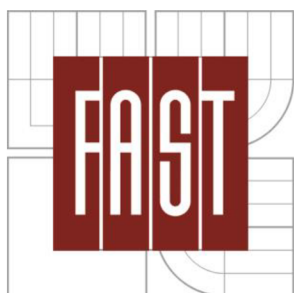


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

Faculty of Civil Engineering

Institute of Technology of Building Materials and Components

## JÍLOVÉ MINERÁLY JAKO PLNIVA POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

CLAY MINERALS IN POLYMER MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PETR ZAŤKO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. LUKÁŠ KRMÍČEK, PhD.

BRNO 2015



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

**Studijní program** B3607 Stavební inženýrství  
**Typ studijního programu** Bakalářský studijní program s prezenční formou studia  
**Studijní obor** 3607R020 Stavebně materiálové inženýrství  
**Pracoviště** Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

**Student** Petr Zaťko  
**Název** Jílové minerály jako plniva polymerních materiálů  
**Vedoucí bakalářské práce** RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.  
**Datum zadání bakalářské práce** 30. 11. 2014  
**Datum odevzdání bakalářské práce** 29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu



prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Děkan Fakulty stavební VUT

## Podklady a literatura

CHAROUZOVÁ, M. Příprava plniv pro polymerní kompozity. Diplomová práce, Univerzita T. Bati ve Zlíně, 2011, 86 s.

PLACHÁ, D., MARTYNKOVÁ, G. S., VALAŠKOVÁ, M. Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. Chemické Listy 104, 582–584, 2010.

STOKLASA, K. Makromolekulární chemie I. Učební texty Univerzity T. Bati ve Zlíně, 2005, 106 s.

WEISS Z., Kužvart, M. Jílové minerály – jejich nanostruktura a využití. Karolinum, Praha, 2005, 281 s.

## Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Vrstevnaté fylosilikáty submikroskopických rozměrů tradičně označované souhrnným termínem jílové minerály se ať již neupravené, nebo různě modifikované, běžně využívají jako plniva do polymerních materiálů. Mimo úpravy zpracovatelských vlastností a snížení ceny polymerních směsí, se využívají ke zlepšení koncových vlastností výrobků, jako je tvrdost, elasticita apod. Podstatou bakalářské práce je jednak vypracování rešerše spojené s problematikou aplikace jílových minerálů do polymerních směsí, jednak vyhodnocení praktického experimentu, při kterém je sledován vliv množství vybraného plniva na vlastnosti směsi obsahující recyklovaný polyvinylbutyral. V praktické části práce využije student dohodnuté konzultace s Ing. Michaelem Tupým, Ph.D.

Požadované výstupy:

Budou jimi tabulky s naměřenými daty doplněné o fotodokumentaci polymerních materiálů a jejich plniv. Dalším výstupem bude zhodnocení a rešerše zadané tematiky práce.

## Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).



RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.  
Vedoucí bakalářské práce

**Abstrakt:**

Bakalářská práce se zabývá využitím jílových minerálů jako plniv do polymerních materiálů a jejich výslednými nanokompozity na bázi polymer/jíl. V práci je rozebrán jak úvod do struktury polymerů a jílových minerálů, tak problematika aplikace jílových minerálů v polymerních materiálech. Praktická část bakalářské práce se zabývá zkoušením difuzivity CO<sub>2</sub> skrz fólie, které byly vyrobeny z recyklovaného polyvinylbutyralu s plnivy Nanofil<sup>®</sup> 5, Dellite<sup>®</sup> 67 a Cloisite<sup>®</sup> 93A a jejich srovnáním s referenčními vzorky z recyklovaného PVB bez přidaného plniva a komerčními fóliemi z extrudovaného PVB.

**Abstract:**

The bachelor thesis deals with the clay minerals as fillers in polymer materials and their polymer/clay nanocomposites. The thesis brings an introduction to the structure of polymers and clay minerals and their application in polymer materials. The practical part of the thesis deals with testing the diffusivity of CO<sub>2</sub> through the film made of recycled polyvinyl butyral with fillers Nanofil<sup>®</sup> 5, Dellite<sup>®</sup> 67 and Cloisite<sup>®</sup> 93A and their comparison with reference samples from recycled PVB without added fillers and commercial films of extruded PVB.

**Klíčová slova:**

Polymery, jílové minerály, fylosilikáty, nanokompozity, polyvinylbutyral

**Keywords:**

Polymers, clay minerals, phyllosilicates, nanocomposites, polyvinyl butyral



## **Bibliografická citace VŠKP**

ZAŤKO, Petr. *Jílové minerály jako plniva polymerních materiálů*. Brno, 2015.60s.

Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce RNDr. Lukáš Krmíček, Ph.D.

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne .....

.....

podpis autora

## **PODĚKOVÁNÍ:**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce RNDr. Lukáši Krmíčkoví, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi velmi pomohly při vypracování této bakalářské práce a neutuchající víru v mé schopnosti. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Michaelu Tupému Ph.D. za pomoc a asistenci při vyhotovení laboratorních zkoušek a za mé obohacení svými zkušenostmi.

V Brně dne 28. 5. 2015

.....

Petr Zařko

## Obsah

A Úvod.....	10
B Cíl .....	10
C Teoretická část.....	11
1 POLYMERY .....	12
1.1 Struktura, fázový stav a základní vlastnosti polymerů.....	12
1.2 PVB .....	14
2 JÍL .....	15
2.1 Fylosilikáty .....	15
2.1.1 Planární fylosilikáty .....	16
2.1.2 Neplanární fylosilikáty.....	20
2.2 Hlavní skupiny jílových minerálů .....	22
2.3 Organické deriváty jílových minerálů.....	23
3 KOMPOZITY .....	26
3.1 Polymerní kompozity .....	27
3.2 Polymerní nanokompozity .....	28
3.3 Struktury nanokompozitů .....	29
3.3.1 Fázově oddělená struktura.....	30
3.3.2 Interkalovaná struktura.....	30
3.3.3 Exfoliovaná struktura .....	30
3.4 Výroba nanokompozitů na bázi polymer/jíl.....	31
3.4.1 In-situ syntéza .....	31
3.4.2 Interkalace v roztoku.....	31
3.4.3 In-situ interkalační polymerizace.....	32
3.4.4 Interkalace v tavenině .....	32
4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI POLYMER/JÍL .....	34

4.1	Mechanické vlastnosti .....	34
4.2	Tepelná stabilita .....	35
4.3	Ohnivzdornost .....	37
4.3.1	Zpomalovače hoření.....	38
4.4	Bariérové vlastnosti .....	39
4.5	Antikorozní vlastnosti .....	40
4.6	Optická propustnost.....	41
D	Praktická část.....	42
5	Difuzivita CO <sub>2</sub> .....	42
5.1	Testované vzorky .....	42
5.1.1	Příprava fólií.....	43
5.2	Postup zkoušky .....	45
5.2.1	Příprava zkušebních vzorků .....	45
5.2.2	Průběh zkoušky .....	46
5.3	Vyhodnocení .....	48
6	Celkové zhodnocení výsledků.....	52
E	Závěr .....	53
7	Seznam použité literatury .....	54
8	Seznam obrázků .....	58
9	Seznam tabulek .....	60
10	Seznam grafů.....	60

## **A ÚVOD**

V posledních desetiletích byly široce užívány dvě metody zaměřené na zlepšení vlastností materiálů. První z nich je legování přidáním jednoho nebo více prvků do určitého materiálu, kdy vzniká tzv. pevný roztok, ve kterém nelze rozlišit mezi hlavními složkami slitiny. Druhou metodou, která se za posledních pár desítek let velmi rozšířila v průmyslové výrobě, je výroba kompozitů. Kompozity se od slitin liší tím, že jsou jejich jednotlivé složky, rozeznatelné a mohou být odděleny, při zachování jejich původních charakteristik.

Předkládaná bakalářská práce se zaměřuje na jednu z oblastí kompozitů a to konkrétně na nanokompozity s polymerní maticí a plnivem z vrstevnatých jílových minerálů.

## **B CÍL**

Cílem bakalářské práce je zpracovat teoretický základ o využití vrstevnatých fylosilikátů submikroskopických rozměrů (označovaných souborným termínem jílové minerály), jako plniv do polymerních materiálů. Vypracovat rešerši spojenou s problematikou výroby nanokompozitů z těchto materiálů a uvést jaký mají vliv na konečné vlastnosti. Cílem praktické části je realizace praktického experimentu, při kterém jsou sledovány bariérové vlastnosti fólií vyrobených s využitím recyklovaného polyvinylbutyralu v závislosti na typu užitého jílového plniva. Výsledky jsou srovnány s daty získanými z fólií z recyklovaného PVB a s komerčními fóliemi z čistého extrudovaného PVB.

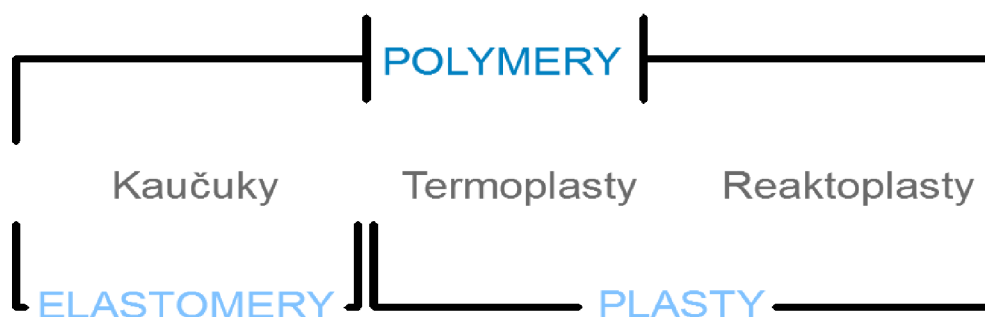


## C TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části práce se zabývám nanokompozity, složených z polymerní matrice a jílového plniva, proto začínám úvodem do základů polymerů a jejich dělení. Dále se zabývám jílovými minerály, převážně fylosilikáty (planární a neplanární fylosilikáty) a organickými deriváty jílových minerálů. Poté následuje úvod do kompozitů a jejich podskupiny nanokompozitů. U polymer/jíl nanokompozitů rozebírám jejich jednotlivé struktury, metody výroby a nakonec jaký dopad mají jílové minerály na vlastnosti finálních produktů od mechanických, přes bariérové, až po optickou propustnost.

# 1 POLYMERY

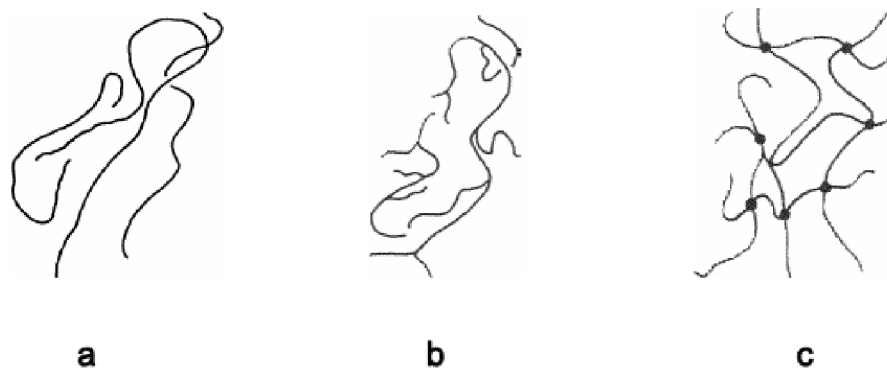
Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky neobvyklé šíře vlastností, obsahující ve svých makromolekulách zpravidla atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, dále pak dusíku, chloru či jiných prvků. Polymery jsou ve formě výrobku v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování ve stavu kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar. Dělí se na elastomery a plasty. [1]



1. **Elastomer** je vysoce elastický polymer, který se dá za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Nejpočetnější podmnožinou elastomerů jsou kaučuky, ze kterých se vyrábí pryž
2. **Plasty** jsou polymery za běžných podmínek v tuhém stavu, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná (opakovatelná), nazýváme je **termoplasty**. Pokud jde o změnu nevratnou (trvalou), jenž je výsledkem chemické reakce, jedná se o **reaktoplasty**.

## 1.1 Struktura, fázový stav a základní vlastnosti polymerů

Makromolekulární řetězce mohou být lineární, rozvětvené nebo uspořádané do prostorové sítě. Nejsou tuhými útvary, ale následkem neustálého pohybu nabývají různých geometrických uspořádání. Vlastnosti polymerů závisejí na jejich fázovém stavu, molekulové hmotnosti a chemickém složení. [1,2]



**Obrázek 1:** Schématické znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a sesíťovaného (c) polymeru.

Díky vysoké molekulové hmotnosti mají polymery neobyčejně vysoký bod varu, který se ve všech případech nachází nad jejich teplotou rozkladu. Polymery se tedy nemohou nacházet v plynném stavu a mohou existovat pouze ve stavu kapalném nebo tuhém. Dle pravidelnosti geometrického uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhé fázi rozlišujeme vysoce uspořádaný stav krystalický a neuspořádaný stav sklovitý. [1,2,3]

Sklovitý stav odpovídá svou mírou neuspořádanosti polymerních řetězců stavu kapalnému, ale schopnost téci je u tohoto stavu potlačena. Pro polymery je rovněž charakteristický přechodový stav mezi sklovitým a kapalným, tzv. stav kaučukovitý. Polymer lze v tomto stavu do neobvyklé míry deformovat za použití poměrně malé síly, ale nelze jej definovat jako kapalinu protože nedochází k nevratnému toku. [1,2,3]

Polymery mohou existovat ve čtyřech různých fázových stavech:

- krystalický
- amorfní      - sklovitý      - kaučukovitý      - plastický

## 1.2 PVB

Polyvinylbutyral je polymer vyráběný reakcí polyvinylalkoholu s n-butyraldehydem a využívá se v aplikacích, které využijí jeho vysokou pružnost, pevnost, houževnatost, propustnost světla a přilnavost k produktům silikátové povahy. Hlavní využití je tedy u vrstvených bezpečnostních skel v automobilovém průmyslu. [4]

Při recyklaci autoskel dochází k jejich nadrcení za pomoci vstupní linky vybavené vysoce funkčním drtičem, schopným rozdrtit autoskla z nákladních vozidel, osobní vozidel, autobusů i vlaků. Poté drť pokračuje pomocí dopravníků k separátorům, jež vytrídí sklo a ostatní příměsi. Současné době ale takhle vytrízené PVB fólie nemohou být znova zpracovány v nové fólie vhodné pro zpracování v nových autosklech a to zejména díky vysokému množství skleněného prachu a vody ve fóliích. To má za důsledek nejen zhoršení vlastností PVB jako celku, ale také i velmi nízkou cenu tohoto recyklátu, proto se hledají jeho možná využití. Vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem může najít využití například jako povrchová ochrana betonu proti karbonataci nebo jako přísada vylepšující vlastnosti nátěrů na vodní bázi. [4]

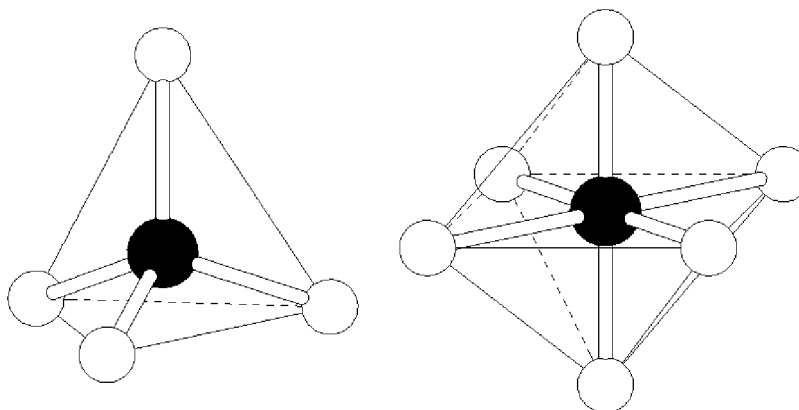
## 2 JÍL

Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemnozrných minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení.

Součástí jílu jsou převážně fylosilikáty (viz. níže), ale i jiné minerály a organická hmota, jež mohou ovlivňovat jejich vlastnosti, především plasticitu a tvrdnutí po vysušení a vypálení. Těmito minerály mohou být například krystalické i nekystalické modifikace  $\text{SiO}_2$ , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku.

### 2.1 Fylosilikáty

Základní koordinační polyedry, z nichž jsou vybudovány struktury fylosilikátů, jsou **tetraedry**  $[\text{TO}_4]^{m-}$  a **oktaedry**  $[\text{MA}_6]^{n-}$ . T a M jsou označeny centrální kationty polyedrů. U tetraedrů je to nejčastěji  $\text{Si}^{4+}$ , ale mohou jimi být také např.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ . U oktaedrů to mohou být např.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ . Písmeny O a A jsou označeny anionty. U oktaedrů jimi mohou být mimo  $\text{O}^{2-}$  také  $\text{OH}^-$  nebo  $\text{F}^-$  či  $\text{Cl}^-$ . [6]



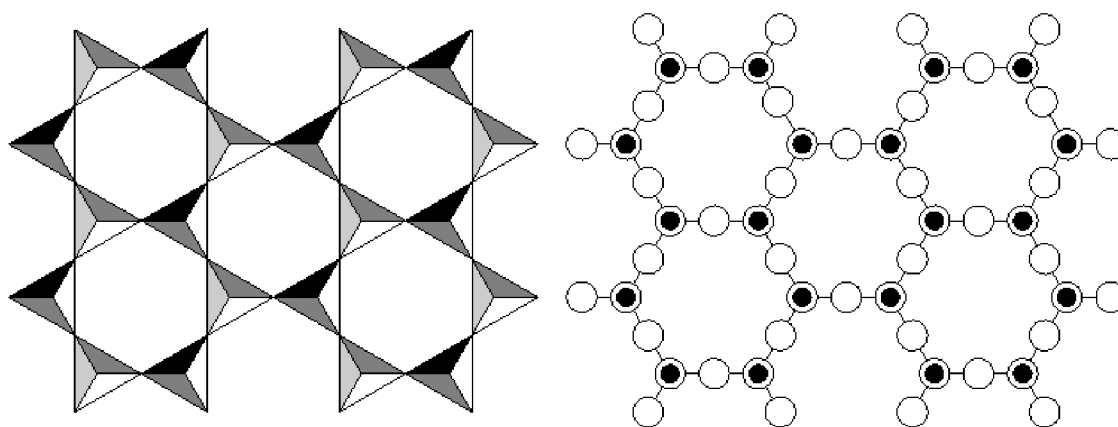
**Obrázek 2:** Schéma tetraedru (vlevo) a oktaedru (vpravo), černé kolečko označuje centrální kationt a bílé kolečko anionty. [8]

### 2.1.1 Planární fylsilikáty

Jsou to takové fylsilikáty, které obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením  $T_2O_5$ , kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na sítě tetraedrů. Sítě jsou s jinými sítěmi spojeny sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy 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 mezivrstevní bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a může obsahovat soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, nebo koordinačních polyedrů. [5,6,11]

#### 2.1.1.1 Tetraedrická síť

Dvojrozměrné sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy, a kde čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě, mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii. [5,6,7]

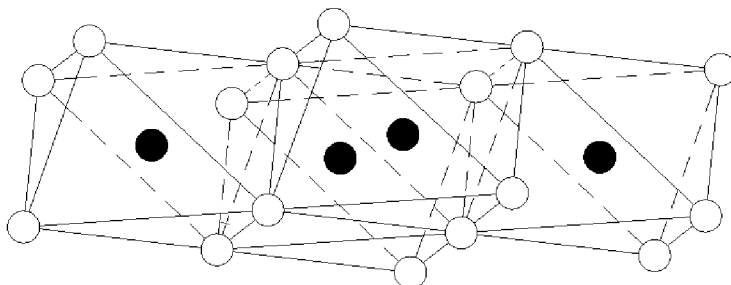


**Obrázek 3:** Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo). Prázdné kroužky oznařují atomy kyslíku a plné kroužky tetraedrické kationty. [8]



### 2.1.1.2 Oktaedrická síť

Tato síť je tvořena oktaedry  $[MA_6]^{n-}$ , které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran.



**Obrázek 4:** Idealizovaná oktaedrická síť v atomárním zobrazení, prázdné kroužky značí oktaedrické anionty a plné kroužky kationty. [6]

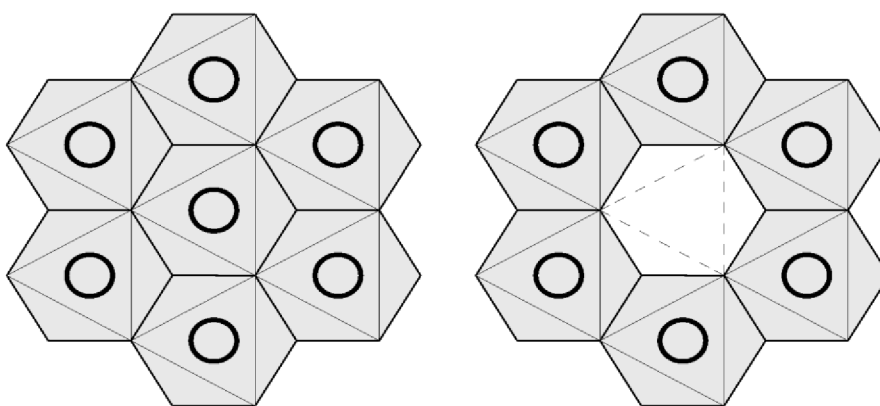
Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být v konkrétním fylosilikátu obsazeny nejen stejnými nebo různými kationty, ale mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic lze rozdělit oktaedrické sítě na tři skupiny [6,10]:

1. **Homooktaedrické** sítě jsou takové, kde v každé trojici sousedních oktaedrů jsou obsazeny jejich centrální pozice. Označíme-li je M1, M2 a M3 pak platí, že:  $M1 = M2 = M3$ .
2. **Mesooktaedrické** sítě jsou takové, kde v každé trojici sousedních oktaedrů jsou obsazeny jejich dvě centrální pozice stejným způsobem a třetí je obsazena jiným způsobem. Platí, že:  $M1 \neq M2 = M3$ , nebo  $M2 \neq M3 = M1$ , nebo  $M3 \neq M2 = M1$ .
3. **Heterooktaedrické** sítě jsou takové, kde v každé trojici sousedících oktaedrů jsou obsazeny jejich centrální pozice různým způsobem. Platí, že  $M1 \neq M2 \neq M3$ .

Pojmem „způsob obsazení“ se rozumí to, že centrální pozice může být obsazena konkrétním kationtem (např.  $Mg^{2+}$ ), nebo může být vakantní. Obsazení pozic lze také vyjádřit, díky nahodilé izomorfní substituci, průměrným obsazením těchto pozic v celé síti (např.  $Mg_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{2+}$ , nebo  $Mg_{0,9}^{2+}\square_{0,1}$ , kde  $\square$  označuje vakanci). [6,11,12]

Dle kritéria „obsazení či neobsazení“ centrálních pozic kationty se dělí oktaedrické sítě na [2]:

1. **Trioktaedrické** - všechny oktaedrické pozice M1, M2 a M3 jsou obsazeny.
2. **Dioktaedrické** - dvě ze tří oktaedrických pozic M1, M2 a M3 jsou obsazeny kationty a třetí je vakantní
3. **Monoktaedrické** - dvě ze tří oktaedrických pozic M1, M2 a M3 jsou vakantní a třetí je obsazena kationty



**Obrázek 5:** Výsek idealizované trioktaedrické sítě (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) v pohledu kolmém na rovinu aniontů. Oktaedrické pozice jsou označeny kroužkem.

[6]

### 2.1.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Ve strukturách fylosilikátů může docházet buďto ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Lze tedy rozlišit tyto varianty [6,9]:

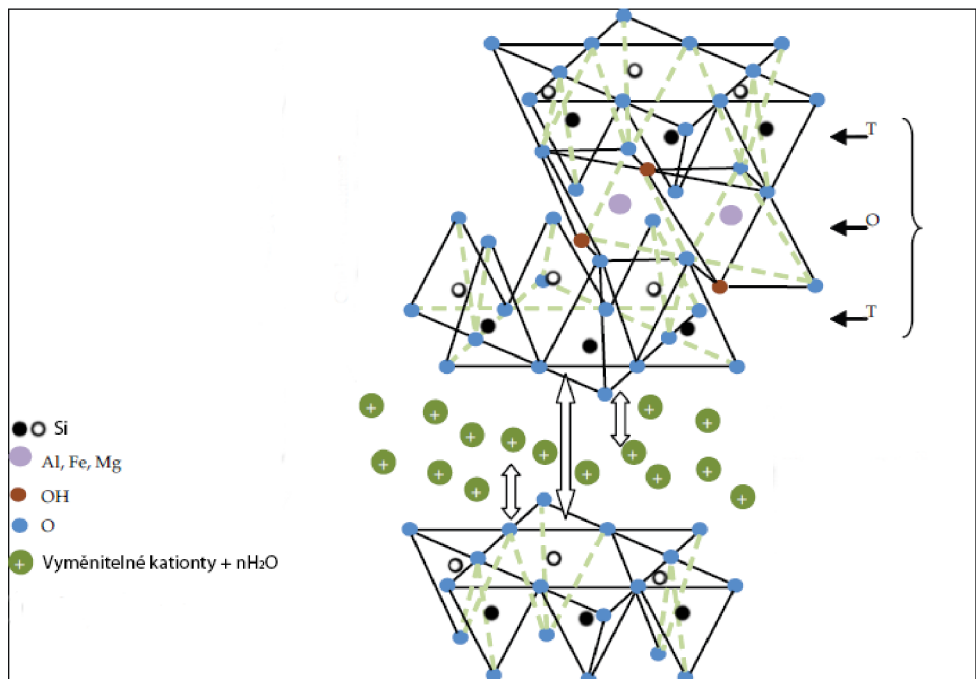
1. Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků sítí
  - a) přímo pomocí slabých van der Waalsových sil,
  - b) pomocí kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry a vzniklé vazby mají v tomto případě iontový charakter,
  - c) pomocí kationtů s hydratačními obaly, řídicím faktorem je zde interakce mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb.

2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Vazby vzniklé sdílením 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:

a) **Vrstvy 1:1** vznikají, když mají oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedrů vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků. U těchto vrstev jde tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě.

b) **Vrstvy 2:1** 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 vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků (viz obr. 6).

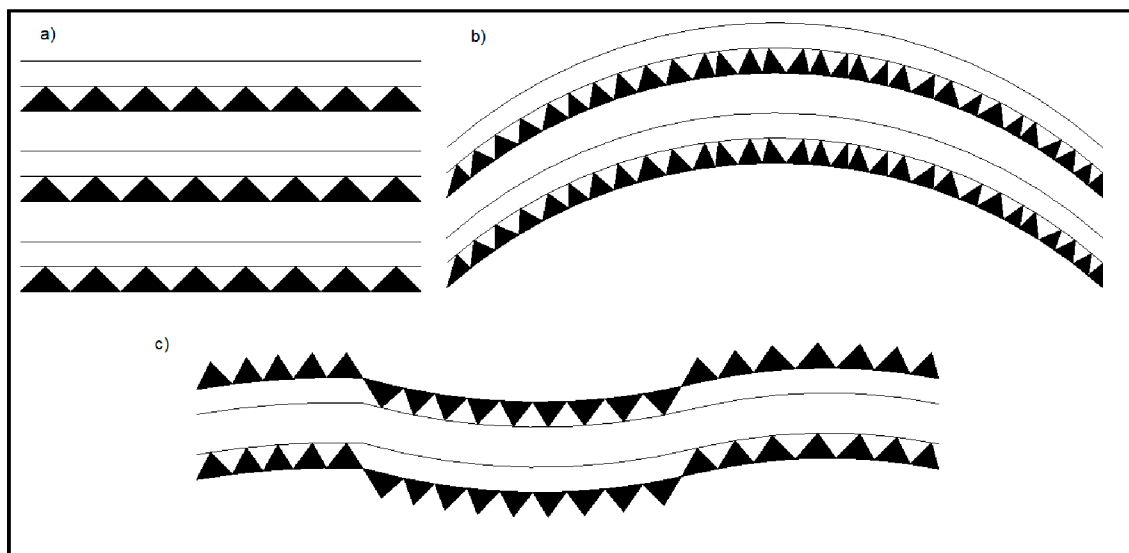
3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů  $\text{OH}^-$  sítě oktaedrické. Takové spojení je realizováno pomocí vodíkových vazeb. [12]



**Obrázek 6:** Příklad vrstvy s uspořádáním 2:1.[12]

### 2.1.2 Neplanární fylosilikáty

Struktury neplanárních fylosilikátů jsou rovněž tvořeny vrstvami 1:1 nebo 2:1, nicméně tyto vrstvy jsou modulované a dochází u nich k periodickému porušení sítí těchto vrstev, alternativně mohou být ohnuté až cylindricky svinuté nebo mohou mít až sféroidní charakter. [6,11,12]



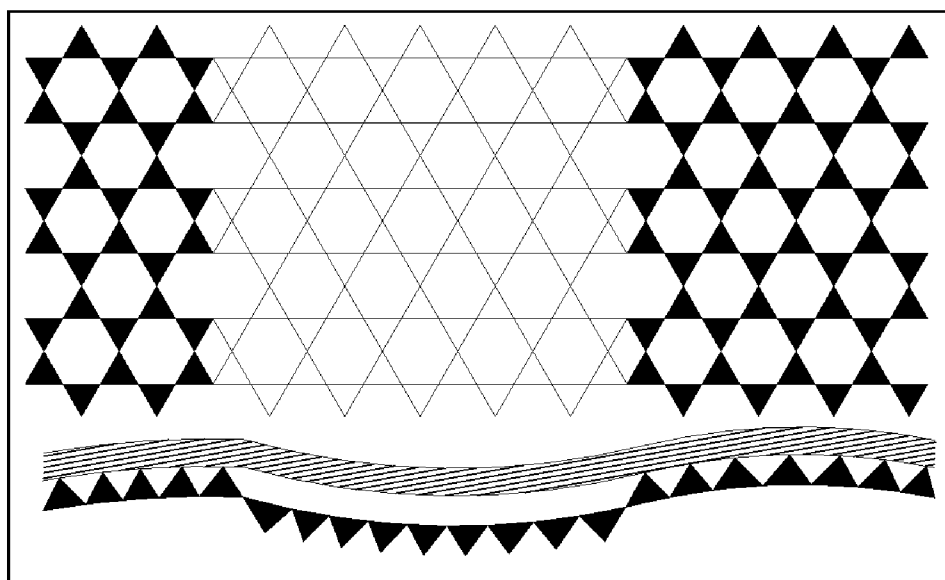
**Obrázek 7:** Schémata struktur vrstev 1:1: a) planární, b) cylindrické, c) modulované. [2]

Neplanární fylosilikáty se dělí do dvou hlavních skupin, jimiž jsou fylosilikáty s modulovanou strukturou nebo na fylosilikáty s cylindrickou či sféroidní strukturou.

#### 2.1.2.1 Modulované struktury

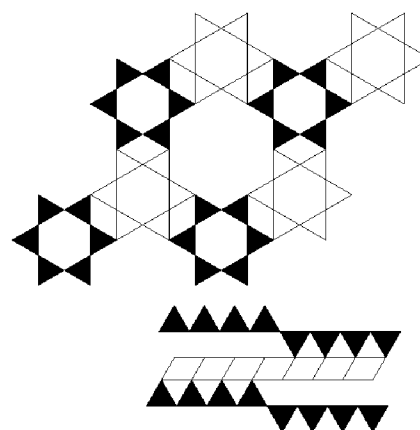
U fylosilikátů s modulovanou strukturou dochází k porušení základní fylosilikátové struktury tvořené 1:1 či 2:1 vrstvami, nicméně toto porušení je periodické a proto je také možno tyto vrstvy označit za dvourozměrně periodické. Laterální rozměry oktaedrické sítě jsou v modulovaných fylosilikátech výrazně větší, než laterální rozměry sítě tetraedrické, tato disproporce se při spojování obou typů vrstev kompenzuje a to vede ke vzniku jejich modulace. Oktaedrická síť je poměrně tuhá a disproporce tedy kompenzuje tetraedrická síť, ve které dochází k deformacím periodickým porušením. Modulovaná je tedy tetraedrická síť a oktaedrická zůstává kontinuální. [6,9,10]

Na obrázku 8 je příklad struktury modulovaného 1:1 fylsilikátu, u kterého tvoří tetraedrická síť pásy tetraedrů s opačnou polaritou (pásy s periodickou inverzí tetraedrů), přičemž u obou pásů jsou tetraedry vždy spojené přes vrcholové kyslíky s oktaedrickou sítí. Tetraedrická síť se zde přizpůsobila zmenšeným rozměrům oktaedrické sítě rotací tetraedrů. [7,9,12]



**Obrázek 8:** Schematické zobrazení modulované struktury 1:1 fylsilikátu. Modulovaná je tetraedrická síť jež vytváří pásy tetraedrů s opačnou polaritou a oktaedrická síť zůstává kontinuální (naznačeno šrafováním). Nahoře je strukturní model v pohledu kolmém na vrstvy a dole rovnoběžně s vrstvami. [11]

Skupiny tetraedrů s opačnou polaritou ovšem v modulovaných strukturách 1:1 fylsilikátů nemusí nutně tvořit pouze pásy, nicméně mohou tvořit i ostrůvky, které mohou být představovány samostatnými šestičetnými prstenci nebo jejich skupinami.



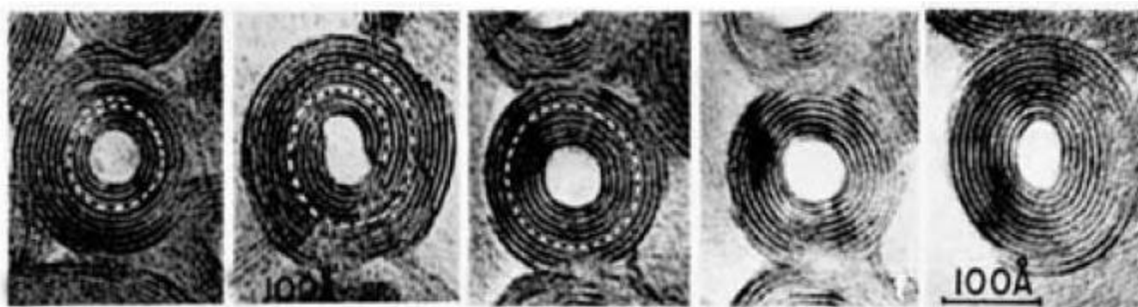
**Obrázek 9:** Modulovaná struktura vytvářející ostrůvky[12]

Ve strukturách modulovaných 2:1 fylosilikátů je možné také pozorovat vytváření periodických ostrůvků. Je zde možné odlišit dva případy [6,10]:

- a) Ostrůvky tetraedrů jsou propojeny dvojicemi tetraedrů, jež jsou uloženy rovnoběžně s rovinou vrstev a s oktaedrickou vrstvou spojeny nejsou. Můžeme říci, že jsou uloženy v mezivrstvím prostoru a propojují tetraedrickou síť.
- b) Ostrůvky tetraedrů jsou propojeny dvojicemi tetraedrů, které jsou však uloženy v mezivrstvím prostoru kolmo k rovině vrstev a rovněž nejsou spojeny oktaedrickou sítí.

### 2.1.2.2 Cylindrické a sféroidní struktury

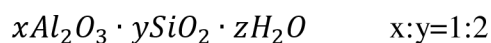
Do této kategorie se řadí fylosilikáty, jejichž struktury obsahují vrstvy 1:1, jež jsou cylindricky svinuté např. do vláknitých útvarů tak, že osy vláken jsou rovnoběžné s rovinou vrstev. Poloměr zakřivení a počet svinutých vrstev může být různý, čímž mohou být vytvořena vlákna různých průměrů s různě velkým prostorem uvnitř vlákna. [6]



**Obrázek 10:** Cylindricky svinuté 1:1 vrstvy vláken chryzotilu, pořízené vysoce rozlišovací elektronovou mikroskopií v řezu kolmém na osu vláken. [17]

## 2.2 Hlavní skupiny jílových minerálů

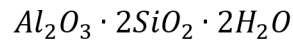
### 1. Skupina ALLOFÁNU



dvouvrstvé, dioktaedrické



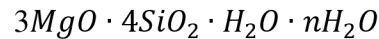
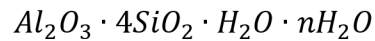
2. Skupina **KAOLINITU**



dvouvrstvé, dioktaedrické

kaolinit, halloysit, natrit, dickit

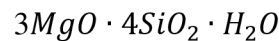
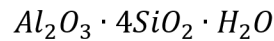
3. Skupina **MONTMORILLONITU**



trojvrstvé, dioktaedrické i triokaedrické

montmorillonit, saponit, nontronit

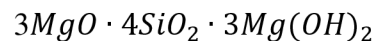
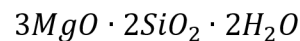
4. Skupina **ILLITU**



trojvrstvé, dioktaedrické i triokaedrické

illit, muskovit

5. Skupina **CHLORITŮ**

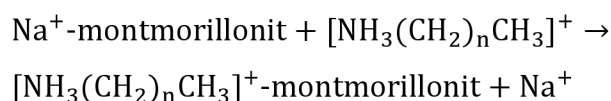


trojvrstvé, triokaedrické

## 2.3 Organické deriváty jílových minerálů

Z hlediska mezifázových interakcí mezi částicemi jílových minerálů a organickými prekurzory hraje významnou úlohu hydrofilní charakter povrchu jílu. Hydrofilnost povrchu není ovšem v interakci s polymery výhodnou vlastností a proto je nutné měnit charakter tohoto povrchu. Obvyklým požadavkem na metodu hydrofobizace je rovněž i zvětšení separace základních vrstev jílových minerálů. Zpravidla se pro tento účel využívá modifikace jílových minerálů organickými látkami. V oblasti výzkumu polymerních kompozitů jde o organicky modifikované vrstevnaté silikáty neboli OMLS (organic modified layer silicates).[9,18]

Z hlediska průmyslového významu jsou nejvýznamnější skupinou organojílů (montmorillonitů upravených kvarterními aminy) alkylamonné deriváty montmorillonitu. Primární reakcí při interakci alkylamonných iontů s montmorillonitem, probíhající ve vodních suspenzích, je iontová výměna za kationty přítomné v intersticiálním prostoru [9,18]:

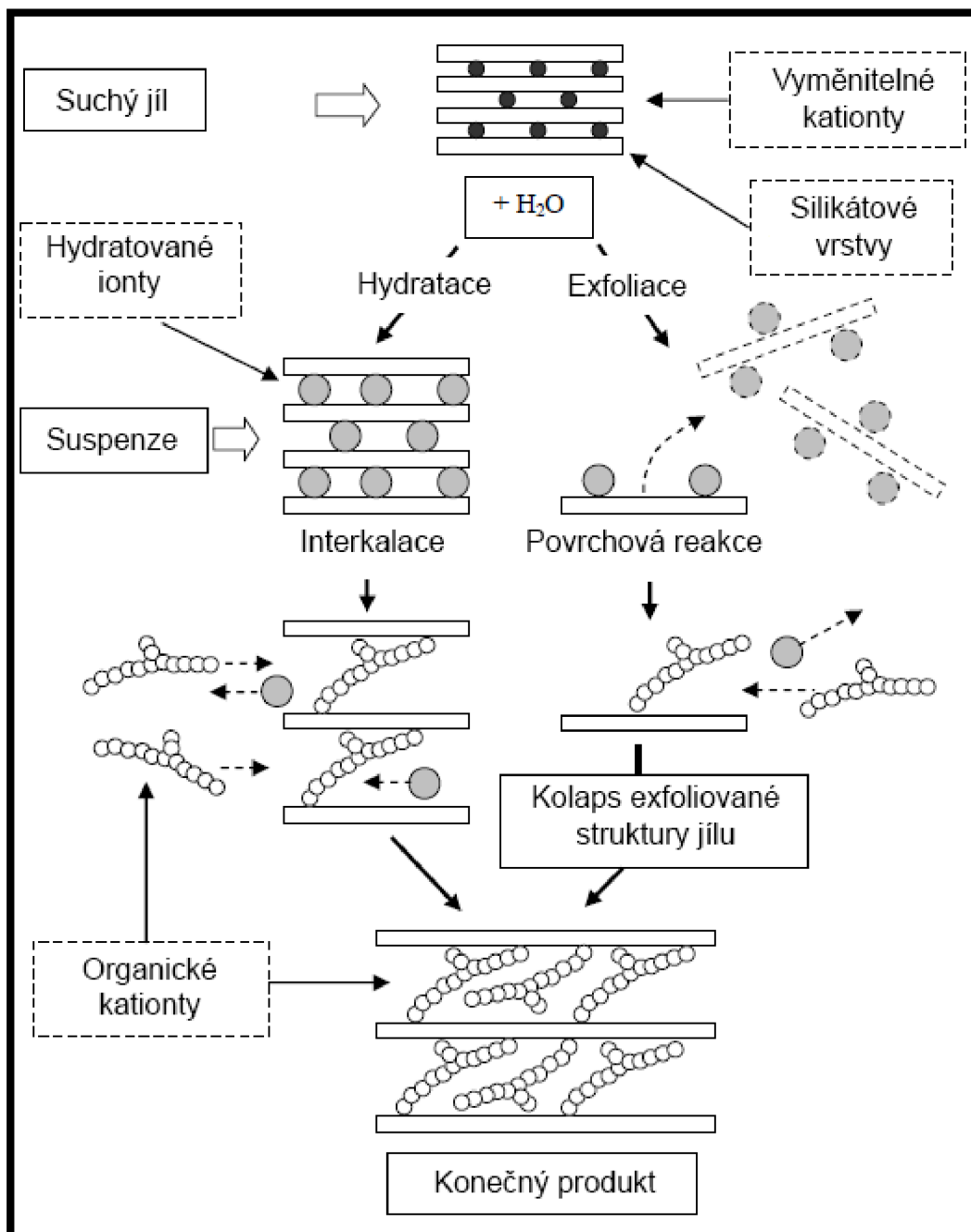


Sekundární reakcí je vazba organických kationtů, respektive neutrálních molekul, na primárně vázanou fázi prostřednictvím van der Waalsových sil. V důsledku této reakce může celkový obsah organické složky překročit hodnotu, odpovídající kapacitě zaměněných kationtů. [9,10,18]

Příprava OMLS je založena na jednoduché iontové výměně, nicméně samotný experimentální postup se skládá z těchto kroků [9,10,18]:

- a) Příprava koloidního roztoku jílu. V tomto kroku dochází k mechanicky-chemickému rozpadu aglomerátů krystalinik jílu a zároveň k hydrataci mezivrstevních kationtů. Hydratace kationtů vede k částečné nebo úplné separaci vrstev jílových minerálů. Vzhledem k tomu, že změna koloidních vlastností jílu je ve všeobecnosti závislá na typu kationtů v intersticiálním prostoru, je možné stupeň této separace ovlivnit iontovou výměnou původních mezivrstevních kationtů.
- b) Reakce roztoku soli organického kationtu s jílovým minerálem. U částečně expandovaného jílu dochází k interkalaci organického kationtu, obvykle doprovázené dalším nárůstem mezivrstevní vzdálenosti. V případě exfoliovaného jílu (kdy došlo k úplné separaci vrstev jílových minerálů) dochází po výměně iontů s organickým kationtem ke spontánnímu kolapsu exfoliované struktury, konečný produkt má ovšem větší mezivrstevní vzdálenost než jíl výchozí.

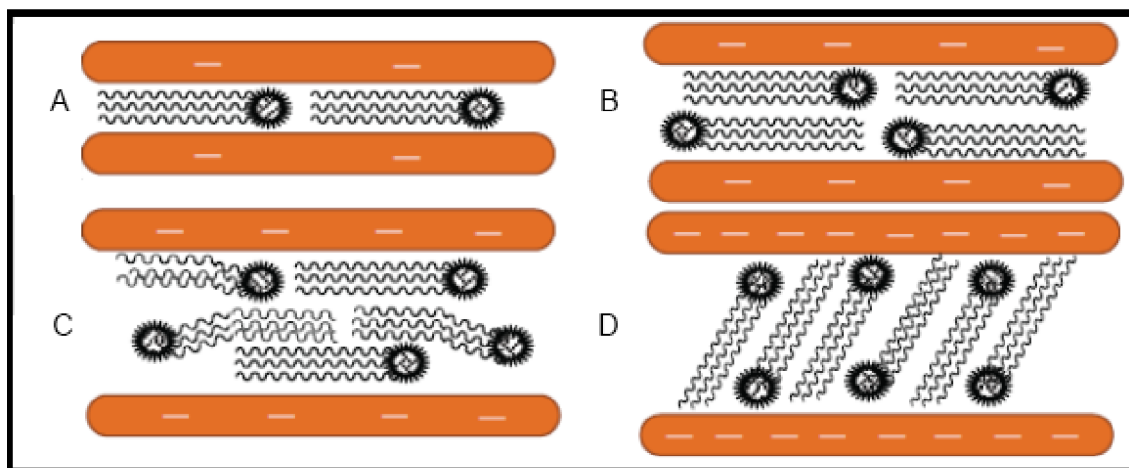
- c) Odstranění kapalné fáze, která obsahuje zbytek organického prekursoru a hydratované anorganické kationty, spolu s komplementárním aniontem amonné báze. Tento krok se realizuje filtrací, promytím a sušením.



*Obrázek 11: Základní schéma vzniku organických derivátů jílových minerálů s expandovatelnou strukturou. [18]*

Mnohé prakticky využitelné vlastnosti organojílů jsou závislé na struktuře organické fáze v intersticiálním prostoru. Většina informací o těchto strukturách lze

získat z hodnoty mezirovinné vzdálenosti, která se skládá z tloušťky Al-Si vrstev a tloušťky intersticiálního prostoru. Tato hodnota se (podle obsahu a velikosti organické složky) pohybuje mezi 1,2 až 4,0 nm. Závislost mezirovinné vzdálenosti na koncentraci interkalovaného organického podílu má stupňovitý charakter, protože ke změně vzdálenosti mezi paralelními silikátovými trojvrstvy dochází až po vytvoření jedné / dvou vrstev organických molekul. Nejvyšší koncentrace organické látky na plošnou jednotku silikátového povrchu se dosahuje při tzv. parafinovém uspořádání molekul organické vrstvy. Na obrázku 12 jsou znázorněny jednotlivé modely struktur, představují ovšem jen hraniční případy, protože reálné vzorky obsahují povětšinou směs různých uspořádání. Intersticiální prostor je obvykle vyplněn různými pseudokrystalickými strukturami organické fáze. [18]



**Obrázek 12:** Schématické znázornění uspořádání alifatických alkylamonných iontů v intersticiálním prostoru montmorillonitu: a) jednovrstvé b) dvouvrstvé c) pseudotřívrtvé d) „parafinické“. [14]

### 3 KOMPOZITY

Jako kompozity označujeme jakékoliv materiály stávající z více než jedné složky. Kompozitní materiály jsou pevné vícefázové materiály vytvořené pomocí kombinace materiálů s různými strukturními, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Mají široké využití od stavebnictví, dopravy až po spotřební produkty. Nabízejí neobvyklé kombinace materiálových vlastností, jako jsou hmotnost, pevnost, tuhost, propustnost, elektrické vlastnosti, biologická rozložitelnost a optické vlastnosti, které

jsou u jednotlivých složek těžko dosažitelné. Ta fáze kompozitu, která je tzv. „nepřetržitá“ je nazývána matrice, zatímco část, která je v matici rozptýlena je označována jako plnivo. Dle materiálu matrice lze rozdělit kompozity na keramické, kovové a polymerní.

### 3.1 Polymerní kompozity

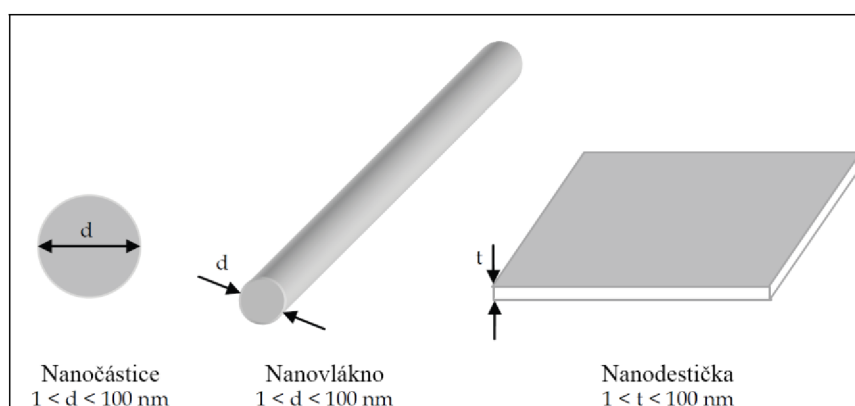
Polymery mají oproti keramice a kovům mnoho výhod jakou jsou jednoduchost výroby, nízká hmotnost a tažnost, nicméně mají horší mechanické vlastnosti a nižší pevnost. Polymerní kompozity se vyrábí kombinací polymeru se syntetickým nebo přírodním anorganickým plnivem. Plniva se využívají ke zlepšení vlastností polymeru, nebo jen ke snížení nákladů na výrobu. Polymerní kompozity s vylepšenými mechanickými, tepelně technickými a bariérovými vlastnostmi jsou široce používány ve velmi velkém množství různých aplikací. Nicméně při použití „konvenčních plniv“, jako jsou mastek, uhličitán vápenatý, vlákna (skleněná, uhlíková, aramidová) apod., se často vyžaduje aplikace velkého množství plniva v polymerní matici, aby došlo k vylepšení kompozitních vlastností, což může vést k některým nežádoucím vlastnostem, jako je zvýšení křehkosti nebo ztráta opacity. [19]

Konečné vlastnosti vyztužených polymerů jsou dány povahou a vlastnostmi složek, jejich velikostí, mikrostrukturou a interakcí mezi plnivem a maticí. Účinnost zlepšení vlastností silně závisí na vlastnostech plniva, adheze mezi maticí a plnivem a také na tvarovém indexu výplně. Aspektní poměr plniva je velmi důležitý a zásadní pro mnoho vlastností kompozitu, jakou jsou elektrické, mechanické a teplotní vlastnosti. Polymerním kompozitům s plnivem s vysokým aspektním poměrem (např. destičky jílu, uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna) je věnována velká pozornost vzhledem k jejich jedinečným multifunkčním vlastnostem. Kombinace velikosti rozměrů plniva v řádech nanometrů a vysokého aspektního poměru vede k významnému vylepšení vlastností při velice nízkých dávkách plniva. V důsledku nižšího dávkování plniva, si polymer zachovává svou nízkou hustotu, makroskopickou homogenitu a opacitu ve finální formě kompozitu. [20]

### 3.2 Polymerní nanokompozity

Nanokompozitní materiál je definován jako kompozitní materiál, ve kterém je alespoň jeden rozměr alespoň jedné složky v řádech nanometrů ( $<100$  nm). V materiálovém inženýrství a technice jsou nanokompozity novým tématem, nicméně v přírodě existují již po staletí. Použitím přírodních materiálů a polymerů jakými jsou např. sacharidy tuky a bílkoviny vytváří příroda silné nanokompozity, jako jsou třeba mušle, dřevo nebo kosti. Nanokompozity mají počátek u Toyoty, kde markantně vylepšili vlastnosti nylon-6 přípravou exfoliovaných nylon-6 / jílnanokompozitů. Dále byly provedeny další studie s uhlíkovými nanotrubicemi, uhlíkovými nanoplňivy, exfoliovaným grafitem, nanokrystalickými kovy a vlákny modifikované anorganickými plnivy v polymerních kompozitech. [22]

V polymerních nanokompozitech má plnivo alespoň jeden z rozměrů v řádech nanometrů a jeho disperze v polymerní matici vede k obrovským mezifázovým kontaktům mezi polymerem a anorganickým plnivem, který způsobuje zlepšení vlastností oproti vlastnímu polymeru. Za rozměry v řádech nanometrů jsou brány částice, které mají průměr, nebo tloušťku v rozmezí od 1 do 100 nm (obr. 13). Snížením rozměrů plniva na řády nanometrů také významně ovlivňuje vlastnosti samotného plniva, tzv. nano-efekt. Studie prokázaly, že zlepšené vlastnosti nanokompozitů silně závisí na konkrétních vlastnostech nanoplniva, zejména to jsou jeho obsah, aspektní poměr a poměru mechanických vlastností plniva k mechanickým vlastnostem matrice [22].



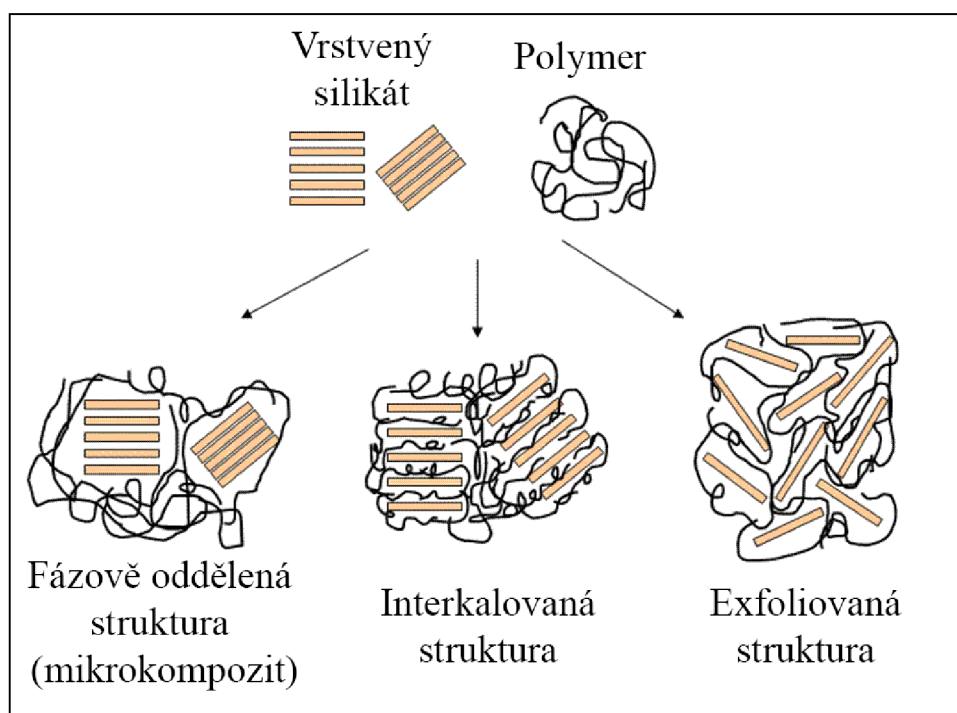
**Obrázek 13:** Schémata různých druhů nanoplňiv. [14]



Konečné vlastnosti nanokompozitů jsou určeny vlastnostmi jednotlivých komponentů, složením, mikrostrukturou a mezifázovým spolupůsobením. Nicméně bylo zjištěno, že vlastnosti nanokompozitů jsou silně ovlivněny rozměry a mikrostrukturou plniva. Jíly jsou jedna ze skupin nanoplňiv, které byly široce využívány pro přípravu nanokompozitů. V poslední době roste zájem o vývoj polymer / jílnanokompozitů, díky jejich dramatickému zlepšení vlastností ve srovnání s konvenčními polymery plněnými nízkým obsahem plniva. Vysoká hodnota přidaných vlastností, bez obětování vlastností čistého polymeru jako jsou zpracovatelnost, mechanické vlastnosti a nízká hmotnost, dělají z jílných čím dál tím více důležitější součástí moderního polymerního průmyslu. [14]

### 3.3 Struktury nanokompozitů

Obecně platí, že struktury polymer / jílnanokompozitů jsou klasifikovány podle úrovně interkalace a exfoliace polymerních řetězců do intersticiálních prostor jílových minerálů. V závislosti na povaze a vlastnostech jílu a polymeru, ale metodiky užitě k přípravě nanokompozitu, lze dosáhnout různých mikrostruktur.



*Obrázek 14: Schémata struktur nanokompozitů. [23]*

### **3.3.1 Fázově oddělená struktura**

Když je organický polymer ve styku s neupraveným anorganickým jílem, není schopen se interkalovat mezi vrstvy jílu a v důsledku toho se jíl v matrici rozptýlí jako agregáty nebo částice s vrstvami naskládanými společně na sobě. Získaná kompozitní struktura je považována za „fázově oddělenou“. Vlastnosti kompozitu s fázově oddělenou strukturou se blíží vlastnostem tradičních kompozitů. [14,22]

### **3.3.2 Interkalovaná struktura**

Jsou-li jeden nebo více polymerních řetězců vloženy do prostoru mezi vrstvami jílu, způsobí zvětšení mezivrstevních vzdáleností, však periodicitu jílových vrstev je zachována, pak vznikne interkalovaná nanokompozitní struktura. Přítomnost polymerních řetězců v intersticiálních prostorách jílových minerálů způsobí snížení elektrostatických sil mezi vrstvami, které se ovšem nevytratí úplně. Dobře sestavená vícevrstvá hybridní morfologie polymeru s pravidelným uspořádáním makromolekulárního řetězce a jílových vrstev má za následek výraznou interakci mezi jednotlivými složkami makromolekul.[14,22]

### **3.3.3 Exfoliovaná struktura**

Exfoliovaná nebo delaminovaná struktura je taková, kdy vložení polymerních řetězců mezi jednotlivé vrstvy jílu způsobí oddělení vrstev a jejich rozptýlení v polymerní matrici. Exfoliovaná struktura je získána, pokud polymerní řetězce způsobí zvětšení mezivrstevní vzdálenosti jílu na více než 80-100 Å. Vzhledem k výbornému rozptýlení jednotlivých jílových vrstev, je získán vysoký aspektní poměr a je zapotřebí nižší obsah jílových minerálů. Rovněž je u této struktury dosaženo významného zlepšení polymerních vlastností díky výrazným povrchovým interakcím. [14,22]

### 3.4 Výroba nanokompozitů na bázi polymer/jíl

Při výrobě polymer/jíl nanokompozitů bylo učiněno mnoho úsilí pro přípravu interkalovaných a exfoliovaných struktur, z důvodu jejich výrazně lepších vlastností. Výslednou strukturu ovlivňuje mnoho polymerních charakteristik, jakými mohou být polarita, molární hmotnost, hydrofobicita, ale také charakteristiky jílových minerálů. Z tohoto důvodu byly pro výrobu polymer/jíl nanokompozitů použity různé syntetické postupy. Obecně existují čtyři metody přípravy, kterými jsou in-situ syntéza, interkalace v roztoku, in-situ interkalační polymerizace a interkalace v tavenině.

#### 3.4.1 *In-situ syntéza*

V této metodě jsou jílové vrstvy syntetizovány in situ v přítomnosti polymerních řetězců. Ve vodném roztoku, jakým může být například hydroxid hořečnatý, se nejdříve rozpustí jak polymerní řetězce, tak základní složky jílu (oxid křemičitý a fluorid lithný). Poté probíhá nukleace a růst jílové struktury, ve které se zachytí jednotlivé polymerní řetězce a vytvoří gelovitou strukturu. Po konsolidaci je nutné udržovat teplotu a následně provést promytí a sušení, aby vznikl konečný kompozit. Tato technika produkuje dobře dispergovaný jíl v polymerní matici bez předchozí úpravy jílu. Její velkou nevýhodou je ovšem vysoká teplota potřebná pro syntézu, která by mohla polymer rozložit.[14]

#### 3.4.2 *Interkalace v roztoku*

Tato metoda je založena na systému s rozpouštědlem, ve kterém je polymer rozpustný a vrstvy křemičitanu v něm bobtnají. Vrstevnatý křemičitan se musí nejdříve nabobtnat s rozpouštědlem jakým je například voda, toluen nebo chloroform. Poté se roztoky polymeru a vrstevnatého křemičitanu smíchají, polymerní řetězce interkalují a vytlačí rozpouštědlo z mezivrstvy křemičitanu. Po odstranění rozpouštědla se interkalovaná struktura zachová.[24]

Termodynamika této metody se dá popsat takovým způsobem, kdy tento proces vyžaduje zápornou změnu Gibbsovy energie. Hnací silou pro interkalaci polymeru do

vrstevnatého křemičitanu v roztoku je entropie získaná desorpcí molekul rozpouštědla, které kompenzují sníženou entropii stísněných interkalovaných řetězců.[26]

Tato metoda je vhodná pro interkalaci polymerů s nízkou nebo žádnou polaritou vrstevnatých struktur a usnadňuje výrobu tenkých vrstev s polymer-orientovanými interkalovanými vrstvami jílu. Nicméně z hlediska průmyslové výroby je při užití této metody nutno použití velkého množství organických rozpouštědel, jenž jsou ekonomicky značně nákladné a poškozují životní prostředí. [24]

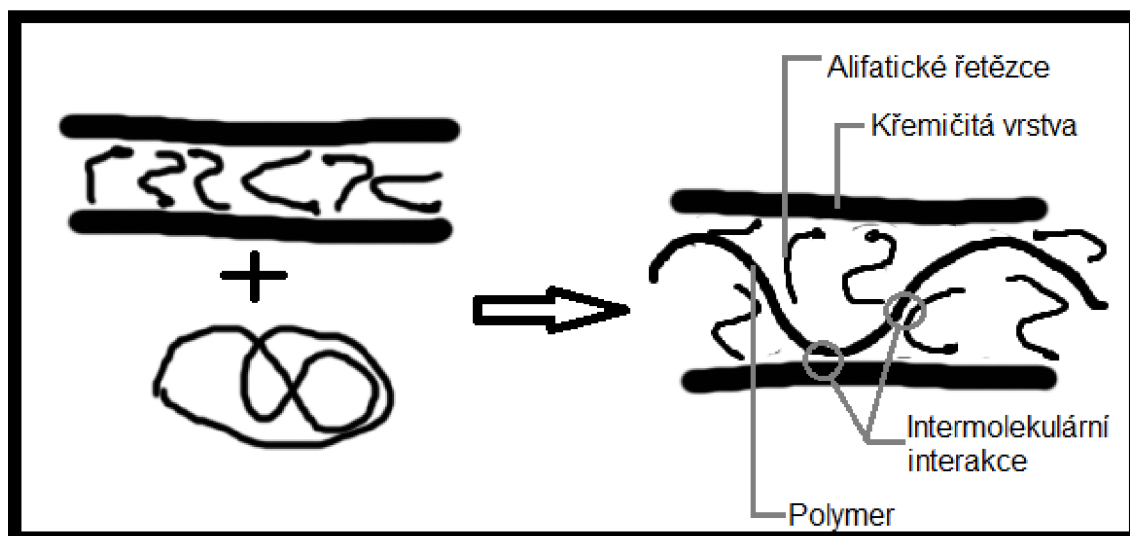
### ***3.4.3 In-situ interkalační polymerizace***

V této metodě je vrstevnatý křemičitan nabobtnán v tekutém monomerním roztoku, takže utváření polymeru může nastat mezi interkalovanými destičkami křemičitanu. Polymeraci může být započata zářením, teplotou, difuzí vhodného iniciátoru nebo katalyzátorem upevněným skrz kationovou výměnu uvnitř mezivrstvy před nabobtnáním. Tato technika je široce používána u termosetů.[16]

### ***3.4.4 Interkalace v tavenině***

Poslední metodou je interkalace v tavenině, která se posledních letech stala hlavním způsobem přípravy nanokompozitů s vrstevnatým jílovitým plnivem a termoplastickou polymerní maticí.[25]

V této metodě se směsi polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého křemičitanu zahřejí nad teplotu měknutí polymeru. Při zahřívání se polymerní stezce rozptylují mezi vrstvy křemičitanu. Rozsah získaných nanokompozitů se strukturami od interkalovaných po exfoliované pak závisí na stupni proniknutí polymerních řetězců mezi vrstvy křemičitanu. Výsledná interkalace silně závisí na funkčnosti křemičitanu a polárních interakcích mezi organicky modifikovaným vrstevnatým křemičitanem a polymerní maticí. [25]



*Obrázek 15: Schematické zobrazení interkalace roztaveného polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého křemičitanu. [26]*

Tato metoda má ve srovnání s ostatními metodami několik výhod. Více se specifikuje na polymer a umožňuje tak používat ty polymery, které byly pro zbylé metody nevhodné. Vede k tvorbě nových dříve nedosažitelných hybridů, díky absenci organických rozpouštědel je mnohem šetrnější k životnímu prostředí, je kompatibilní se současnými průmyslovými procesy, jako je vytlačování a vystřikování a je také ekonomicky mnohem příznivější pro průmyslovou výrobu z hlediska odpadů. [25]

## **4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ NA BÁZI POLYMER/JÍL**

Cílem přidávání jílových minerálů do polymerů je zlepšení vlastností polymeru a výroba polymer/jíl nanokompozitů s charakteristikami pro požadované aplikace. Důraz je kladen na to, aby získaný nanokompozit měl požadované vlastnosti, nebo aby překlenul nevýhody polymerů při zachování přirozených výhod primární polymerní matrice. Vzhledem k nízké ceně, dostupnosti, velkému tvarovému indexu, jakož i žádoucí nanostruktúře a mezifázovým interakcím, mohou jílové minerály poskytnout dramatické a upravitelné zlepšení vlastností při velmi nízkých dávkách, díky kterým nanokompozit obsahuje větší množství polymeru zachovávajíc si své původní užitečné vlastnosti. V této části jsou diskutovány různé zlepšené vlastnosti polymer/jíl nanokompozitu. [14,27]

### **4.1 Mechanické vlastnosti**

Prvním a důležitým cílem při použití plniv v polymeru je zlepšení mechanických vlastností, jedná se tedy o vyztužování polymeru vrstevnatými silikáty. Mechanismus vyztužení je založen na vyšší odolnosti tuhé složky kompozitu proti namáhání, vzhledem k vyššímu modulu silikátu ve srovnání s polymery. Je-li tuhé plnivo přidáno do měkké polymerní matrice, bude přenášet hlavní část aplikovaného zatížení na polymerní matici, v případě, že mezifázové interakce mezi plnivem a maticí jsou adekvátní. Čím větší bude rozhraní mezi plnivem a maticí a čím větší budou mezifázové interakce mezi nimi a tím větší efekt bude mít vyztužení. Také má vliv množství užitého plniva. Vzhledem k tuhé povaze jílových vrstev a vysokému aspektnímu poměru se jíly ukázaly jako velmi efektivní při zvyšování modulů a tuhosti polymerní matrice v dobře dispergovaném stavu. V porovnání s jinými plnivy jako například skelná vlákna, mají nanojíly mnohem větší poměr stran a tudíž se prokázaly jako velmi účinné i při velmi nízkém dávkování. [28]

**Tabulka 1:** Vliv typu elastomeru a Cloisitu v nanokompozitech polyamid 6/elastomer/  
Cloisite (90/5/5 hm. %) na velikost domén elastomeru a mechanických vlastností

Elastomer <sup>a</sup>	Cloisite <sup>b</sup>	vd <sup>c</sup> [nm]	$E_t/E_{t0}$ <sup>d</sup>	$\sigma_b/\sigma_{b0}$ <sup>d</sup>	$a_k/a_{k0}$ <sup>d</sup>
EPR	C25A	400	1,49	1,13	2,8
NBR	C25A	250	1,50	1,14	4,1
NBR	C30B	220	1,51	1,15	3,9
EMA	C25A	130	1,55	1,16	2,6
EMA	C30B	180	1,57	1,17	3,7

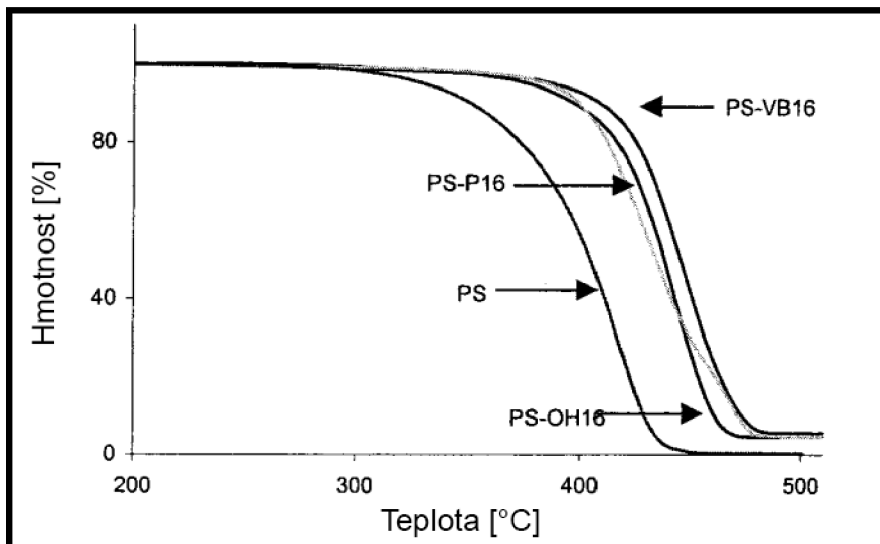
(a) Elastomery na bázi: ethen-propen (EPR), akrylonitril-hydrogenovaný butadien (NBR) a ethen-methylakrylát (EMA); (b) organofilizovaný MMT (Southern Clay Product, Inc.); (c) velikost domén elastomeru; (d)  $E_t/E_{t0}$ ;  $\sigma_b/\sigma_{b0}$ ;  $a_k/a_{k0}$  – relativní zvýšení modulu pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a vrubové houževnatosti (Charpy) vzhledem k nemodifikovanému polyamidu 6. [28]

Obecný nedostatek nanokompozitů, jímž je snižování houževnatosti s rostoucí dávkou ztužujícího silikátu, bývá odstraněn přípravou nanokompozitu ze směsi dvou polymerů. Pro matrici semikrystalického polyamidu postačí malý přídavek jemně dispergovaného amorfního polymeru. Účinné v tomto směru se prokázaly směsi polyamidu 6 s nereaktivními kopolymerními elastomery: ethen-propen (EPR), ethen-metakrylát (EMA) a akrylonitril-hydrogenovaný butadien (NBR). Nejvyšší houževnatosti při malém snížení ztužujícího efektu bylo dosaženo, když se exfoliované vrstvy organofilizovaného montmorillonitu dispergované v polyamidové matrici částečně koncentrovaly na mezifázovém rozhraní elastomeru. [28]

## 4.2 Tepelná stabilita

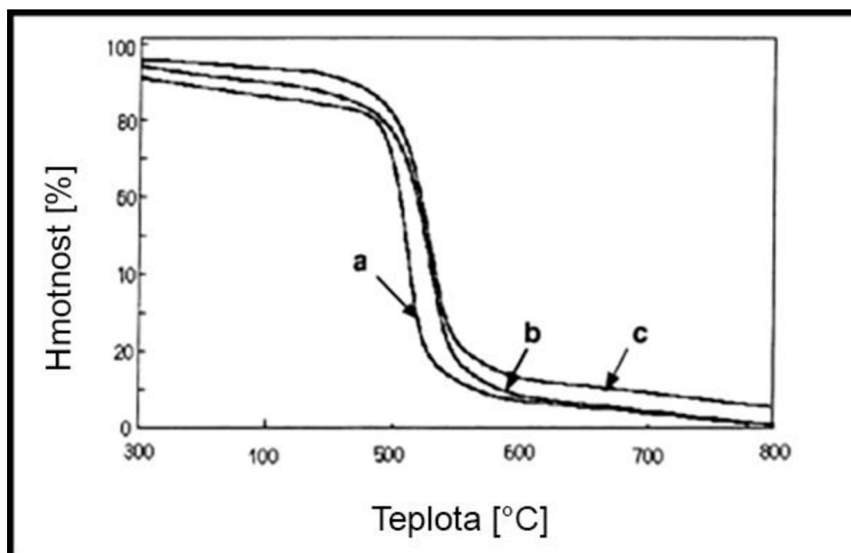
Tepelná stabilita polymerních materiálů a polymer/jíl nanokompozitů se zjišťuje pomocí termografické analýzy (TGA). TGA je založena na měření hmotnostního úbytku vzorku v závislosti na teplotě a čase. Provádí se dvěma metodami. První je při průtoku inertního plynu, pak se jedná o tepelnou degradaci, druhá je ve vzduchu či kyslíku, pak se jedná o oxidační degradaci. Alternativou je zkouška prováděná v kombinaci obou, kdy jde o tepelně-oxidační degradaci. [29]

Na obrázku 16 lze vidět srovnání TGA analýzy polystyrenu s třemi nanokompozity s PS matricí. Je vidět, že se tepelná stabilita nanokompozitů oproti samotnému polystyrenu zvýšila přibližně o 60 °C. [30]



**Obrázek 16:** TGA srovnání polystyrenu (PS) s nanokompozity s PS matricí. [30]

Na obrázku 17 lze vidět TGA analýza, při které se srovnávaly polysulfon s nanokompozity obsahující 1 hm.% a 5 hm.% organicky modifikovaných vrstevnatých silikátů. Opět je zde patrné zvýšení tepelné stability díky přidavku jílovitého plniva. Teploty rozkladu jsou přibližně 494, 498 a 513 °C. [31]



**Obrázek 17:** TGA – a) PSF, b) nanokompozit s 1 hm.% plniva z vrstevnatého jílu, c) nanokompozit s 5 hm.% plniva s vrstevnatého jílu. [31]



Mechanismus tepelné degradace bývá u jednotlivých polymerních materiálů různý. Srovnáme-li polyamidové exfoliované nanokompozity s exfoliovanými polydimethyl siloxan nanokompozity (PDMS) při tepelné degradaci v dusíkové atmosféře, zjistíme, že polyamidy vykazovalo zvýšení tepelné stability zhruba jen o 25 °C, kdežto u PDMS lze zaznamenat nárůst až o 140 °C. Je tedy viditelné, že chemická povaha nanokompozitu hraje podstatnou roli. [32]

### 4.3 Ohnivzdornost

Vzhledem k velkému využití polymerů, zejména v domácnostech, je třeba snížit jejich potenciál k zapálení a hoření, aby jejich užívání bylo bezpečnější. Užívají se konvenční chemické přísady, jakými jsou například zpomalovače hoření. [14]

Ohnivzdorné vlastnosti se většinou zkoumají pomocí kuželové kalorimetrie. U této metody se měří důležité parametry chování materiálu během hoření v plameni, například rychlost uvolňování tepla, vrchol rychlosti uvolňování tepla, produkce kouře a CO<sub>2</sub>. Vzorek nanokompozitu se vystaví tepelnému toku dané intenzity a graficky se zaznamenává rychlost uvolňování tepla v čase. [33]

**Tabulka 2:** Kuželová kalorimetrie PP-g-MA (polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové), PS, Nylon-6 a jejich nanokompozitu s montmorillonitem při tepelném toku 35 kW/m<sup>2</sup>. [22]

Vzorek	HRR [kW · m <sup>-2</sup> ]	Vrchol HRR [kW · m <sup>-2</sup> ]
PP-g-MA	536	1525
PP-g-MA nanokompozit 2 hm. %	322	450
PP-g-MA nanokompozit 4 hm. %	275	381
PS	703	1120
PS nanokompozit 3 hm. %	444	567
Nylon-6	603	1010
Nylon-6 nanokompozit 2 hm. %	390	686
Nylon-6 nanokompozit 5 hm. %	304	378

HRR – rychlost uvolňování tepla

V tabulce 1 je vidět, že vrcholy rychlosti uvolňování tepla se snižovali úměrně s přidávkem montmorillonitu a to od 32% u Nylon-6 nanokompozitu s 2 hm.% montmorillonitu až 70% u PP-g-MA nanokompozitu s 4 hm.% plniva.

#### 4.3.1 Zpomalovače hoření

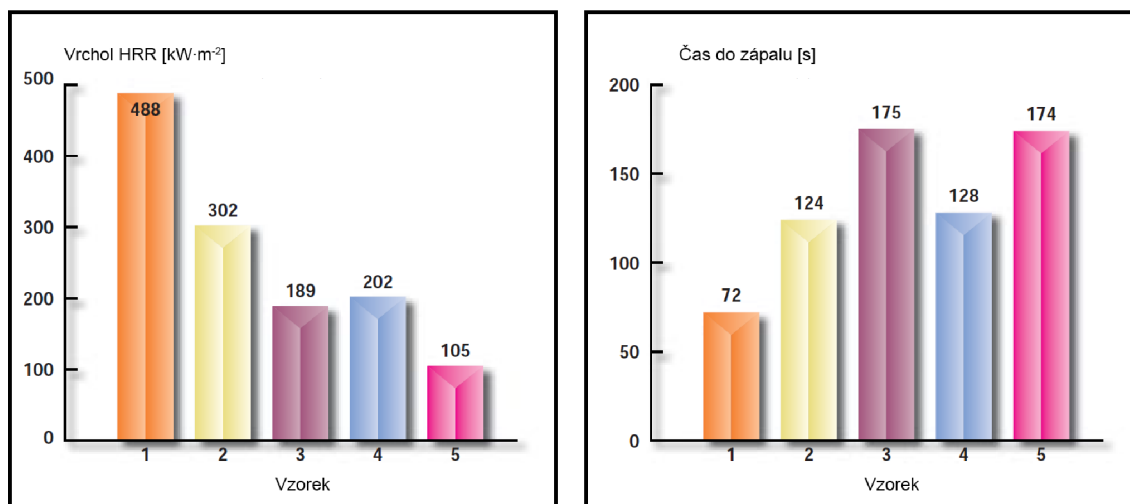
Tradičně se řada sloučenin na bázi halogenů nebo fosforu přidávají do polymerů za účelem snížení jejich hořlavosti. Zatímco halogenové sloučeniny mají negativní vliv na životní prostředí, některé z anorganických zpomalovačů vyžadují velké dávkování, což má nežádoucí vliv na ekonomické náklady, zpracovatelnost a kvalitu výsledného produktu. [34,35]

Výzkumy polymer/jíl nanokompozitů prokázaly, že jílové minerály mají do určité míry schopnost zpomalit hoření [27,28]. Z jejich podrobného zkoumání vyplynulo, že jsou prospěšné pro zpomalení šíření plamene u vyvíjejících požárů, nicméně nezlepšují zpomalování zapalování nebo ochranu vůči zcela vyvinutým požárům. [29,30] Z toho důvodu se používají jílové minerály s nízkým podílem konvenčních zpomalovačů hoření. Jílové minerály a tradiční látky zpomalující hoření, mají značný synergický účinek při snižování zápalnosti polymerů. To vede ke snížení objemu zpomalovačů hoření potřebného v polymer/jíl nanokompozitu. [14]

Pomocí kuželové kalorimetrie byl testován nanokompozit složený z polymeru (4 části LDPE 1 část EVA), zpomalovače hoření hydroxidu hlinitého a nanojílů Nanofil<sup>®</sup> 15 v různých dávkách dle tab. 3. Z výsledku vyplývá jaký má nanojíl vliv na termické vlastnosti daného nanokompozitu. Při dávce 5% plniva a 40% Al(OH)<sub>3</sub> měl nanokompozit srovnatelný pík HRR jako nanokompozit s dávkou 55% Al(OH)<sub>3</sub> bez nanojílů a zároveň se i zvýšil čas zápalu, z 128 sekund na 175 sekund. [39]

**Tabulka 3:** složení vzorků na kuželovou kalorimetrii

Vzorek	Polymer [%]	Al(OH) <sub>3</sub> [%]	Nanofil <sup>®</sup> 15 [%]
1	100		5
2	45	40	
3	45	40	5
4	45	55	
5	45	55	5

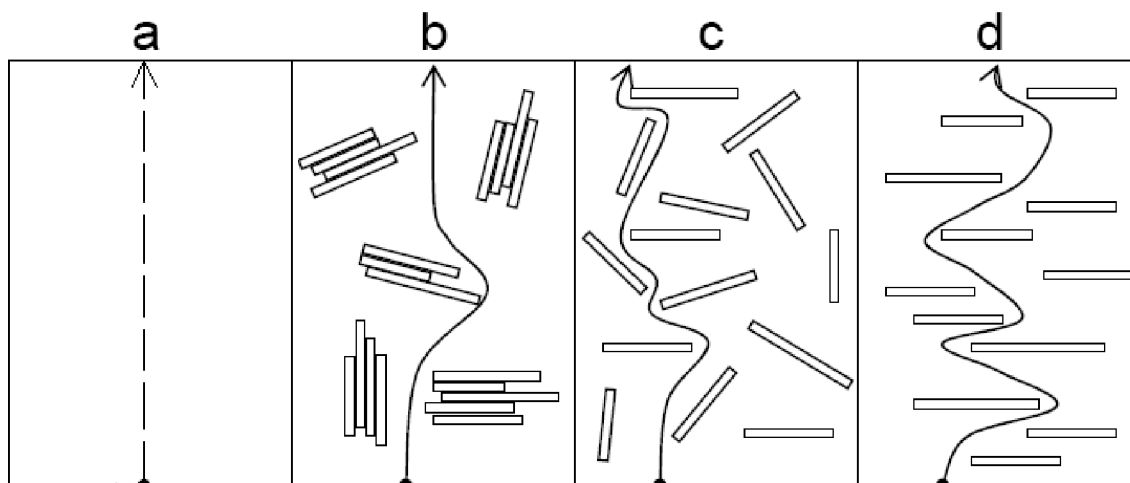


**Obrázek 18:** Redukce piku HRR (vlevo) a zvýšení času do zápalu (vpravo) zkoušených vzorků. [39]

V řadě prací byly popsány pokusy o interkalaci různých fosforových zpomalovačů hoření do jílových vrstev. Takto modifikované jíly pomocí fosforových sloučenin byly použity s různými polymery k výrobě nanokompozitů. Tímto postupem jsou fosforové zpomalovače „zaštitěny“ vrstvičkami jílových minerálů, které zabrání jejich odpaření při přípravě nanokompozitu zejména při metodě výroby v tavenině a finální produkt má poté účinnější ochranu proti hoření. [39]

#### 4.4 Bariérové vlastnosti

Jedním z nejvíce zásadních vlivů jílových minerálů v polymerní matici je dramatické zlepšení bariérových vlastností, způsobené nepermeabilitou jílových vrstev. Jíly vytvoří bludiště nebo klikatou cestu, která zpomaluje difuzi molekul plynu přes polymerní matici. Míra zesílení bariérových vlastností závisí na výši zakroucení cesty, jež musí difundované molekuly absolvovat a tudíž na prodloužení vzdáleností, kterou musí urazit. Faktor vyjadřující míru zesílení bariérových vlastností se dá vyjádřit poměrem vzdálenosti, kterou musí molekuly ve skutečnosti urazit k vzdálenosti nejkratší možné cesty, tedy k tloušťce fólie a je ovlivněn poměrem stran jílu dispergovaného v matici. Zvětšení příčných rozměrů jílových vrstev a zvýšení míry exfoliace a disperze jílu v polymeru vede k zesílení bariérových vlastností. [14,24,28]



**Obrázek 19:** Schéma difuze molekul plynu přes folii pouze z polymeru (a), fázově oddělený mikrokompozit (b), exfoliovaného neorientovaného nanokompozitu (c) nebo exfoliovaného orientovaného nanokompozitu (d). [28]

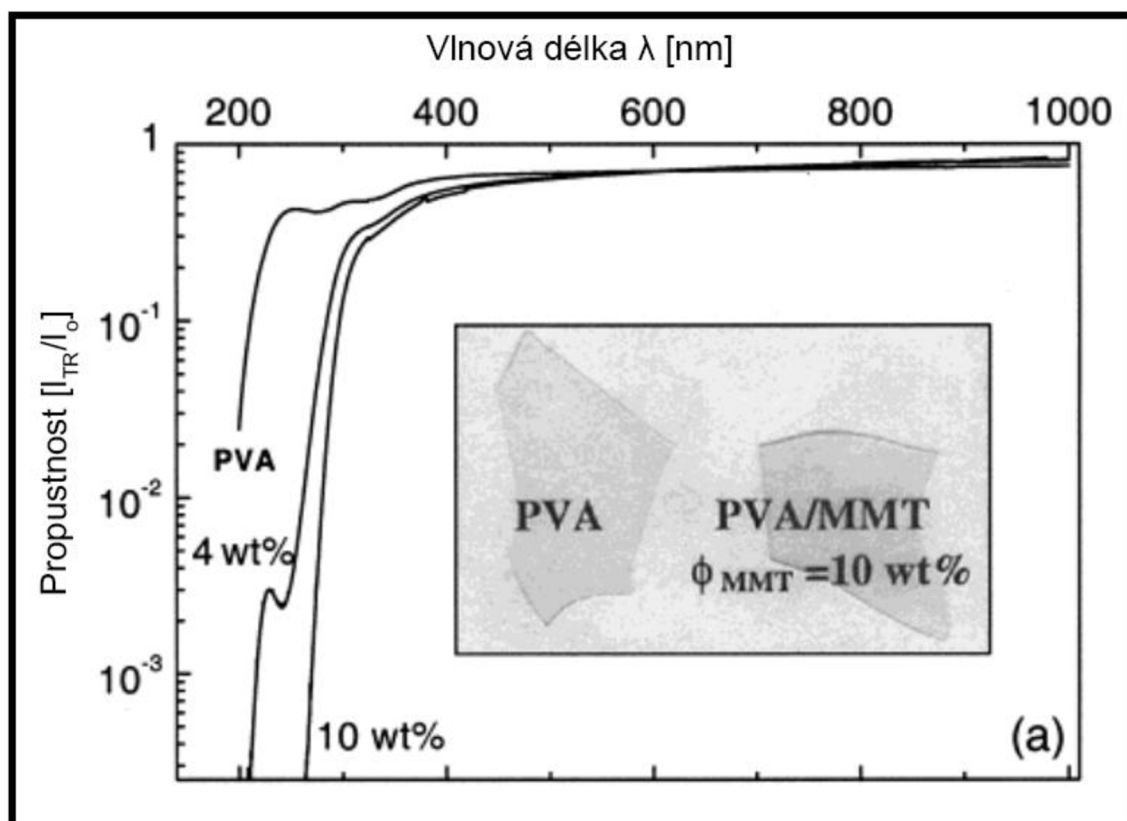
Zesílených bariérových vlastností se hojně využívá ke snížení permeability kyslíku, H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> hlavně u obalových fólií využívaných v potravinářském průmyslu. Například permeabilita kyslíku u NC PA6/2 hm. % MMT se sníží v porovnání s panenským polyamidem o 44%. [28]

## 4.5 Antikoroziční vlastnosti

Polymery jsou široce používány jako antikoroziční povlaky kovů, aby se zabránilo korozi. Primárně slouží polymerní povlaky jako fyzická bariéra proti šíření agresivních látek na povrch kovu. Nicméně většina polymerních povlaků vykazuje určitý stupeň průniku, zejména v dlouhém časovém období vystavení agresivnímu prostředí, proto byla vynaložena snaha o zlepšení antikorozičních vlastností polymerů. Jedna z účinných metod byla založena na přípravě polymerních povlaků na bázi nanokompozitů přidáním vhodných plniv. Destičkové plniva jako například vrstevnaté silikáty se opět ukázaly jako efektivní varianta viz. 4.4. [14]

## 4.6 Optická propustnost

Křemičitá plniva využívaná v nanokompozitech mají tloušťku v řádech nanometrů, tudíž po dispergaci v polymerní matrici je výsledný nanokompozit ve viditelném světle opticky propustný.



Obrázek 20: Propustnost PVA a PVA/MMT nanokompozitů UV/viditelného spektra. [33]

Na obrázku 20 je zobrazeno UV/viditelné spektrum propustnosti světla pro čistý polyvinylacetát a pro nanokompozity z polyvinylacetátu s 4 a 10 hm.% montmorillonitu. Viditelná oblast není plnivem vůbec ovlivněna a nanokompozit si zachovává vysokou propustnost stejně jako čistý polymer, nicméně u UV vlnových délek je viditelné že dochází k silnému pohlcení a/nebo rozptylu a tím k nízké propustnosti UV. [41]

## D PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části byla experimentálně testována difuzivita CO<sub>2</sub> skrz fólie připravené z recyklovaného polyvinylbutyralu a nanojílů od několika výrobců. Naměřená data byla porovnána s publikovanými výsledky [42] testování difuzivity skrz fólie z recyklovaného PVB bez jílových plniv a s daty z komerční fólie vyrobené z extrudovaného PVB.

### 5 DIFUZIVITA CO<sub>2</sub>

Zkouška difuzivity CO<sub>2</sub>, byla provedena v souladu s normou ČSN EN 1062-6 Nátěrové hmoty – Povlakové materiály a povlakové systémy pro vnější zdivo a betony – Část 6: Stanovení propustnosti oxidu uhličitého.

#### 5.1 Testované vzorky

Jako referenční vzorky byly použity 2 typy fólií:

- Komerčně dostupné PVB fólie vyrobené z extrudovaného PVB dodány firmou *DuPont (USA)*. Tyto fólie obsahovaly přibližně 28 % (w/w) změkčovadla triethylenglykol, bis (2-ethylhexanoát). Dále v textu označovány jako REF-ORIG.
- Fólie připravené z vodní disperze na bázi PVB dodané firmou *Shark Solutions (Belgie)*. Disperze byla vyrobena z recyklátu čelních autoskel a stavebního skla, s velikostí částic PVB <0,15 μm, mléčnou barvou a obsahem sušiny cca 50% (w/w). Hodnota pH 9~10 a hustota 1,03 g/ml. Dále v textu označovány jako REF-REC.

Jako zkušební vzorky byly použity 3 typy fólií vyrobeny ze stejné vodní disperze na bázi PVB jako referenční fólie REF-REC, s přimíchanými aditivami v podobě organicky modifikovaných nanojílů na bázi montmorillonitu s komerčním označením Nanofil<sup>®</sup>5, Dellite<sup>®</sup> 67 a Cloisite<sup>®</sup> 93A.

### 5.1.1 Příprava fólií

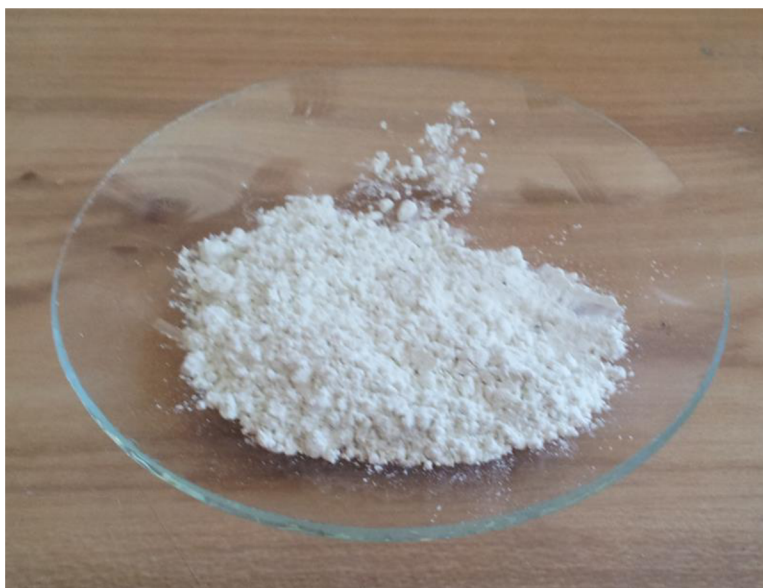
Referenční fólie REF-REC kruhového průměru ( $\text{Ø}110$  mm) byly připraveny z dodané disperze, která byla ponechána v Petriho misce při teplotě cca  $30$  °C po dobu 24 hodin a následně vysušena v sušárně při teplotě cca  $80\pm 2$  °C po dobu 3 hodin, aby byla odstraněna adsorbovaná voda.

Zkušební fólie byly připraveny homogenizací polymeru s daným nanojilem v poměru 95 % hm PVB z disperze s obsahem sušiny 50% (w/w) a 5 % hm nanojilu dle tabulky 3.

**Tabulka 4:** Složení zkušebních vzorků

OZN Vzorku	Disperze [g]	Nanofil <sup>®</sup> 5 [g]	Cloisite <sup>®</sup> 93A [g]	Dellite <sup>®</sup> 67 [g]
Nanofil 1-3	97,5	2,5	-	-
Cloisite 1-3	97,5	-	2,5	-
Dellite 1-3	97,5	-	-	2,5

Nejdříve bylo do vhodné nádoby naváženo 97,50 g vodní disperze s PVB s přesností na 0,01 g. Poté bylo na hodinové sklíčko naváženo 2,50 g nanojilu s přesností na 0,01g. Pomocí štětečku jsem poté přesunul obsah hodinového sklíčka do nádoby s disperzí tak, aby nedošlo ke ztrátám. Následně jsem pomocí mixéru s vysokou frekvencí otáček promíchal tuto směs tak dlouho, dokud nebyla okem viditelná homogenizace nanojilu s disperzí a nedocházelo k usazování jílovitých částic na nožích mixéru / stěnách nádoby.



**Obrázek 21:** Ukázka naváženého nanojilu Dellite 67.

Takto homogenizovaná směs ovšem obsahovala velké množství vzduchu, takže bylo nutné ji evakuovat. Toho bylo dosaženo za použití vývěvy, do které byla vložena miska se směsí, která byla ponechána při podtlaku  $70\pm 5$  kPa po dobu pěti minut.



**Obrázek 22:** Srovnání směsi před a po evakuaci.

Takto připravená směs byla nalita do tří připravených Petriho misek a ponechána při teplotě cca  $30$  °C po dobu 24 hodin. Následně byly vzniklé fólie po dobu 3 hodin ponechány v sušárně při teplotě  $60$  °C, aby došlo k odstranění adsorbované vody.



Tento proces se opakoval třikrát a jeho výsledkem bylo vytvoření série níže uvedených polymerních fólií:

- 1) tři kruhové fólie průměru 100 mm s nanojílem Nanofil<sup>®</sup> 5 dále označovány jako Nanofil-1, Nanofil-2, Nanofil-3
- 2) tři kruhové fólie průměru 100 mm s nanojílem Cloisite<sup>®</sup> 93A dále označovány jako Cloisite-1, Cloisite-2, Cloisite-3
- 3) tři kruhové fólie průměru 100 mm s nanojílem Dellite<sup>®</sup> 67 dále označovány jako Dellite-1, Dellite-2, Dellite-3

## **5.2 Postup zkoušky**

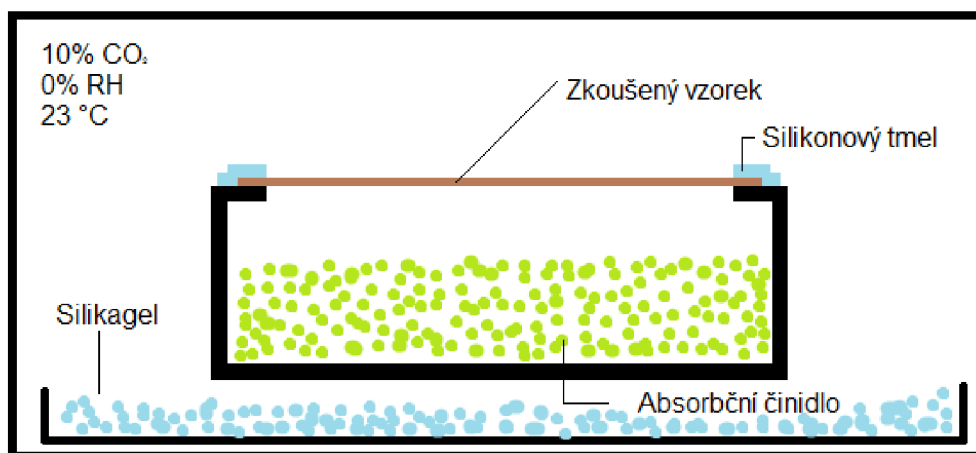
Metoda zkoušky zahrnuje postup pro určení ustálené rychlosti přenosu CO<sub>2</sub> plynu skrz povlakové materiály, povlakové systémy a podobné výrobky, zamýšlené pro použití ve formě povrchových nátěrů na vnějším zdivu a betonu. Užívají se při hodnocení povlaků a povlakových systémů nanesených na porézních podkladech. Užitá metoda byla dle EN 1062-6: Metoda A: Vážková metoda.

### **5.2.1 Příprava zkušebních vzorků**

Formy z nepermeabilního materiálu s kruhovým otvorem (Ø85 mm) byly naplněny absorbním činidlem - hydroxidem draselným, tak, aby mezi KOH a otvorem byla alespoň 10 mm mezera pro případné přeskupování absorbního činidla. Na okraje forem bylo nanášeno menší množství silikonového tmelu a rozetřeno po celém okraji, tak aby vytvořil souvislou vrstvu. Na styk formy s fólií bylo nanášeno větší množství silikonového tmelu konstantně po celém obvodu testovaného vzorku tak, aby nebylo možné, aby plyn pronikal do formy jinak, než přes testovanou fólii.

### 5.2.2 Průběh zkoušky

Připravené vzorky byly vloženy do CO<sub>2</sub>-inkubátoru INC 108 firmy Memmert. Difuzivita byla testována v CO<sub>2</sub> atmosféře (10% V/V, 0% RH, t=23 °C). Koncentrace CO<sub>2</sub> byla kontrolován infračerveným detektorem v komoře a 0% relativní vlhkost byla zajištěna silikagelem.



Obrázek 23: Schéma zkoušky difuzivity CO<sub>2</sub>.



Obrázek 24: CO<sub>2</sub>-inkubátor Memmert INC 108.

Zkušební vzorky byly váženy každý den v intervalu cca 24 hodin po dobu 50 dní. Vyhodnocení zkoušky je založeno na zvýšení hmotnosti vzorků. CO<sub>2</sub> penetruje skrz zkoušené fólie a reaguje s hydroxidem draselným za vzniku uhličitanu draselného.

Propustnost oxidu uhličitého  $i$ , což je množství  $\text{CO}_2$  v gramech, které pronikne za jeden den fólií o ploše jeden  $1 \text{ m}^2$  při definovaném parciálním tlaku nebo definovaném koncentračním rozdílu, byla vypočtena dle vzorce 1:

$$(1) i = \frac{d_m \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p}{t \cdot A \cdot c \cdot p_{amb}} [g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}]$$

Kde:

$d_m$ ..... rozdíl hmotností při dvou následných váženích [g]

$K_1$ ..... přepočítávací koeficient z hodin na dna;  $K_1 = 24$

$K_2$ ..... přepočítávací koeficient z c na 10% (V/V);  $K_2 = 10$

$t$ ..... doba trvání stanovení při konstantní permeační rychlosti [hod]

$A$  ..... zkušební plocha [ $\text{m}^2$ ]

$c$  ..... koncentrace  $\text{CO}_2$  v měřicím plynu [% (V/V)]

$p_{amb}$  ..... atmosférický tlak ve zkušebním prostředí [kPa]

$p$ ..... přepočítávací koeficient z  $p_{amb}$  [kPa],  $p = 100 \text{ kPa}$

Difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy  $s_d$ , což je tloušťka statické vzduchové vrstvy, která vykazuje za stejných podmínek stejnou propustnost oxidu uhličitého jako povlak, se vypočítá dle vzorce 2:

$$(2) s_d = \frac{D_{co_2} \cdot |\Delta c|}{i} [m]$$

Kde:

$D_{co_2}$  ..... difuzní koeficient pro  $\text{CO}_2$  ve vzduchu [ $\text{m}^2 \cdot \text{den}^{-1}$ ]; ( $D_{co_2} = 1,38 \text{ m}^2 \cdot \text{den}^{-1}$  při teplotě  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ )

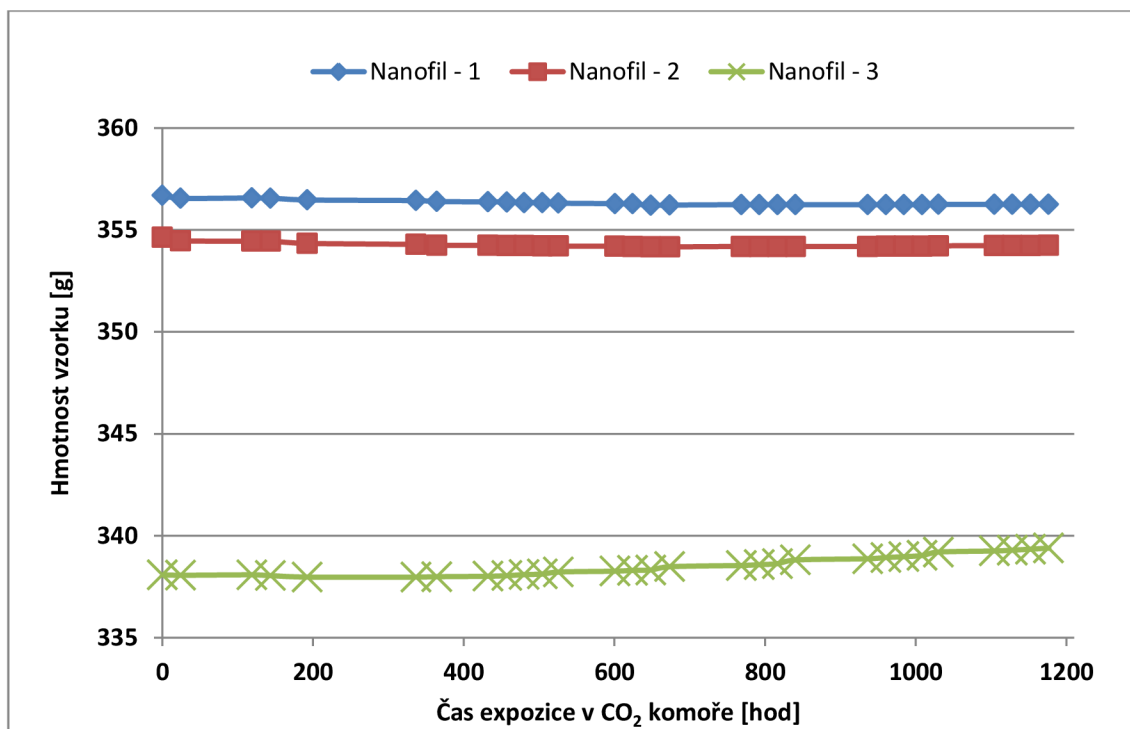
$|\Delta c|$ ..... rozdíl koncentrací  $\text{CO}_2$  ve vzduchu neobsahujícím  $\text{CO}_2$  a ve vzduchu obsahujícím  $\text{CO}_2$  [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ]; ( $\Delta c = 180 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  pro 10 % (V/V) při  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Koeficient difuzního odporu, který udává kolikanásobně je povlak ze stejných podmínek odolnější proti průniku oxidu uhličitého, než statická vzduchová vrstva o stejné tloušťce se vypočítá dle vzorce 2:

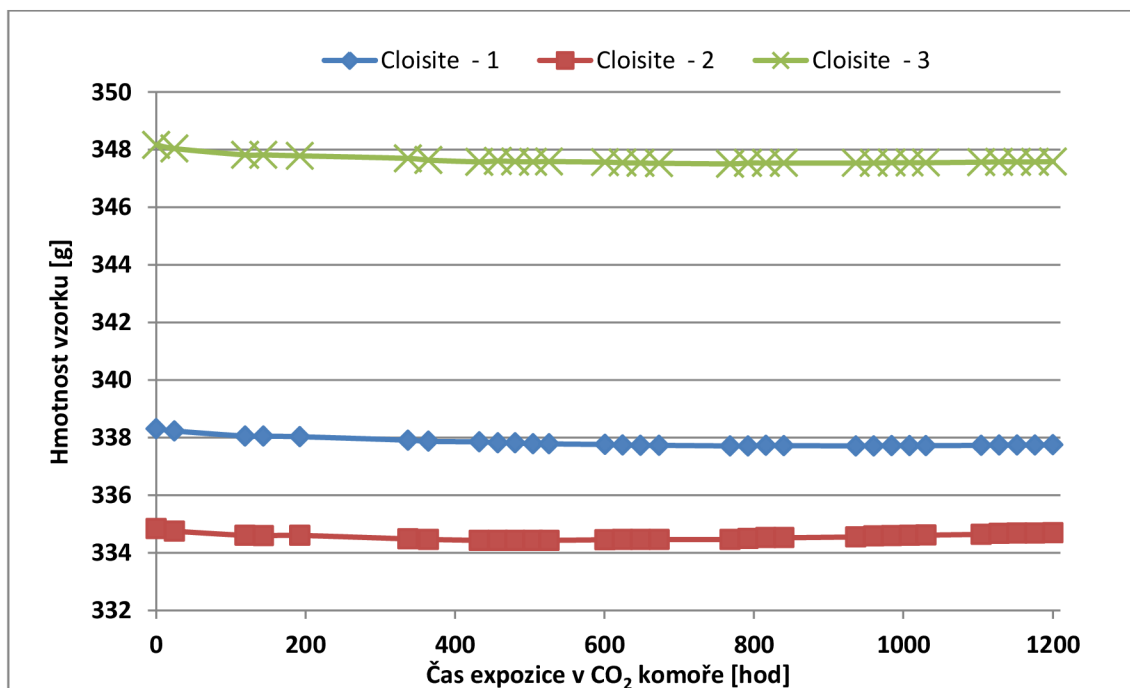
$$(3) \mu = \frac{s_d}{s}$$

Kde:  $s$ ..... tloušťka zkoušeného povlaku získaná měřením tloušťky fólie [m]

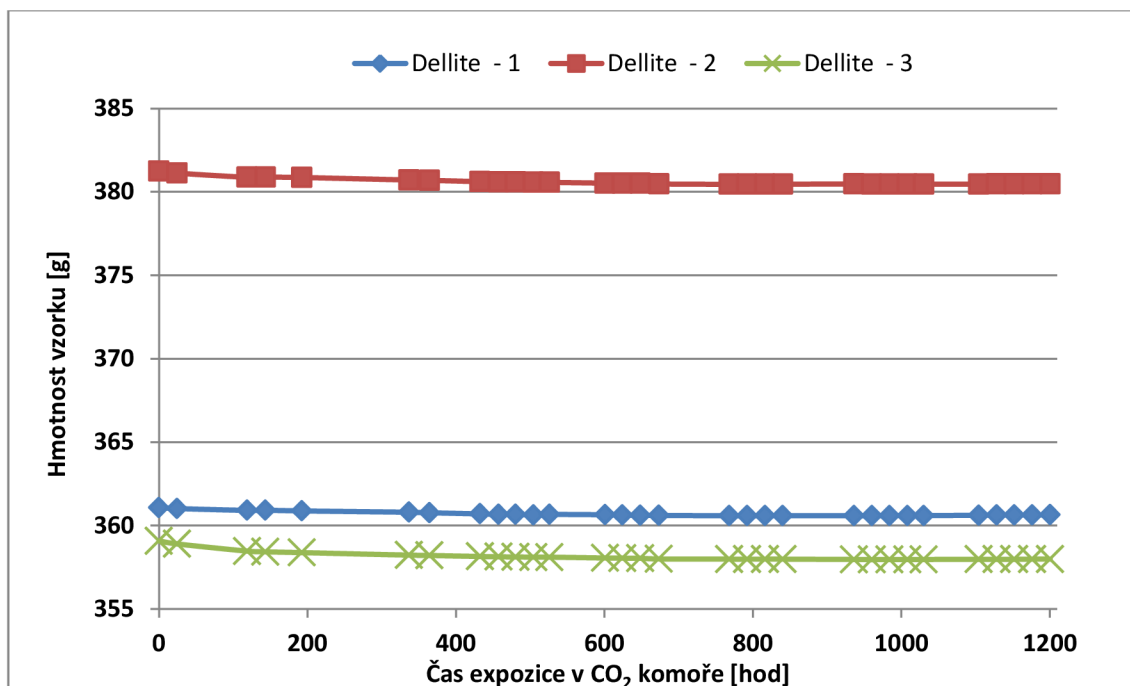
### 5.3 Vyhodnocení



Graf 1: Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO<sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Nanofil.



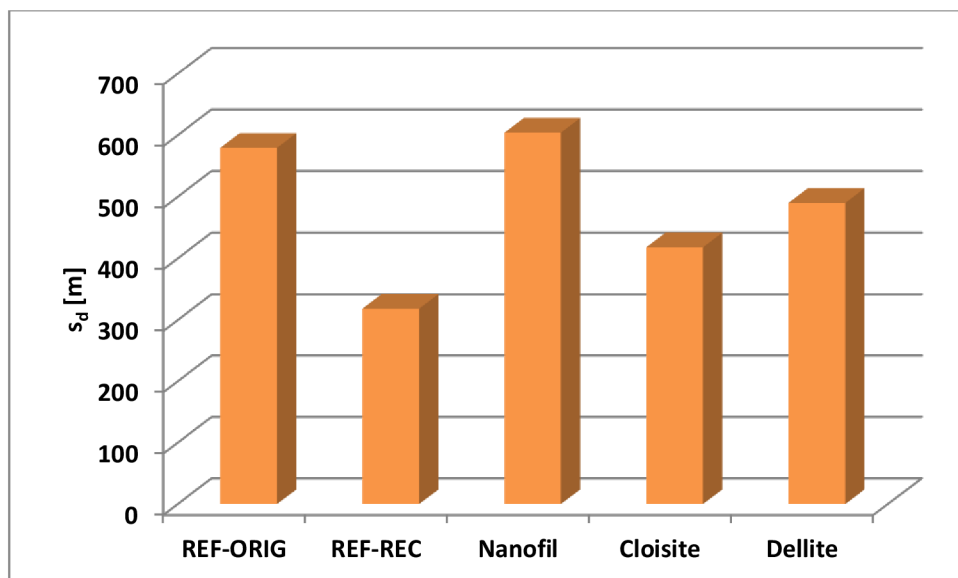
Graf 2: Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO<sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Cloisite.



**Graf 3:** Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO<sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Dellite.

**Tabulka 5:** Výsledná propustnost oxidu uhličitého  $i$  a difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy  $s_d$  zkoušených a referenčních vzorků

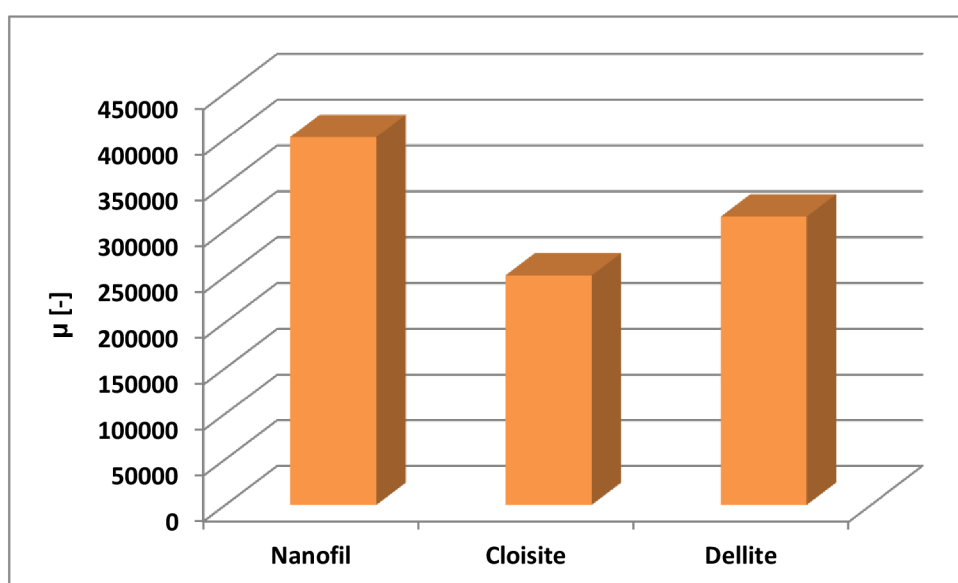
OZN	$i$ [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ]			$\bar{i}$ [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ]	$s_d$ [m]			$s_d$ [m]
	1	2	3		1	2	3	
REF-ORIG	0,47	0,41	0,46	0,45	548	608	582	579
REF-REC	1,01	0,87	0,79	0,89	278	309	368	318
Nanofil	0,37	0,51	7,4	0,44	689	519	43	604
Cloisite	0,58	1,73	0,61	0,60	428	144	408	418
Dellite	0,59	0,48	0,51	0,53	424	523	523	490



**Graf 4:** Srovnání difuzní ekvivalentní tloušťky vzduchové vrstvy  $s_d$ .

**Tabulka 6:** Srovnání koeficientu difuzního odporu  $\mu$  zkoušených vzorků

OZN	s [mm]			$\mu$ [-]			$\mu$ [-]
	1	2	3	1	2	3	
Nanofil	1,68	1,32	1,58	410000	393000	<del>27000</del>	402000
Cloisite	1,67	1,74	1,66	256000	<del>83000</del>	246000	251000
Dellite	1,33	1,64	1,71	319000	319000	306000	315000



**Graf 5:** Srovnání koeficientu difuzního odporu  $\mu$  zkoušených vzorků.

Výsledné hodnoty propustnosti oxidu uhličitého  $i$ , ekvivalentní tloušťky vzduchové vrstvy  $s_d$ , a koeficient difuzního odporu  $\mu$  v tabulkách 4 a 5 a s nimi souvisejícími grafy 4 a 5 nezahrnují hodnoty zr vzorků Nanofil-3 a Cloisite-2. Hodnoty těchto vzorků měly příliš velkou odchylku od ostatních zkušenných vzorků, způsobenou pravděpodobnou netěsností mezi fólií a formou.



**Obrázek 25:** Srovnání míry reakce KOH na  $K_2CO_3$ ; nahoře Nanofil-2, dole chybný Nanofil-3.

## 6 CELKOVÉ ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Zkoušena byla difuzivita oxidu uhličitého skrz fólie z recyklovaného PVB s plnivem z nanofilu různých výrobců, vážkovou metodou a hodnoty byly srovnány s referenčními vzorky.

U zkoušených vzorků jde vidět, že do cca poloviny zkoušky ubývala hmotnost. To bylo zapříčiněno odpařováním vlhkosti, kterou fólie obsahovaly. Tomu nasvědčuje i fakt, že po ukončení zkoušky měly fólie o 8-10% menší tloušťku. Řešením by bylo prodloužit dobu nebo zvýšit teplotu vysoušení po výrobě fólií.

Výsledky ekvivalentní tloušťky vzduchové vrstvy ukazují, že všechny vzorky měly excelentní bariérové vlastnosti. Referenční fólie z recyklovaného PVB byly přibližně o 45% horší než komerční fólie z extrudovaného PVB. Po přidání plniv Cloisite 93A a Dellite 67 se tento rozdíl zmenšil na 28% a 16%. Po přidání plniva Nanofil 5 měly vzniklé fólie dokonce lepší bariérové vlastnosti nežli PVB originální. Ekvivalentní tloušťky nabývaly hodnot od 318 po 604 m, což je ve srovnání s normou požadovanou hodnotou 50 m výborné.

Při srovnání koeficientu difuzního odporu jednotlivých zkoušených vzorků a tedy anulováním nepřesností různých tloušťek lze opět vidět posloupnost zlepšení vlastností od vzorků s Cloisite 93A po vzorky s Nanofil 5. Nanofil 5 tedy z této zkoušky vyšel jako nejlepší plnivo z hlediska bariérových vlastností. Rozdílné výsledky mezi jednotlivými nanofilami byly způsobeny jejich rozdílnou morfologií, která je odrazem jejich vnitřní stavby.



## **E ZÁVĚR**

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat teoretický základ o využití vrstevnatých fylosilikátů submikroskopických rozměrů, které patří do skupiny jílových minerálů, jako plniva do polymerních materiálů. V rešeršní práci proto byla detailně popsána jak struktura polymerů a výše zmíněných fylosilikátů, tak i nanokompozitů vyrobených kombinací těchto materiálů. Popsány byly rovněž způsoby výroby a vlastnosti nanokompozitů na bázi polymer/jíl.

Praktická část byla věnována možným vylepšením bariérových vlastností recyklovaného PVB získaného z recyklace čelních skel automobilů, pomocí nanojílů různých výrobců. Nanojíly se ukázaly být kompatibilní a při zkoušce difuzivity oxidu uhličitého bylo empiricky ověřeno zlepšení bariérových vlastností. Výsledky byly srovnány s komerčními fóliemi z extrudovaného PVB, kdy při použití nanojílu s komerčním označením Nanofil 5 jako plniva bylo dosaženo srovnatelných bariérových vlastností.

Vzhledem k obsahu skelného prachu a jiných nečistot nemůže být recyklovaný PVB opět užit do původní výroby v automobilovém průmyslu, avšak jak ukázala i tato bakalářská práce, s ohledem na zajímavé vlastnosti nanokompozitu vyrobeného využitím plniv na bázi jílových minerálů, může výsledný nanokompozit vykazovat dobrý potenciál i k tržnímu využití.

## 7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [2] RILEY, A. Basic of polymer chemistry for packaging materials. *Packaging Technology, Fundamentals, Materials and Processes*. Č. 12, 262-286, 2012
- [3] HEATH, D.E., COOPER, S.L. Polymers: Basic Principles. *Biomaterials Science*. č. I.2.2., 64-79, 2013
- [4] Výukové materiály Ing. Michael Tupý Ph.D.
- [5] THENG, B.K.G. The Clay Minerals. *Developments in Clay Science*. č. 4, 3-45, 2012
- [6] WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [7] ŠRODOŇ, J. Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*. č. 5, 25-49, 2013
- [8] Výukové materiály prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [9] BRIGATTI, M.F., GALÁN, E., THENG, B.K.G. Structure and Mineralogy of Clay minerals. *Developments in Clay science*. č. 5, 21-81, 2013
- [10] BERGAYA, F., LAGALY, G. General introduction: Clay, Clay minerals, and Clay science. *Developments in Clay science*. č. 5, 1-19, 2013
- [11] VELDE, B., Origin and Mineralogy of Clays, *Clays and the environment*, 1995, 331s, ISBN: 978-3-642-08195-8.
- [12] VELDE, B., Introduction to Clay Minerals, *Chemistry, origins, uses and environmental significance*, 1992, 196s, ISBN 978-0-412-37030-4.
- [13] Ďurovič, S., classification of phyllosilicates according to the symmetry of their octahedral sheets, *Ceramics-Silikaty*, 81-84, 1994.
- [14] OLAD, A. Polymer/Clay nanocomposites. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 2011.
- [15] Liebau, F. Structural chemistry of silicates. *Structure, bonding and classification*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 248 s.

- [16] Guggenheim, S., Eggleton, R. A. Crystal Chemistry, classification and identification of modulated layer silicates. *Reviews in Mineralogy* 19, 675-725, 1988.
- [17] Krivovichev, S.V. Minerals as advanced materials I. Springer Science and Business Media, 2008, 236 s.
- [18] JESENÁK, K. Polymerné ílové nanokompozity. *Chemické Listy* 101, 657-664 2007.
- [19] Zhang, Z. & Friedrich, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, č. 63, 2029-2044, 2003.
- [20] Mittal, V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, č. 2, 992-1057. 2009
- [21] Paul, D.R. & Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, č. 49, 3187-3204. 2008
- [22] Bhattacharya, K.G. Structure and Properties Characterization. *Polymeric nanocomposites: Theory and Practice*, č.6, 269-337. 2008.
- [23] [online] dostupný z WWW: < <http://old.vscht.cz/pol/kredatusova.html> >
- [24] Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, č. 32, 1119-1198. 2008
- [25] SINH, R.S., BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials Word. *Progress in Material Science*. 2005, č. 50, s. 962-1079.
- [26] VAIA, R.A., GIANNELIS, E.P. Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*. 1997, č. 30, s. 7990-7999
- [27] Ray, S.S. A new possibility for microstructural investigation of clay-based polymer nanocomposite by focused ion beam tomography. *Polymer*, č. 51, 3966-3970. 2010
- [28] PUFRR, R., BROŽEK, J. Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty. *Chemické Listy* 104, 138-146, 2010.

- [29] Impact analytical: thermogravimetric Analysis [online]. Dostupný z WWW: <<http://impactanalytical.com/tga.html>>.
- [30] ZHU, J., MORGAN, A.B., LAMELAS, F.J., WILKIE, C.A. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chem Mater.* 2001, č. 13, s. 3774-80
- [31] SUR, G.S., SUN, H.L., LYU, S.G., MARK, J.E. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer.* 2001, č. 42, s. 9783-9789.
- [32] ORIAKHI, C.O., ZHANG, X., LERNER, M.M. Synthesis and luminiscence properties of a poly(*p*-phenylenevinylene)/montmorillonite layered nanocomposite. *Appl. Clay Sci.* 1999, č. 15, s. 109-118
- [33] FUJIWARA, S., SAKAMOTO, T. Flammability properties of Nylon-6/mica nanocomposites. Kokai patent application, no. SHO511976-109998. 1976
- [34] Levchik, S.V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability. Flame retardant polymer nanocomposites. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc. 1–29. 2007
- [35] Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, č. 35, 902-958. 2010
- [36] Giannelis, E.P. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.*, č. 12, 675–680. 1998
- [37] Levchik, S.V., Weil, E.D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, č. 49, 1033–73. 2000
- [38] Zanetti, M. Flammability and thermal stability of polymer/layered silicate nanocomposites. *Polymer nanocomposites.* Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd; 256–272. 2006
- [39] Sud-chemie: NANOFIL® Nanocomposites for Halogen-free Flame Retardants [online]. Dostupný z WWW: < [http://www.plmsc.psu.edu/~manias/news/sud-chemie\\_nanofil\\_flier.pdf](http://www.plmsc.psu.edu/~manias/news/sud-chemie_nanofil_flier.pdf)>

- [40] Chigwada, C., Wilkie, C.A. Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics. *Polym. Degrad. Stab.*, č. 80, 551-557, 2003
- [41] STRAWHECKER, K.E., MANIAS, E., Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites. *Chem Mater.* 2000, č. 12, s. 3843-2949
- [42] TUPÝ, M. et al. Recycled poly(vinyl butyral) used as a barrier to prevent Mostar carbonation. *Advanced Materials Research.* č. 1000, 28-34, 2014

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> Schématické znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a sesíťovaného (c) polymeru. ....	13
<b>Obrázek 2:</b> Schéma tetraedru (vlevo) a oktaedru (vpravo), černé kolečko označuje centrální kationt a bílé kolečko anionty. ....	15
<b>Obrázek 3:</b> Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení (vlevo) a atomárním zobrazení (vpravo). Prázdné kroužky označují atomy kyslíku a plné kroužky tetraedrické kationty. ....	16
<b>Obrázek 4:</b> Idealizovaná oktaedrická síť v atomárním zobrazení, prázdné kroužky značí oktaedrické anionty a plné kroužky kationty. [2] .....	17
<b>Obrázek 5:</b> Výsek idealizované trioktaedrické sítě (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) v pohledu kolmém na rovinu aniontů. Oktaedrické pozice jsou označeny kroužkem. [2] .....	18
<b>Obrázek 6:</b> Příklad vrstvy s uspořádáním 2:1[4] .....	19
<b>Obrázek 7:</b> Schémata struktur vrstev 1:1: a) planární, b) cylindrické, c) modulované [2] .....	20
<b>Obrázek 8:</b> Schematické zobrazení modulované struktury 1:1 fylosilikátu. Modulovaná je tetraedrická síť jež vytváří pásy tetraedrů s opačnou polaritou a oktaedrická síť zůstává kontinuální (naznačeno šrafováním). Nahoře je strukturní model v pohledu kolmém na vrstvy a dole rovnoběžně s vrstvami [5] .....	21
<b>Obrázek 9:</b> Modulovaná struktura vytvářející ostrůvky[6] .....	21
<b>Obrázek 10:</b> Cylindricky svinuté 1:1 vrstvy vláken chryzotilu, pořízené vysoce rozlišovací elektronovou mikroskopií v řezu kolmém na osu vláken. [9] .....	22
<b>Obrázek 11:</b> Základní schéma vzniku organických derivátů jílových minerálů s expandovatelnou strukturou [10] .....	25

<b>Obrázek 12:</b> Schématické znázornění uspořádání alifatických alkylamonných iontů v intersticiálním prostoru montmorillonitu; a) jednovrstvé b) dvouvrstvé c) pseudotřívrstvé d) „parafinické“ [6] .....	26
<b>Obrázek 13:</b> Schémata různých druhů nanoplňiv [6] .....	28
<b>Obrázek 14:</b> Schémata struktur nanokompozitů [15] .....	29
<b>Obrázek 15:</b> Schematické zobrazení interkalace roztaveného polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého křemičitanu [18] .....	33
<b>Obrázek 16:</b> TGA srovnání polystyrenu (PS) s nanokompozity s PS matricí. [22] .....	36
<b>Obrázek 17:</b> TGA – a) PSF, b) nanokompozit s 1 hm.% plniva z vrstevnatého jílu, c) nanokompozit s 5 hm.% plniva s vrstevnatého jílu. [23] .....	36
<b>Obrázek 18:</b> Redukce píku HRR (vlevo) a zvýšení času do zápalu (vpravo) zkoušených vzorků [31] .....	39
<b>Obrázek 19:</b> Schéma difuze molekul plynu přes folii pouze z polymeru (a), fázově oddělený mikrokompozit (b), exfoliovaného neorientovaného nanokompozitu (c) nebo exfoliovaného orientovaného nanokompozitu (d) [20] .....	40
<b>Obrázek 20:</b> Propustnost PVA a PVA/MMT nanokompozitů UV/viditelného spektra. [33] .....	41
<b>Obrázek 21:</b> Ukázka naváženého nanojílu Dellite 67 .....	44
<b>Obrázek 22:</b> Srovnání směsi před a po evakuaci .....	44
<b>Obrázek 23:</b> Schéma zkoušky difuzivity CO <sub>2</sub> .....	46
<b>Obrázek 24:</b> CO <sub>2</sub> -inkubátor Memmert INC 108 .....	46
<b>Obrázek 25:</b> Srovnání míry reakce KOH na K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; nahoře Nanofil-2, dole chybný Nanofil-3 .....	51

## 9 SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> Vliv typu elastomeru a Cloisitu v nanokompozitech polyamid 6/elastomer/ Cloisite (90/5/5 hm. %) na velikost domén elastomeru a mechanických vlastností .....	35
<b>Tabulka 2:</b> Kuželová kalorimetrie PP-g-MA, PS, Nylon-6 a jejich nanokompozitu s montmorillonitem při tepelném toku 35 kW/m <sup>2</sup> . [22].....	37
<b>Tabulka 3:</b> složení vzorků na kuželovou kalorimetrii .....	38
<b>Tabulka 4:</b> Složení zkušebních vzorků .....	43
<b>Tabulka 5:</b> Výsledná propustnost oxidu uhličitého i a difuzní ekvivalent tloušťky vzduchové vrstvy $s_d$ zkoušených a referenčních vzorků .....	49
<b>Tabulka 6:</b> Srovnání koeficientu difuzního odporu $\mu$ zkoušených vzorků.....	50

## 10 SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf 1:</b> Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO <sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Nanofil.....	48
<b>Graf 2:</b> Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO <sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Cloisite .....	48
<b>Graf 3:</b> Závislost hmotnosti vzorku na čase expozice v CO <sub>2</sub> komoře u vzorků s plnivem Dellite.....	49
<b>Graf 4:</b> Srovnání difuzní ekvivalentní tloušťky vzduchové vrstvy $s_d$ .....	50
<b>Graf 5:</b> Srovnání koeficientu difuzního odporu $\mu$ zkoušených vzorků .....	50