší mechanické i materiálové vlastnosti, ve srovnání s jejich mikro protějšky nebo konvenčně plněnými polymery, a to již při velmi malém obsahu plniva. Vlastnosti nanokompozitních materiálů vytvořených ze dvou nebo více fyzikálně i chemicky odlišných fází (obvykle polymerní matrice a plniva) závisí na vlastnostech těchto jednotlivých složek a také jsou silně ovlivněny jejich morfologií a mezifázovými charakteristikami.

U nanokompozitních materiálů dochází tedy ke zlepšení těchto vlastností:

- moduly
- pevnost materiálu
- odolnost proti žáru
- snížení prodyšnosti a zápalnosti
- zvětšení schopnosti rozkladu
- rozměrová stálost

- snížená propustnost plynů, vody a uhlovodíků
- tepelná stabilita
- chemická odolnost
- elektrická měrná vodivost
- optická jasnost v porovnání s konvenčně plněnými polymery

Hlavním důvodem pro zlepšení těchto vlastností u nanokompozitů jsou silnější mezifázové interakce mezi polymerní maticí a vrstevnatým křemičitanem.

V současnosti se vývoj kolem nanokompozitů zdržuje spíše na experimentálním stupni, nicméně jsou již také známa jejich některá konkrétní komerční využití. Například motorová společnost Toyota jako první začala využívat nanokompozitní materiály na výrobu součástí do automobilů. Potencionálními aplikacemi těchto materiálů jsou například : hradlové vrstvy pro potravinářské obaly, interiéry letadel, palivové nádrže...

(17, 18, 19, 20, 21)

4 KOMPOUNDACE

V postupu přípravy nanokompozitního materiálu s polymerní maticí je důležitým krokem smíchání obou složek. Jedná se tedy o upravený montmorillonit, obecně jílový minerál, a polymer. Aby byly získány požadované vlastnosti výsledného produktu, je zapotřebí zvolit vhodný způsob míchání – kompondaci. Způsob jakým se obě složky smíchají by měl zajistit co nejdokonalejší dispergaci nanoplňiva v polymerní matici a také v průběhu míchání vyvolat v co největší míře exfoliaci organofilizovaného plniva. Je zapotřebí také zajistit, aby docházelo k co nejmenší degradaci jak polymeru, tak interkalantu obsaženého v montmorillonitu. Kvůli úplně opačné hydrofilitě obou komponent je nutné jednu nebo druhou složku, nejčastěji obě, upravit. K úpravě montmorillonitu se využívá organofilizace a afinitu polymerní složky nanokompozitu lze zvýšit použitím určitého množství polymeru polypropylenu, který je modifikovaný polárními substituenty, jako například styrenovým, metylmetakrylátovým nebo maleinanhydridovým (v PP kompozitech v současnosti nejvíce používaný) (22). Koncentrace těchto skupin v PP může být různá a hmotnostní procento ve výsledném nanokompozitu také (např. 1:1 k hmotnostnímu procentu upraveného jílu, 1:2, 1:3) (23).

Dalším krokem vedoucím k dosažení vyššího stupně exfoliace v průběhu kompondace je rozpracování postupu při míchání jednotlivých složek a také použití vhodného zařízení. Nejprve se provede organofilizace montmorillonitu. Dále se modifikovaný montmorillonit smíchá s upraveným polypropylenem ve dvoušnekovém nebo jednošnekovém vytlačovacím stroji při teplotě nad teplotou tání polymeru. Tím dojde k dalšímu oddálení vrstev montmorillonitu kvůli interkalaci nízemolekulárního polymeru do minerálu. Pak se při kompondaci této připravené směsi a polypropylenu dosáhne vyššího stupně exfoliace, než by bylo dosaženo při současné kompondaci všech tří složek systému najednou. Úroveň exfoliace polymerních nanokompozitů se dá zhodnotit pomocí skanovací elektronové mikroskopie (SEM), popřípadě pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) v kombinaci s principem rentgenové difrakce (XRD).

Dalším činitelem ovlivňujícím dosažený stupeň rozdispergování upraveného montmorillonitu je typ použitého kompondačního zařízení. K dosažení rozpadu částic

montmorillonitu je třeba dodat systému energii k překonání vazebných sil mezi sítěmi MMT. Vyššího stupně rozdispergování částic nanoplniva můžeme dosáhnout také například pomocí použití většího namáhání v systému při kompondaci. Toho se dá docílit zvýšením otáček šneku, popřípadě použít místo jednošnekového zařízení dvoušnekový hnětací či vytlačovací stroj. Větší tření a smykové síly mohou způsobit dosažení většího počtu částic, které se svou velikostí blíží nanorozměrům (10).

5 METODY HODNOCENÍ NANOKOMPOZITŮ

Optické metody patří k nejjednodušším metodám hodnocení morfologické struktury polymerů, vláken, a teď i nanokompozitů za účelem zhodnocení rovnoměrnosti a homogenity dispergace částic plniva v polymeru. Jestliže se jedná o dispergaci částic s velmi malými rozměry, klasické optické metody se při hodnocení struktury nanokompozitů používají jen ve velmi malé míře.

Pro hodnocení přírodních i modifikovaných jílových minerálů a také nanokompozitních materiálů se nejvíce používají tyto metody: rentgenová difrakce, skanovací a transmisní elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil (10, 24).

5.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Pomocí rentgenové difrakce se získávají informace o vzdálenostech mezi jednotlivými elementárními vrstvami a pravidelnosti jejich uspořádání. Pro hodnocení výsledného nanokompozitu lze pomocí této metody zjistit stupeň exfoliace.

Rentgenové záření (paprsky X) vzniká nejčastěji dopadem kvant záření nebo rychle letících částic na látku, obvykle se získává dopadem elektronů, které vznikly termoemisi z katody (wolframové vlákno), na anodu ve vakuovém prostoru. Následně jsou urychlovány napětím několika desítek tisíc voltů. Ve výsledném efektu se na rentgenové záření mění necelé jedno procento z celkové energie dodané do systému. Ostatní energie se mění v teplo. Z tohoto důvodu vysokého zahřívání anody je nutno ji intenzivně chladit.

Rozeznáváme dva druhy rentgenového záření:

1. **Spojité:** vzniká tak, že se pohybuje s určitou energií směrem k jádru. V jeho blízkosti se zmenší rychlost a směr a jeho energie se také zmenší. Tato hodnota energie se může měnit spojitě, a tak může mít záření spojitě spektrum.

- 2. Charakteristické:** vzniká vyražením elektronu z vnitřní hladiny mikročásticí. Do takto vzniklé díry pak přeskočí elektron z vyšší energetické hladiny. Rozdíl těchto energií je právě vyzařen jako rentgenové paprsky.

Rentgenová difrakční analýza patří mezi nedestruktivní techniky poskytující důležité informace o struktuře vyšetřovaného krystalického materiálu. Vychází z poznatku, že atomy jsou v krystalických pevných látkách uspořádány pravidelně do periodické mříže. Při dopadu rentgenového záření na krystal dojde k rozkmitání elektronů v atomech, které se stávají lineárními oscilátory vysílajícími rentgenové záření stejné frekvence všemi směry. V určitých směrech v důsledku interference dochází k zesílení tohoto záření. Směry jsou dány Braggovou rovnicí:

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

kde λ je vlnová délka použitého rentgenového záření, n je řád reflexe, d je mezirovinná vzdálenost a θ je úhel určující polohu difrakčního maxima.

Výsledkem difrakčního měření je difrakční záznam, ze kterého lze kvalitativně stanovit, jaké fáze jsou ve zkoumaném vzorku obsaženy na základě polohy a výšky difrakčních linií. Kromě polohy a intenzity čáry lze ještě stanovit např. šířku čáry, nebo integrální intenzitu a šířku čáry. Jednotlivé parametry difrakční čáry jsou ovlivněny mnoha faktory. Z posuvu linie lze stanovit pnutí 1. druhu, tzv. makropnutí, které může být způsobeno změnou stechiometrie nebo zabudováním cizích atomů do původní mřížky. Přednostní orientace zrn zase ovlivňuje intenzitu linie. Ze šířky linie lze stanovit velikost zrn a pnutí 2. druhu, tzv. mikropnutí či mikrodeformaci (25, 26).

5.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop je možné popsat jako složité technické zařízení, které umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností. Vzhledem k příbuznosti paprskových diagramů jej lze považovat za analogii světelného mikroskopu v procházejícím světle. Oba přístroje mají také

společnou řadu součástí - zdroje světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické a v obou se preparát umísťuje na mechanický stolek. TEM potřebuje ke své činnosti i mnoho dalších systémů, které u světelného mikroskopu nejsou, např. vysokonapěťové zdroje, elektroniku k řízení mikroskopu a výkonný vakuový systém pro vyčerpání jeho vnitřních prostor mikroskopu na hodnotu, která zabezpečí střední vlnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m.

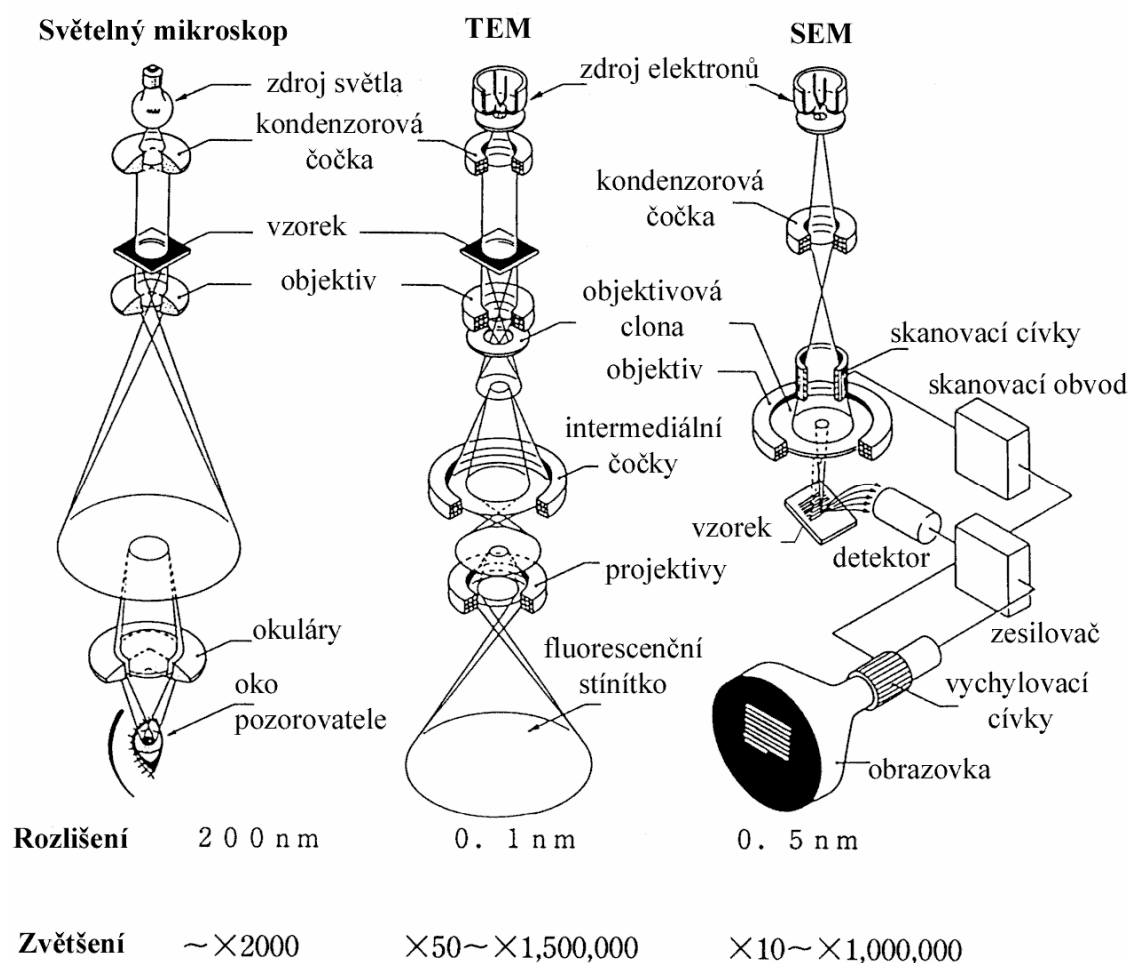
Předpokladem velkého rozlišení elektronového mikroskopu je použití lineárního svazku elektronů urychlených vysokým napětím (obvykle asi 60 - 100 kV), o délce vlny nepoměrně menší, než je vlnová délka modrého světla. Vlnová délka se zmenšuje se zvyšujícím se urychlením; při 100 kV se uvádí velikost vlnové délky 0,004 nm. Využitelné rozlišení elektronového mikroskopu je asi tisícinásobně vyšší, než je rozlišovací možnost světelného mikroskopu. Teoretická hranice rozlišení elektronového mikroskopu se sice uvádí 0,24 nm, avšak špičkové rozlišení v praxi při studiu biologických materiálů je kolem 2 nm.

Zdrojem záření v elektronovém mikroskopu je žhavené, velmi tenké wolframové vlákno vysílající pod vysokým napětím elektrony. Jejich průběh ve vakuu válcovitého tělesa mikroskopu (tubusu) ve formě lineárního svazku je elektromagneticky usměrňováno, přičemž rotačně symetrická elektromagnetická pole vykonávají v tomto ohledu funkci elektromagnetických čoček. Kondenzor soustředí svazek elektronů na vyšetřovaný objekt pro jeho současně optimální zobrazení na stínítku k subjektivnímu pozorování, ev. snímkování. Osvětlená část vzorku je v dalším zvětšena systémem tvořeným objektivem a projekтивem. Elektromagnetická čočka objektivu, která je jednou z nejdůležitějších součástí přístroje, vytváří prvotní zvětšený obraz části objektu v rovině, v níž se uskutečňuje další zvětšení projekčním systémem. Zaostřování obrazu se děje proměnami účinné ohniskové délky elektromagnetických čoček objektivu změnou proudu. Pro přesné zaostření obzvláště při silných zvětšeních je ovšem třeba vícestupňového zařízení o vzrůstající citlivosti. Projekční čočka zobrazuje celkově zvětšený obraz na fosforeskujícím stínítku, které po ozáření elektrony emituje světlo ve viditelné oblasti. Dodatečné zvětšení obrazu při subjektivním pozorování či zaostřování lze dosáhnout přídatnou binokulární lupou.

Po prozáření ultratenkého řezu polymerního nanokompozitu elektronovým svazkem se anorganické částice projeví jako tmavší (v důsledku vyššího absorpčního koeficientu těžkých prvků obsažených v jílu) na světlém pozadí snadno prozářitelného polymeru (27).

5.3 Skanovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skanovací elektronový mikroskop (dále SEM) je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Je ho možné do jisté míry považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, ale na rozdíl od něho je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu - odražených nebo sekundárních elektronů. Díky tomu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií ze SEM nalézt jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. rtg. záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. V literatuře se kromě názvu skanovací používá i označení rastrovací nebo český název řádkovací elektronový mikroskop, který naznačuje, že při práci mikroskopu se primární svazek pohybuje po určité ploše preparátu (28, 29).



Obr. 6.: Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, transmisního elektronového mikroskopu a skanovacího elektronového mikroskopu (28).

5.4 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza je metoda, která se používá k charakterizaci plniva. Výsledky poskytují informaci o pohyblivosti molekul v přítomnosti plniva, změnách ve struktuře matrice díky interakci s plnivem, účincích plniv související s matricovou degradací, mikrofázové separaci a dalších souvisejících úkazech.

Pomocí této metody se sleduje odezva materiálu na vybuzené kmity při mechanickém namáhání vzorku definovanou silou při různých podmínkách. Jestliže má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Tzv.

dynamické termomechanické spektrometry umožňují aplikovat i namáhání vzorku vhodným nesinusovým průběhem, který má široké spektrum harmonických frekvencí. Díky DMA lze stanovit závislost elastického modulu a mechanického tlumení na teplotě. Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat T_g a další fázové přechody např. krystalinitu, síťování atd.

Základními částmi přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, která jsou uložena na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Vzorek se upíná mezi ramena do speciálních držáků. Vzorek vytváří rezonanční systém (rezonanční frekvence závisí na modulu a geometrii vzorku). Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí, což umožňuje jak izotermní měření, tak měření při změnách teploty v oblasti do 500°C. Rezonanční frekvence polymerního materiálu (Hz) se mění jeden řád jen zřídka, ale tlumení se mění o několik řádů, proto se vyjadřuje v logaritmických hodnotách. Deformace vzorku je výsledkem dvou protichůdných momentů o stejné velikosti M . Tyto momenty působí na protilehlé konce vzorku, které jsou upnuté na svorkách. Díky tomuto uspořádání je smyková síla rovnoměrně rozložena podél celé délky vzorku.

Jak bylo uvedeno výše, pomocí DMA lze charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a útlumu na teplotě a popřípadě na čase. Dále umožňuje identifikovat řadu přechodů v polymerních materiálech, na které jsou jiné metody málo citlivé, jako např. sekundární přechody. Díky DMA můžeme získat i další údaje, jako jsou: stupeň krystalizace, mra orientace, bod gelace nebo hodnoty dlouhodobé teplotní stability. (10, 30)

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zmapovat současnou situaci v oblasti nanokompozitních materiálů typu polypropylen/jíl.

Nanokompozity představují oblast materiálů, ve kterých jsou homogenně rozptýleny výplňové částice o velikostech několika nanometrů. Tento typ plniva zaujímá v posledních letech významnou roli v přípravě polymerních nanokompozitů. Studium nanokompozitních materiálů zahrnuje jednak vlastní přípravný proces a jednak pozorování úkazů, které jsou spjaty s vlastnostmi nanokompozitů. Vzájemné interakce mezi polymerní maticí a plnivem jsou velmi důležité u nanokompozitů typu polymer/jíl. Jílové nanočástice mohou mít mimo jiné například funkci jako nová samozhášecí přísada nebo také mohou způsobit zvýšení rozměrové stálosti. Výhoda nanoplňiv oproti konvenčním plnivům spočívá v tom, že k dosažení požadovaných vlastností materiálu je zapotřebí asi 3 – 5% nanoplňiva, zatímco u konvenčních plniv je to asi 20 – 40%.

Výplňové částice s nanorozměrem mohou být získávány ze skupiny vrstevnatých jíků. Jedním z nejvíce studovaných a užívaných je montmorillonit (MMT), který patří do skupiny jíků se strukturou 2:1. Před použitím MMT je třeba tento minerál modifikovat např. pomocí organofilizace, kvůli úplně opačné hydrofilitě jílového minerálu (v našem případě MMT) a polymeru. Organofilizace je tedy postup úpravy jílového minerálu, kdy smícháním MMT s organickou látkou dojde k interkalaci vzniklé sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy. V současné době je možné provést interkalaci pomocí ion-výměnné metody a ion-dipólové metody. U komerčních nanokompozitních materiálů se používá ion-výměnná metoda.

Dalším krokem v postupu přípravy nanokompozitního materiálu s polymerní maticí je smíchání obou složek, tedy upraveného montmorillonitu s polymerem. Tento proces se nazývá kompondace a pro jeho uskutečnění se používá jednošnekový či dvoušnekový vytlačovací stroj.

Rozvoj polymerních nanokompozitů je zaměřený hlavně na rozšíření sortimentu materiálů, které by co nejvíc uspokojovaly náročné požadavky průmyslu. Největší využití se zaznamenalo hlavně v automobilovém průmyslu. V současné době se rozšiřuje výzkum i na nepolární polymery. Co se týče budoucího výzkumu v oblasti nanokompozitních materiálů typu polypropylen/ jíl, bude podle mého názoru spíše stagnovat, protože stojí již delší dobu v popředí zájmu vědců, kteří mají problematiku tohoto materiálu již více méně zmapovanou. Dalším důvodem je přesun pozornosti na polymerní nanokompozity na bázi polyetylenové matrice a dalších, které by bylo možné použít v obalovém průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) LAPČÍK, L'ubomír; RAAB, Miroslav. *Nauka o materiálech II*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, 2000
- (2) JURENKOVÁ, M.; MARCINČIN, A. . *Vlákna a textil 10 (4) 189-193*, 2003
- (3) *Jíly slouží v nových technologiích*. Hospodářské noviny, 1999
- (4) ZÁMORSKÝ, Zdeněk. *Nauka o makromolekulárních materiálech, syntetické polymery, jejich výroba, struktura a vlastnosti*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1968
- (5) RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie II*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, fakulta technologická, 1987
- (6) KOVAČIČ, L' .; BÍNA, J. *Plasty*. Bratislava: ALFA, 1974
- (7) BLAŽEJ, A.; POKLUDOVÁ, E. *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérnom priemysle*. Bratislava : ALFA, 1980
- (8) MLEZIVA, J. *Polymery – výroba, vlastnosti a použití*. Sobotáles, 1993
- (9) WEISS, Z; Kužvart, M. *Jílové minerály-jejich struktura a využití*. Praha: Karolinum, v tisku
- (10) MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. *Polymerní nanokompozity na bázi organofilizovaných jílu*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická, 2002
- (11) KRISCHE, Jan. *Polymerní nanokompozity typu Surllyn/jíl*. Diplomová práce. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2003
- (12) BEALL, Gary W. *Annu. Tech. Conf. – Soc. Plast. Eng.*, **57th**(Vol.2), 2398-2401, 1999
- (13) <http://www.psrc.usm.edu/~moore/Nano.html>
- (14) www.cem.msu.edu/kanatzid/Nanocomposites.html/
- (15) <http://home.cwru.edu/ishida/research/9.htm>
- (16) ALVENAINEM, Raija. *Novel Food Packaging Techniques*, Woodhead publishing, 2003
- (17) ScienceDirect - Applied Clay Science Polymer-layered silicate nanocomposites an overview.mht

- (18) ScienceDirect - Progress in Polymer Science Polymer-layered silicate nanocomposites a review from preparation to processing.mht
- (19) <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=921>
- (20) <http://www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html>
- (21) KANDOLA, K. Baljinder. *Nanocomposites*, Faculty of technology, Bolton Institute, Bolton
- (22) MANIAS, E.; TOUNY, A; WU, L.; LU, B.; STRAWHECKER, K.; GILMAN, J. W.; CHUNG, T. C. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **82**, 282-283, 2000
- (23) KAWASUMI, Masaya; HASEGAWA, Naoki; KATO, Makoto; USUKI, Arimitsu; OKADA, Akane. *Macromolecules*, **30**(20), 6333-6338, 1997
- (24) UJHELYIOVÁ, A., BOLHOVÁ, E. *Vlákna a textil 10 (4)* 138-143, 2003
- (25) <http://home.zcu.cz/krosy/>
- (26) <http://vega.fifi.cvut.cz/docs/sfbe/node25.html>
- (27) <http://biologie.upol.cz/mikroskopie/tem.htm>
- (28) <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- (29) WYPYCH, G. *Handbook of Fillers*, Chem Tec Publishing, 1999

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP – polypropylen

MMT – montmorillonit

XRD – rentgenová difrakce

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

SEM – skanovací elektronové mikroskopie

DMA – dynamická mechanická analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 (str. 11): Stereoizomery polypropylenu: izotaktický, syndiotaktický, ataktický

Obr. 2 (str.19): Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení a atomárním zobrazení

Obr. 3 (str. 19): Oktaedrická síť v atomárním a polyedrickém zobrazení

Obr. 4 (str. 21): Schematické atomární zobrazení různých typů fylosilikátů v bočním pohledu s vyznačenými hodnotami mezivrstevních vzdáleností

Obr. 5 (str. 26): Tři ideální struktury jílových kompozitů vznikající interakcí vrstvených křemičitanů a polymerů

Obr. 6 (str. 36): Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, trasmisního elektronového mikroskopu a skanovacího elektronového mikroskopu