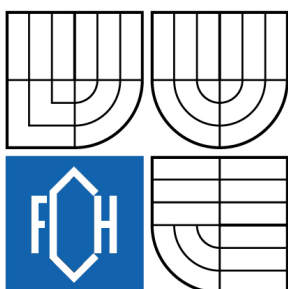




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

APLIKACE NANOPLNIV DO TERMOPLASTŮ

APPLICATION OF NANOFILLERS INTO THERMOPLASTICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

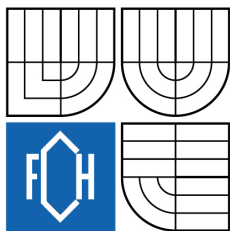
LUBOŠ ŽÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0248/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Luboš Žák**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Aplikace nanoplňiv do termoplastů

Zadání bakalářské práce:

- rozsáhlá literární rešerše současného stavu problematiky
- návrh metody přípravy nanokompozitu
- pokus o přípravu nanokompozitu
- shrnutí a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Luboš Žák
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se v teoretické části zaměřuje na rešerši současného stavu poznání v oblasti přípravy, vlastností a aplikací nanokompozitů s termoplastickými polymerními matricemi a různými typy nanoplňiv. Přehledně jsou popsány metody přípravy nanokompozitů a technik používaných pro jejich charakterizaci. První metodou pro přípravu nanokompozitů je aplikace nanoplňiva do roztoku polymeru s následným odstraněním rozpouštědla. Druhou metodou je polymerace disperze nanoplňiva v monomeru. Poslední zvolenou metodou je aplikace nanoplňiva v disperzi ethanolu do taveniny polymeru.

Experimentální část se zabývá nejdříve přípravou nanokompozitních fólií pro charakterizaci reologických vlastností. Polymerní matricí byl polystyren a vybraná nanoplňiva byla aplikována do roztoku polymeru a následně odstraněno rozpouštědlo. Druhou metodou byla příprava nanokompozitů polymerací disperze nanoplňiva v monomeru. Metoda in-situ přípravy nanokompozitu je založena na termicky iniciované polymeraci disperze nanoplňiva ve styrenu s vybraným typem radikálového iniciátoru. Třetí navrženou metodou byla aplikace plňiva v disperzi ethanolu do taveniny polymeru v mixéru Brabender.

ABSTRACT

Bachelor thesis is focused on the search of the state of knowledge in the preparation, properties and applications of nanocomposites with thermoplastics polymer matrix and different types of nanofillers in theoretical part. Methods for the preparation of nanocomposites and techniques used for their characterization are clearly describes. The first method for preparing nanocomposites is an application of nanofiller to the polymer solution with subsequent removal of the solvent. The second method is the polymerization of dispersion of nanofiller in the monomer. The last one is the application of nanofiller in the dispersion of ethanol into the polymer melt.

The experimental part at first deals with the preparation of foils for characterization of rheological properties of nanocomposites. Polystyrene was polymer matrix and selected nanofillers was applied to the polymer solution and then solvent was removed. The second method was the preparation of nanocomposites by dispersion polymerization of nanofillers in the monomer. The method in-situ preparation of nanocomposite is based on the thermal initiated polymerisation of styrene with dispersion of nanofillers using selected type of radical initiator. The third proposed method was the application of ethanol dispersion of nanofillers into the polymer melt in the Brabender mixer.

KLÍČOVÁ SLOVA

nanomateriály a nanostruktury, nanokompozity, nanoplňiva, nanotechnologie

KEYWORDS

nanomaterials and nanostructures, nanocomposites, nanofillers, nanotechnology

ŽÁK, L. Aplikace nanoplňiv do termoplastů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. F.Kučerovi, Ph.D za odbornou pomoc, vhodné náměty a rady a volný čas.

Dále bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. M.Truncovi, Dr., z Ústavu materiálového inženýrství - odboru keramiky a polymerů z Fakulty strojního inženýrství v Brně za spolupráci při hodnocení reologických vlastností připravených nanokompozitů. Poděkování patří také panu Ing. L.Recmanovi a paní Ing. L.Vojtové, Ph.D za poskytnutí přístrojů a dalším zaměstnancům Ústavu chemie materiálů.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Nanověda	7
2.1.1	Současnost	8
2.1.2	Blízká budoucnost	9
2.2	Příprava nanokompozitů	10
2.2.1	Komerční zdroje nanoplňiv	13
2.2.1.1	Southern Clay Products, Inc.	13
2.2.1.2	Süd - Chemie AG	13
2.2.1.3	Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.	14
2.2.2	Praktické aplikace a vlastnosti nanokompozitů	15
2.3	Techniky používané k charakterizaci struktury nanokompozitů	18
2.3.1	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	18
2.3.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	19
2.3.3	Skenovací sondová mikroskopie (SPM)	19
2.3.4	Rentgenová difrakce (XRD)	19
3	CÍL PRÁCE	20
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
4.1	Použité chemikálie a přístroje	21
4.1.1	Chemikálie	21
4.1.2	Přístroje	22
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5.1	Charakterizace použitých nanoplňiv technikou TEM	26
5.2	Metoda přípravy nanokompozitu z disperze nanoplňiva v roztoku polymeru	27
5.3	Metoda přípravy nanokompozitu blokovou polymerací z disperze nanoplňiva v monomeru	30
5.4	Metoda přípravy nanokompozitu kompondací na mixéru Brabender	32
5.5	Charakterizace reologických vlastností připravených nanokompozitních fólií	33
7	ZÁVĚR	36
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	39

1 ÚVOD

Mikro- a nano- materiály hýbou světem. Oblast mikro- a nano- částic a kompozitů je jedním z nejdynamičtější se rozvíjejících odvětví současnosti jak v průmyslových aplikacích, tak i výzkumu a vývoje. V poslední době se inovační úsilí soustřeďuje na výrobky obsahující nanočástice a nanomateriály stále častěji, rovněž v praktických aplikacích se s nanomateriály začínáme setkávat stále častěji.

Polymerní nanokompozity na bázi jílových minerálů často vykazují pozoruhodné zlepšení vlastností ve srovnání s čistým polymerem či ve srovnání s běžnými mikro- a makrokompozity. Nabízí neobvyklé kombinace tuhosti a houževnatosti, což lze obtížně docílit pouze kombinací jednotlivých složek systému. Do těchto zlepšení můžeme také zahrnout vyšší moduly pružnosti, vyšší pevnost a ohnivzdornost, snížení plynové propustnosti a hořlavosti. Tyto vlastnosti nanokompozitů může ale také ovlivnit povrchová úprava plniva přidávaná do polymerní matrice.

Z těchto důvodů byla navržena tato práce se zaměřením přípravy a aplikací nanokompozitů a pokusit se zapracovat třemi různými metodami námi vybraná nanoplňiva do amorfního polymeru polystyrenu. Získané výsledky z měření by nám měly ukázat, jak se změnily vlastnosti připravených nanokompozitů přidáním nanoplňiva danou metodou, a která metoda přípravy nanokompozitů by byla nejvhodnější.

V současné době nanomateriály již v mnoha případech opustily laboratoře a staly se předmětem praktického využití. První aplikace nanomateriálů se objevily v systémech, ve kterých mohou být ve volné formě použity prášky o rozměrech nanometrů, bez zhutnění a smíšení. Například nanoprášky TiO_2 a ZrO_2 se nyní běžně používají v kosmetice v krémech na obličej a v opalovacích pleťových vodách a krémech. Nanoprášky Fe_2O_3 se používají např. jako základní materiál do rtěnek a líčidel a nedávno byly pokusně použity pro detoxikaci a ozdravení kontaminovaného území v Severní Karolíně, USA. S přísadou nanočástic TiO_2 se dnes vyrábějí laky s reflexními vlastnostmi [1].

Velmi rozsáhlý technologický význam na trhu pro polymery je patrný z mnoha patentů vydaných v průběhu posledních několika let, i když je jen několik aplikací, které vstoupily na trh. Polymer-jílovité nanokompozity byly úspěšně připraveny tavením pomocí několika termoplastických matric (polyamidy, polyolefiny, atd.), ale jen málo údajů, kdy jsou např. uvedeny v odborné literatuře jako nanokompozity na bázi polyesteru [2].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanověda

Nanotechnologie jsou technologie zabývající se vytvářením a studiem vlastností objektů a struktur s rozměry mezi tisícinou a milióntinou milimetru (1 až 100 nanometrů). Při těchto rozměrech se vlastnosti známých látek skokově mění, a nabízejí tak zcela nové možnosti pro uplatnění v mnoha oborech [3].

Jako jeden ze zakladatelů nanotechnologie (třebaže ještě nepoužil toho slova) je označován Richard Feynman, který základní myšlenky představil ve své slavné přednášce nazvané *Tam dole je spousta místa* (*There's Plenty of Room at the Bottom*), kterou v roce 1959 přednesl na výroční schůzi Americké společnosti fyziků pořádané na Caltechu [4].

Nanomateriály jsou ty, jejichž vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky:

1. Stavební jednotky jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi (rozměr, tvar, atomová struktura, krystalinita, mezifázové rozhraní, homogenní/heterogenní složení a chemické složení).
2. Jsou uspořádány v makroskopických multi-klastrových materiálech. Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a vytvářejí nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy a vrstvy [1, 4, 5, 8].

Velikosti nanočástic jsou mezi 1 – 100 nm, přinejmenším v jednom rozměru. Při této velikosti částic mají nanomateriály vyšší specifický povrch a tedy i vyšší exponovaný povrch, než obyčejné materiály. Velký exponovaný povrch ovlivňuje, zda budou atomy a jednotlivé částice mezi sebou interagovat [4].

2.1.1 Současnost

Vzhledem k mechanickým a tepelným vlastnostem, a příznivé ceně se nanokompozitní materiály jeví jako vhodná náhrada za kovy a slitiny v mnoha průmyslových aplikacích jako je automobilový průmysl, konstrukční plasty, elektronika, balení apod.

Již několik let se používají nanostrukturní otěruvzdorné povlaky řezných nástrojů a komponent. Na trh byly uvedeny obkladačky s povrchovým filmem z nanočástic, na kterých se nadržuje ani voda, ani špína. Již delší dobu se v automobilovém průmyslu používají nanokompozity polymer - jíl. Rozmístění pouze 5 % nanočástic montmorillonitu v polymerové matici způsobuje významné zvýšení pevnosti kompozitu. Zkouší se i přísada nanočástic CeO_2 do motorového paliva s cílem snížení jeho spotřeby [1].

Nedávno bylo v informačních technologiích uskutečněno mnohem sofistikovanější využití nanomateriálů. Výroba křemíkových tranzistorů již používá řízené depozice vrstvených struktur pouze několik atomů tenkých (cca 1 nm) a laterální rozměry kritické délky hradla tranzistoru dosáhly běžně 180 nm a v roce 2003 bylo některými výrobci ohlášeno dosažení hodnoty 90 nm. Kratší délka hradla umožňuje výrobu menších, rychlejších a energeticky účinnějších tranzistorů a odpovídající zlepšení ceny a výkonnosti každého digitálního zařízení. Podobně, čtecí hlavy standardních harddisků využívají, díky vrstveným heterostrukturám o nanorozměrech, jevu obřího magnetického odporu, což významně zvyšuje jejich paměťovou kapacitu a snižuje jejich cenu. Mikroelektronika směřuje k nanoelektronice.

V oblasti biomedicíny byly syntetizovány struktury zvané liposomy, které umožňují zlepšenou cílenou distribuci terapeutických látek. Liposomy jsou lipidové koule o průměru cca 100 nm. Používají se např. k zapouzdření protirakovinných léků pro léčení Kaposiho sarkomu, který má vztah k AIDS. Různé firmy používají při analýze krve, moči a jiných tělních tekutin pro urychlení separace a zlepšení rozlišitelnosti magnetické nanočástice.

Jiné společnosti vyvinuly fluorescentní nanočástice, které tvoří základ novým detekčním technologiím. Tyto aktivní nanočástice se používají v nových zařízeních a systémech pro analýzu infekčních a genetických chorob a výzkum léčiv. Jedna čínská firma uvedla na trh antibakteriální nanoprášek.

Rozsáhlé využití nanočástic je ohlašováno obranným průmyslem a průmyslem vědeckých a technických přístrojů. Výrobci optických materiálů a elektronických substrátů, jako jsou např. křemík a galium arsenid, používají nanočástice pro chemomechanické leštění.

Nanočástice karbidu křemíku, diamantu a karbidu bóru se používají pro lapování součástí s cílem omezit vlnitost povrchu na 1-2 nm. Možnost výroby tak vysoce kvalitních součástí je významná pro vědecké aplikace a bude ještě významnější při postupující miniaturizaci elektronických zařízení a rozvoji optoelektronických systémů.

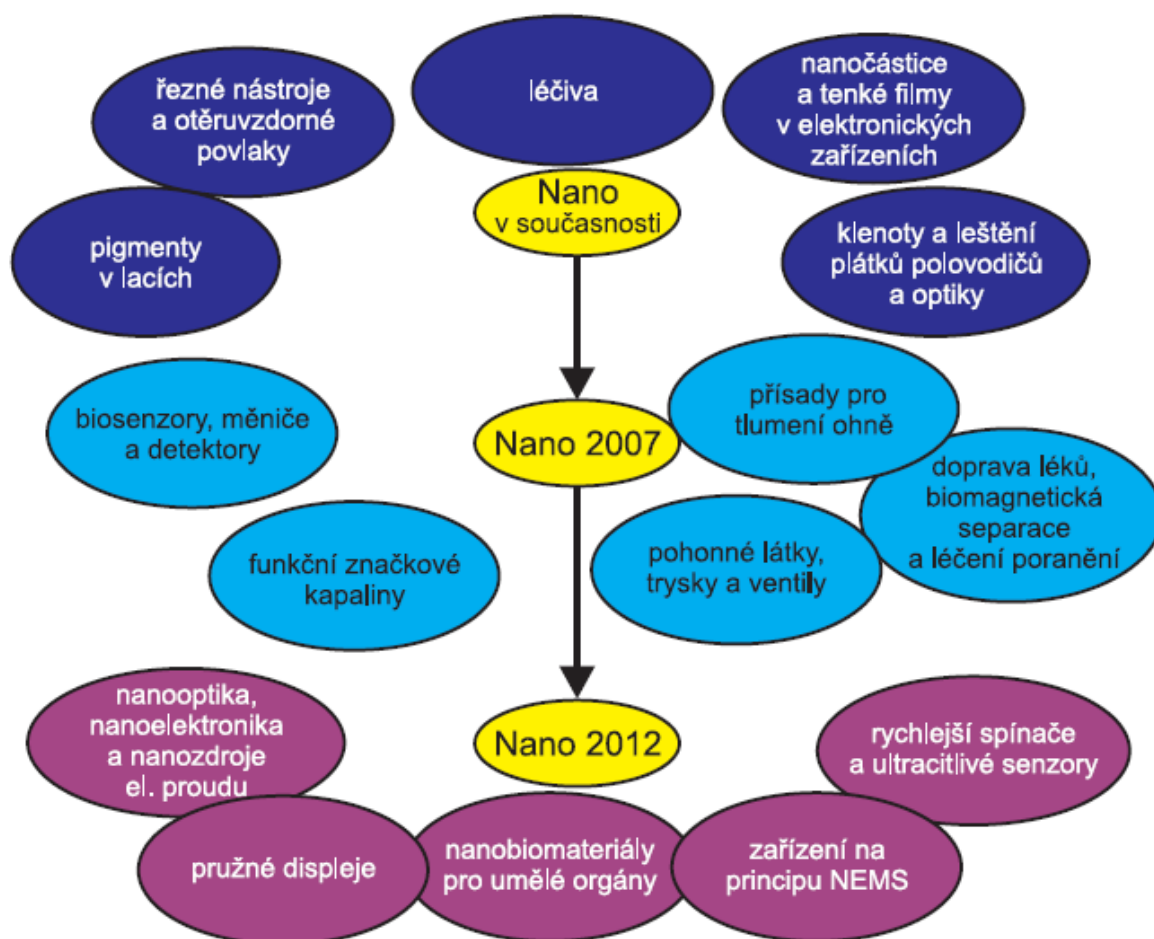
Nanotechnologie pronikla již i do odívání a sportu. Vyrábí se např. nemačková a nešpinící se bavlněná tkanina s přísadou nanočástic, tenisové rakety, jejichž rámy jsou zpevněné uhlíkovými nanotrubicemi a tenisové míčky s vnitřní vrstvou z nanokompozitu polymer-jíl, která zvyšuje jejich životnost [1].

2.1.2 Blízká budoucnost

Ukazuje se, že v horizontu 3 - 5 let bude realizována řada nových výrobků produkovaných nanotechnologiemi a využívajících nanomateriálů. Na *obr. 1* jsou uvedeny jen nejpravděpodobnější aplikace.

Zkoušejí se speciálně připravené polovodičové krystaly - kvantové tečky, které mají sloužit m.j. pro analýzu biologických systémů. Po osvětlení vyzařují tyto tečky světlo specifických barev, v závislosti na jejich rozměrech. Kvantové tečky různých rozměrů mohou být připojeny při biologických reakcích k různým molekulám, což dovoluje sledovat všechny molekuly účastnící se biologických procesů současně. Kvantové tečky mohou být rovněž použity jako nástroj pro rychlejší, méně pracné testování DNA a proteinů, než je tomu v současnosti.

Slibný je pokrok v plnění nanoprášků do komerčních sprejů. V nedaleké budoucnosti to umožní povlékat plasty nanoprášky, což zlepší jejich ořezuvzdornost a korozivzdornost [1].



Obr. 1 Současné aplikace nanotechnologie a předpokládaný vývoj [1]

Automobilový průmysl již zkoumá možnost využití polymerních nanokompozitních materiálů v dílech, které vyžadují současné splnění podmínek malé hmotnosti a vysoké rázové pevnosti. Prototypy těchto dílů se podrobují náročným zkouškám a plné využití těchto materiálů se očekává v nejbližších třech letech. V několika leteckých firmách probíhají programy výzkumu využití nanočástic hliníku a hafnia k pohonu raket. Významnými faktory jsou pro tento účel použití zlepšeného hoření a rychlost vznícení částic.

Rozvíjí se využití nanomateriálů v povrchových úpravách. Zkoumají se a již se i využívají nanomateriály v otěruvzdorných a korozivzdorných povlacích vytvářených na různých substrátech a v povlacích na površích účastnicích se katalýzy. Významnými kandidáty při výrobě filtrů pro separaci tekutin při průmyslových procesech nebo čištění odpadních tekutin jsou nanočástice TiO_2 a ZrO_2 , které mají schopnost zachycovat těžké kovy a přitahovat bioorganismy. Nové keramické nanomateriály budou využívány při výrobě vodních trysek, injektorů, laserů, zrcadel teleskopů o malé hmotnosti, opláštění zbraňových systémů a při povlékání povrchů anod a katod v energetických zařízeních.

Pokroky ve výzkumu fotonických krystalů, což jsou fotonické prvky založené na jevech, které se projevují v nanorozměrech, nás přibližují k jejich využití v optických komunikačních sítích s výsledkem podstatného zvýšení jejich výkonnosti. Malé a levné optické spínače jsou klíčem k realizaci plného potenciálu rychlých a širokopásmových optických komunikačních sítí [1].

2.2 Příprava nanokompozitů

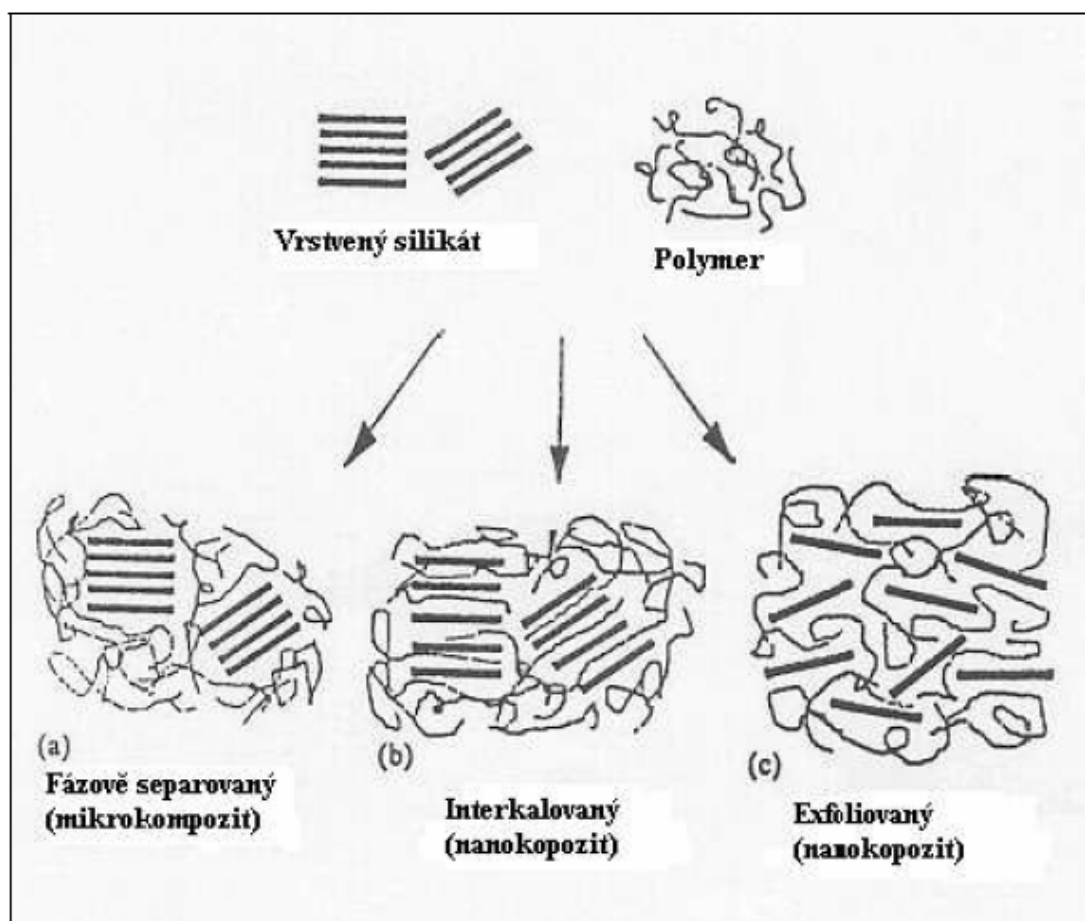
Plasty patří k nejpoužívanějším materiálům dnešní doby. Neustále se vyvíjí nové technologie výroby a zpracování plastů, které mají oproti kovům a keramice řadu výhod. Jsou levné, snadno se zpracovávají, mají dobré chemické i mechanické vlastnosti, proto také nachází stále větší uplatnění v průmyslu. Velkou výhodou plastů je, že se dají plnit. Plněním se nahrazuje část polymeru plnivem, což má za následek snížení ceny výrobku. V posledních letech se začalo využívat nanoplňiv, které poskytují stejné nebo lepší vlastnosti, než běžná plniva, a přitom není potřeba přidávat takové koncentrace.

Nanokompozity jsou materiály, které se skládají ze dvou nebo více různých složek, z nichž alespoň jedna se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Pokud jsou v nanometrech všechny tři rozměry, jedná se o izodimenzionální částice. Druhým případem jsou dva rozměry v nanometrech (např. uhlíkové nanotrubičky). Třetím případem je jen jeden rozměr v nanometrech, potom jde o částice ve formě destiček nebo listů [6].

Je zajímavé, že objev nanokompozitů byl učiněn při výzkumu nových materiálů pro automobilový průmysl výzkumným týmem japonské automobilky Toyota [7].

V závislosti uspořádání vrstev nanoplniva v polymeru rozlišujeme tři základní typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matici (obr. 2):

1. *Fázově separovaný (mikrokompozit)* - v polymerní matici jsou částice nanoplniva rozptýleny se zachovanou vrstevnatou strukturou o velikosti mikrometrů.
2. *Interkalovaný (nanokompozit)* – molekuly polymeru pronikají mezi vrstvy nanoplniva, který zvětší svůj objem, ale stále zůstává pohromadě.
3. *Exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit* – jednotlivé vrstvy nanoplniva jsou zcela odděleny a rozptýleny v polymerní matici.



Obr. 2 Typy dispergace vrstveného silikátu v polymerní matici

Přípravu kompozitních materiálů lze provést třemi různými metodami:

1. *interkalace v tavenině:*

Podstatou přípravy je míchání s roztavenou polymerní maticí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní maticí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Parametry systému ovlivňují schopnost interkalace a také její kinetiku. Rychleji bude probíhat pro polymer o menší molární hmotnosti a při vyšší teplotě. Dobu interkalace můžeme také ovlivnit mícháním.

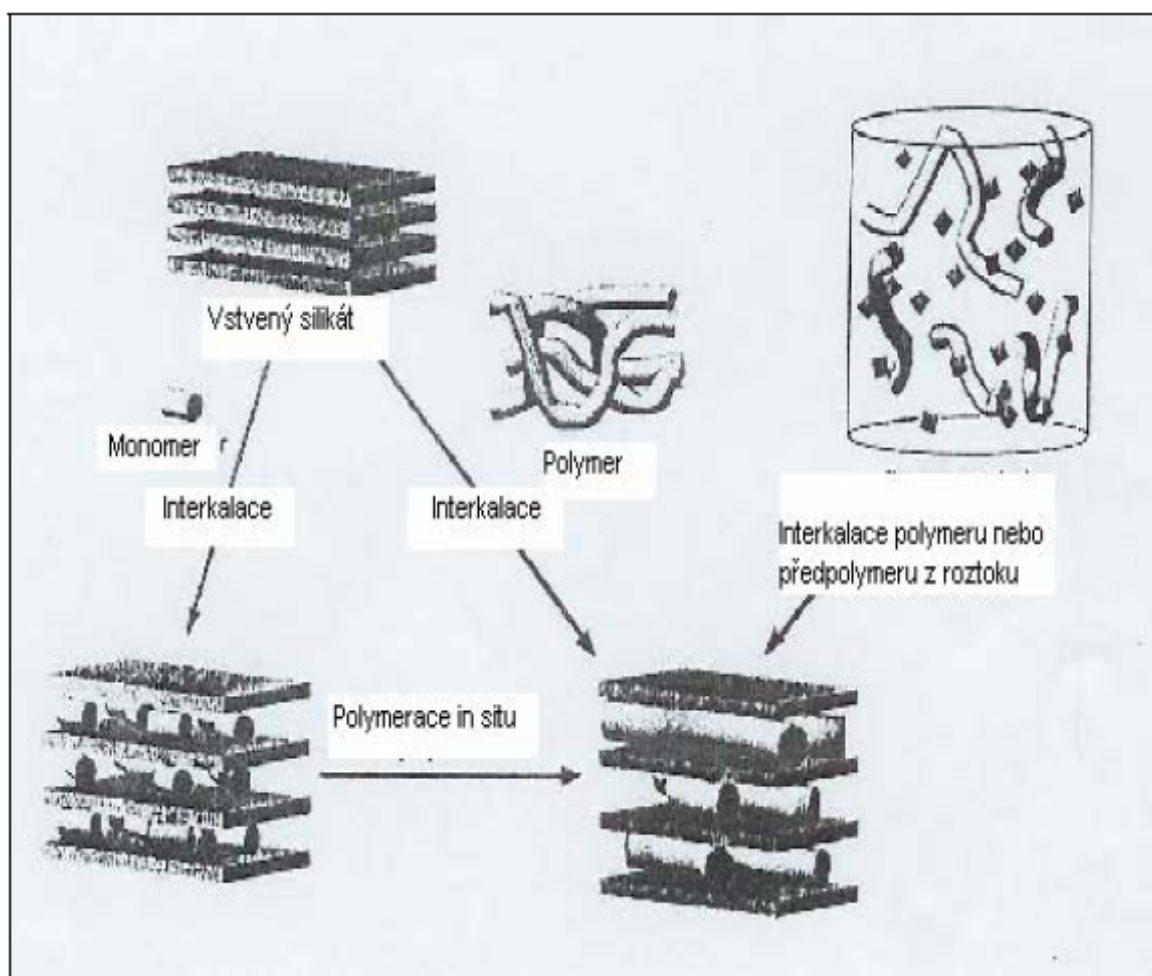
Tato metoda má oproti metodě interkalace polymeru v roztoku i proti in-situ interkalační polymerizaci několik výhod. Více se specifikuje na polymery a umožňuje tak používat ty polymery, které byly metodami interkalace polymeru v roztoku a in-situ interkalační polymerizací pro výrobu nanokompozitů nevhodné.

2. *in situ* – interkalační reakce:

Neupravené nebo organicky upravené plnivo je nabobtnáno kapalným monomerem nebo jeho roztokem. Polymer vzniká mezi destičkami (obr. 3). Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difuzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomerem.

3. interkalace polymeru nebo před-polymeru v roztoku:

Je založena na systému rozpouštědla, ve kterém je polymer nebo předpolymer rozpustný a silikátové vrstvy jsou v něm nabobtnány (obr. 3). Vrstvený silikát je nejdříve nabobtnán a poté dispergován v rozpouštědle (např. voda, chloroform nebo toluen). Zatímco jsou polymer a silikátové vrstvy v rozpouštědle míchány, polymerní řetězce interkalují a nahrazují rozpouštědlo mezi vrstvami silikátu. Po odstranění rozpouštědla se zachováá interkalovaná struktura vedoucí v nanokompozit na bázi polymer / vrstvený silikát [8].



Obr. 3 Typy přípravy nanokompozitů - (a) interkalace *in-situ* monomeru, (b) interkalace polymeru v tavenině, (c) interkalace polymeru nebo předpolymeru z roztoku

2.2.1 Komerční zdroje nanoplňiv

Nanoplňiva již řadu let mají vysoký význam v plastikářském průmyslu. Jsou v podstatě považovány za přídatné látky v pevné formě, která se liší od polymerové matrice, pokud jde o jejich složení a strukturu. Jsou obvykle složeny z anorganických materiálů, méně často z organických materiálů. Neaktivní výplně nebo nástavce zvyšují množství a snižují ceny, a zároveň aktivní plňiva přináší zlepšení v některých mechanických nebo fyzikálních vlastnostech. Tato činnost aktivních plňiv může mít celou řadu příčin, jako je například vytvoření chemické vazby nebo vyplňování určitého objemu aj.

Nanoplňiva jsou plňiva s částicemi o velikosti 1-100 nm. V poslední době jsou komerčně dostupné nanoplňiva typu nanoclays (montmorillonite, smectite).

Výhoda plňiva je taková, že vytváří velmi dobré mechanické vlastnosti při nízkých zatíženích, má vynikající bariérové vlastnosti, vylepšené rezistentní vlastnosti vůči požáru a tepelným deformacím.

Hlavní aplikací v současnosti nanoplňiv jsou především obalové filmy, automobilový průmysl a průmyslové komponenty [9].

Firem, které se zabývají těžbou, úpravou a distribucí nanoplňiv, je po celém světě velká řada. Majoritní postavení na trhu má americká společnost Southern Clay Company Inc. a evropská Süd - Chemie. Mezi další významné společnosti patří italská Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., anglická Nanocor Inc., která je součástí nadnárodní společnosti AMCOL Internacionál Corporation [8].

2.2.1.1 Southern Clay Products, Inc.

Firma byla založena v roce 1940. Přípravou nanoplňiv pod obchodním označením Cloisite[®] se zabývá od roku 1998. Od roku 2000, co se stala součástí firmy společnost Rockwood Additives Ltd., se zabývá také přípravou aditiv[®] pro chemický, automobilový a kosmetický průmysl pod označením Claytone[®] a Tixogel[®].

Cloisite

Jsou to aditiva založená na montmorillonitovém jílu, navržená a upravená firmou Southern Clay Products Inc. pro plastikářský průmysl. Získávají se z přírodních, vrstvených aluminosilikátových jílu, které mají velikost destiček od 1 nm do 150 nm [8, 10].

2.2.1.2 Süd - Chemie AG

Firma byla založena v roce 1857. V roce 1950 se začala zabývat výrobou katalyzátorů a aditiv. Dnes již patří mezi světově uznávané producenty adsorbentů, aditiv a katalyzátorů. Nabízí aditiva pro chemický průmysl pod obchodním označením Nanofil[®].

Nanofil

Jedná se o plňivo používané pro přípravu polymerních nanokompozitů, kde nabízí širokou škálu uplatnění. Nanofil[®] výrazně zvyšuje mechanické, tepelné a chemické vlastnosti výsledných nanokompozitů. V současné době jsou na trhu produkty pod názvem Nanofil[®] 2, Nanofil[®] 5, Nanofil[®] 9, Nanofil[®] SE 3000, Nanofil[®] SE 3010. Produkty jsou ideální pro opláštění kabelů, technické díly v automobilovém průmyslu, elektroniku atd. [8, 11].

2.2.1.3 Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.

Je jednou z vedoucích evropských společností zabývající se výzkumem bentonitu a dalších jíílů. Využívá bohatá ložiska bentonitů na Apeninském poloostrově. Produkty využívané v plastech nesou označení Dellite[®].

Dellite[®]

Produkty pod tímto označením reprezentují jednu z nejzajímavějších tříd materiálů vyvinutých v loňském roce. Na trhu jsou produkty pod názvem Dellite[®] 72T, Dellite[®] 67G, které jsou vhodné pro polyolefiny. Dellite[®] PVC byl přímo vyvinut do PVC [8, 12].

2.2.2 Praktické aplikace a vlastnosti nanokompozitů

Vliv nanočástic oxidu křemičitého na kopolymer nízkohustotního polyethylenu (LDPE) s ethylen vinyl acetátem (EVA):

Nanočástice oxidu křemičitého se roztaví smícháním s LDPE-EVA v systému s přidáním koncentrace 1,5, 3 a 5 hm%. V jednom z kompozitů, (Si-69), byl použit ke zlepšení interakce hydrofilního křemenného plniva s polymerní matricí. Jejich směs byla tlakově tvarována, a jejich mechanické, dynamické a tepelné vlastnosti byly vyhodnoceny rentgenovou difrakční metodou. Bylo zjištěno, že vlastnosti směsi mají silné funkce po přidání nanoplňiva při jejich přípravě. Citelné zlepšení ve vlastnostech nanokompozitů termoplastických elastomerů byly prokázány ve všech filmech obsahující nanosiliku. Morfologická studia a dynamické vlastnosti jasně uvedly, že rozdíl vlastností těchto směsí vychází především z míry rozptýlení a střídání krystalické morfologie, což je naopak silná funkce preferenčního zabudování do LDPE nebo EVA matrice a má sklon k aglomeraci nanoplňiv [13].

Chování izotermické krystalizace PVAI v přítomnosti a nepřítomnosti oxidu křemičitého jako nanoplňiva bylo systematicky zkoumáno pomocí ATR-FTIR spektroskopii:

Koncentrace, velikost a povrchové vlastnosti nanočástic oxidu křemičitého, byly považovány za hlavní faktory ovlivňující chování krystalizace, dále byla zkoumána teplota a doba žihání. Bylo zjištěno, že velmi nízké koncentrace nanočástic oxidu křemičitého (méně než 0,5 hm%) by mohly urychlit proces krystalizace, vzhledem k tomu, že vyšší množství křemene sníží stupeň krystalizace. V nanokompozitu PVA / křemen (0,5 hm%) dojde k nukleaci a růstu krystalů. V porovnání s hydrofobními nanočásticemi jsou hydrofilní nanočástice oxidu křemičitého příznivé pro dosažení vyšší krystalinity kvůli zvýšené chemické afinitě v nanokompozitu. Stupeň krystalizace rostl s rostoucí dobou žihání. Oxid křemičitý jako činidlo (0,5 hm%) byl použit pro krystalizaci PVAI. Krystalinita v nanokompozitu byla o 20 % vyšší, než je čistý PVAI [14].

Nově tvrzený nanokompozit polypropylenu (PP) s organofilním montmorillonitem (OMMT) byl získán roztavením extruzí ve dvoušnekovém extrudéru bez kompatibilizéru:

Nanokompozity byly charakterizovány transmisí elektronovou mikroskopií (TEM) a bylo pozorováno jednak testování tavícího průtoku (maximální uskutečnitelná redukce - MFR), měření mechanických vlastností, chování tání a krystalizace a stanovení tepelné stability. TEM snímky odhalily existenci interkalátních OMMT vrstev, rozptýlené po celé PP matrici. V MFR byl zaznamenán zvýšený obsah OMMT. Mez kluzu, tažnost a počáteční modul nanokompozitu PP/OMMT se mírně zvýšily v důsledku posílení postavení OMMT jako nanoplňiva. Konečná hodnota pevnosti nanokompozitu byla více než dvojnásobná, po zamíchání s 4 hm% OMMT; mezitím hodnoty tepelné deformace ukázaly, že tepelnou stabilitu zvýšily jen málo. Jedná se o nový přístup k přípravě na výrobu z tvrzeného PP materiálu s vysokou tepelnou stabilitou a tuhostí [15].

Nová organofilní činidla montmorillonitu založená na epoxidové polymerní matrici: byly syntetizovány s různými látkami (kvarterní amonné soli a epoxy-aminové látky), a zároveň byl zkoumán vliv modifikovaného montmorillonitu s různými činidly na strukturu a vlastnosti finálních hybridů. Tepelná stabilita modifikovaných montmorillonitů s epoxy-aminovými skupinami byla podstatně lepší v porovnání s modifikovaným montmorillonitem s kvarterní amoniou solí (Cloisite 10 A, Cloisite 15 A, Cloisite 20 A, Nanofil 2 a Nanofil 5). Interkalární a adsorbovaná struktura nanokompozitů byla charakterizována rentgenovou difrakcí (XRD) a přenosnou elektronovou mikroskopií (TEM). XRD a TEM výsledky ukázaly, že modifikovaný montmorillonit s epoxy-aminovými skupinami vykazuje vyšší kompatibilitu k epoxidové polymerní matrici, než komerčně modifikovaný montmorillonit. DMA výsledky ukázaly, že teplotu skelného přechodu (T_g) pro epoxidové systémy, které obsahují modifikované montmorillonity s epoxy-aminovými skupinami, ji snižují. Změny vlastností byly v souladu s FTIR a DSC analýzou [16].

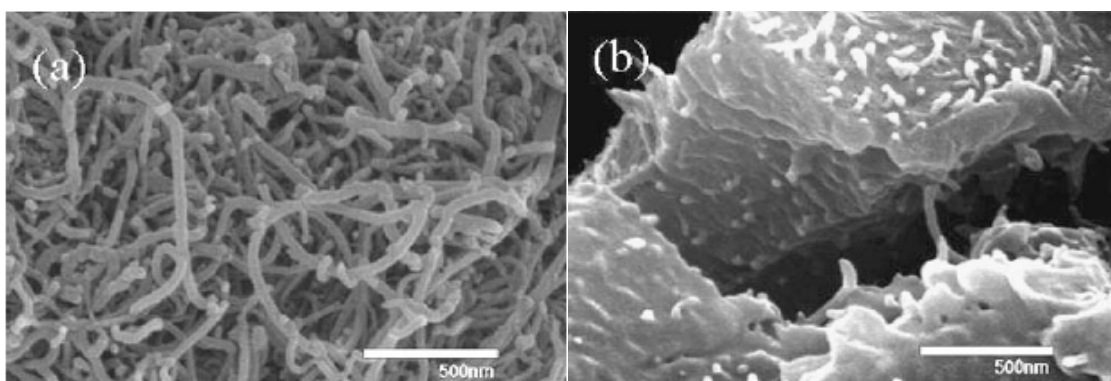
Viskoelastické chování disperzí epoxidového předpolymeru s organofilním montmorillonitem:

Disperze bisfenolu A na bázi epoxidové pryskyřice s organofilním montmorillonitem (Nanofil 919) byla studována pomocí rentgenové difrakce a oscilační smykovou reometrií. Rentgenové studie ukazují, že hlína je interkalární v epoxidech a v stabilních formách disperzí. Viskoelastické chování nanodisperzí bylo měřeno jako funkce koncentrace a teploty pro Nanofil. Nárůst v obou modulích byl detekován jako koncentrační nárůst. Kromě toho je přechod od tekutého chování při nízkých teplotách, až k pevnému chování při vyšších teplotách, pozorován u všech vzorků [17].

Syntéza TiO_2 -PMMA nanokompozitu s použitím kyseliny metakrylové jako činidla: Anorganické polymerní nanokompozity mají značný zájem o nově vznikající materiály z důvodu jejich lepších vlastností. Metakrylová kyselina (MA) jako činidlo může chemicky odolat TiO_2 nanomateriálům ($n-TiO_2$) a polymerní matrici, proto mohla být použita k modifikaci povrchu $n-TiO_2$ za použití Ti-karboxylové koordinační vazby. Dvojná vazba v MA byla kopolymerována s methylmethakrylátem (MMA), které tvoří $n-TiO_2$ -PMMA nanokompozit. Výsledný $n-TiO_2$ -PMMA nanokompozitní materiál byl charakterizován pomocí termické analýzy, elektronové mikroskopie a elementární analýzy. Dynamické a mechanické vlastnosti (Youngův modul) byly měřeny pomocí techniky ultrazvukových impulsů. Výsledky elektronové mikroskopie ukázaly dobrou distribuci nanoplniv v polymerní matrici. Bylo prokázáno, že teplota skelného přechodu, tepelný rozklad teploty, a dynamickoelastický modul pro nanokompozity, se zvyšují s nárůstem hmotnostního procenta nanoplniva v kompozitu. Výsledné nanokompozity disponují lepšími elastickými vlastnostmi a mají potenciální aplikace v zubních kompozitech a kostních cementech [18].

Od svého objevu, jsou uhlíkové nanotrubičky (CNTs) zastoupeny v mnoha nových inženýrských a technologických aplikacích, vzhledem ke svým pozoruhodným elektrickým a mechanickým vlastnostem a jejich dobrou chemickou stabilitou.

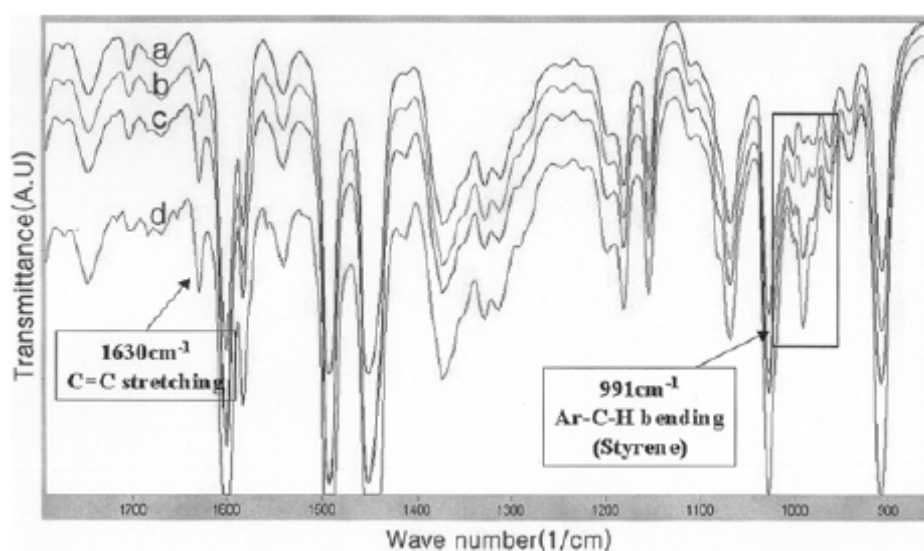
CNTs jsou velmi tenké trubky o průměru několika málo nanometrů, ale mohou dosahovat délek mikronů. Proto mohou mít vynikající mechanické, chemické, tepelné a elektrické vlastnosti a mají potenciál aplikací v různých oblastech, jako je skladování energie, tranzistory, elektroaktivní materiály a polymerní kompozitní materiály. CNTs slouží jako plnicí materiál pro polymerní kompozity [19].



Obr. 4 SEM morfologie (a) CNTs, (b) PS/CNTs nanokompozitu

Účinná in-situ polymerace přípravy a charakterizace kompozitu polystyrenu s uhlíkovými nanotrubičkami:

V této studii byl připraven MWNT/PS kompozit prostřednictvím účinné in-situ blokové polymerizace a byly charakterizovány jeho vlastnosti. Výsledky gelové permeační chromatografie a Fourierovy transformace infračervené spektrometrie potvrdily možnost vytvoření chemické vazby na povrchu CNT během polymerizace volných radikálů. Experiment ukazuje, že in-situ polymerace je velmi jednoduchou a účinnou metodou pro přípravu CNT/polymerních kompozitů s polymerní matricí PS [20].



Obr. 5 FT-IR spektrum PS/CNT kompozitu in-situ polymerace: (a) PS, (b) PS/CNT 0,1 hm%, (c) PS/CNT 0,5 hm%, (d) PS/CNT 1 hm%

2.3 Techniky používané k charakterizaci struktury nanokompozitů

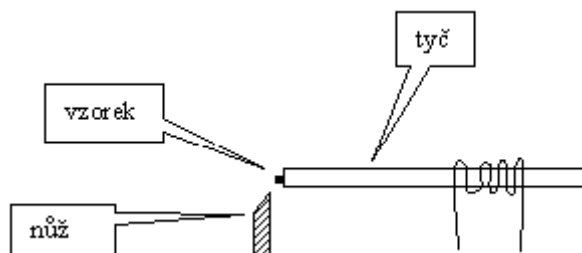
Strukturu nanokompozitu lze stanovit několika technikami. Ze zobrazovacích technik se nejčastěji používá transmisní elektronová mikroskopie (TEM), případně skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Spektroskopickou techniku reprezentuje rentgenová difrakce (XRD).

2.3.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM je jednou z experimentálních metod, která umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení, pomocí elektronové difrakce určit symetrii krystalové mřížky a pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry, provést navíc lokální analýzu chemického složení.

Viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prošly studovaným vzorkem, nebo které se ve vzorku difraktovaly. Zdrojem proudu elektronů je kovová katoda, která po rozžhavení vysílá elektrony urychlované elektrickým polem o napětí 50 – 200 kV. Proud elektronů prochází tzv. elektronovou čočkou, kterou tvoří el. pole zvláštního kondenzátoru, nebo magnetické pole cívky. Tato elektronová čočka soustřeďuje elektrony na pozorovaný předmět (preparát). Vrstva preparátu musí být velmi tenká, přibližně 1 μm , aby nepohlcovala elektrony. Proud elektronů pak prochází další elektronovou čočkou – objektivem a vytvoří první elektronový obraz. Část tohoto obrazu se elektronovou čočkou – projektivem – znovu zvětší a výsledný obrazec se promítá buď na stínítko pokryté vrstvou luminoforu nebo se zachytí na fotografické desce či filmu. Tyto, a samozřejmě i další součásti elektronového mikroskopu jsou uloženy ve vzduchotěsné válcové nádobě, z níž je vyčerpán vzduch, aby se proud elektronů nezeslaboval.

K přípravě vzorků pro transmisní elektronový mikroskop se používá několik metod mezi které patří metoda obtisků (replik), kde povrch silnější než 10 – 50 nm se pokrývá replikou. To může být např. roztok celulózy, který se nakápne na pozorovaný povrch a nechá se roztect. Po zaschnutí repliku sejme a pozorujeme. Další metodou je příprava ultratenkých řezů, kde se používá zařízení zvané ultramikrotom. Obsahuje fixní skleněný nůž a masivní ocelovou tyč, na níž je upevněn vzorek. Tyč se otáčí a je ohřívána průchodem proudu, čímž dojde k jejímu prodloužení a uříznutí části vzorku (viz. obr.6.). Třetí metodou je elektrochemické leptání, kde vzorek (cca 100 μm) je elektrochemicky leptán nebo iontově poprašován. V místě, kde se vzorek proleptá jej pozorujeme [21, 22].



Obr. 6 Ultramikrotom

2.3.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je jedním z nejčastěji používaných technik používaných v popisu nanomateriálů a nanostruktur. SEM poskytuje především informace o chemickém složení blízko povrchu [21].

2.3.3 Skenovací sondová mikroskopie (SPM)

SPM je unikátní mezi zobrazovací technikou, a to tím, že poskytuje třídimenzionální (3-D) prostor mezi obrázky a dalšími analytickými technikami, v kterých umožňuje prostorově lokalizovaná měření struktury a vlastností [21].

2.3.4 Rentgenová difrakce (XRD)

XRD je velmi důležitá, experimentální technika, která je již dlouho používána k řešení všech záležitostí souvisejících s krystalovou strukturou pevných látek, identifikaci neznámých látek, orientaci jednotlivých krystalů a prioritní orientaci polykrystalů.

Braggův zákon: $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$

kde d je vzdálenost mezi atomy v krystalické fázi, λ je vlnová délka, θ je difrakční úhel.

Jednou z nevýhod této metody, ve srovnání s elektronovou difrakcí, je nízká intenzita difrakce paprsků [21].

Samozřejmě, že v popisu technik používaných k charakterizaci nanokompozitů není uveden veškerý výčet možných technik na vyhodnocení jejich fyzikálních, chemických či reologických vlastností. Jedním z důvodů je i ten fakt, že nebyl nalezen dostatečný počet zdrojů, zabývajících se tímto problémem, jak by se dalo předpokládat.

Příklad reologického měření a výsledků je patrné z následujícího článku o injekčním vstříkovaní hydroxyapatitu v polymerní matici [23].

3 CÍL PRÁCE

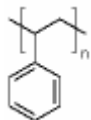
Cílem bakalářské práce je srovnání tří zvolených metod na přípravu nanokompozitů. Jedná se o metodu aplikace nanoplňiva do roztoku polymeru s následným odstraněním rozpouštědla, druhou metodou je polymerace disperze nanoplňiva v monomeru, a poslední navrženou metodou je aplikace nanoplňiva v disperzi ethanolu do taveniny polymeru na mixéru Brabender. Cílem práce je vyhodnocení reologických vlastností připravených nanokompozitních fólií z disperzí nanoplňiv v roztoku polymeru, obsahujících jako polymerní matici komerčně dodávaný granulovaný PS 137, který byl použit s vybranými nanoplňivy o dané koncentraci. Dalším cílem je zhodnocení výsledků výzkumu při blokové polymeraci styrenu s vhodným typem iniciátoru a vybranými nanoplňivy o dané koncentraci. Při technologickém zpracování je třeba znát reologické vlastnosti, a proto byly v této práci stanovovány, jelikož přidáním již nepatrného množství nanoplňiva může docházet ke změnám vlastností nanokompozitů. Cílem bylo rovněž sledování změny reologických vlastností ovlivněných povrchovou úpravou nanoplňiva, zde např. kyselinou pentanovou.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie a přístroje

4.1.1 Chemikálie

Polystyren PS



- obchodní název Krasten 137
- Kaučuk a.s, ČR
- sarže: PS-137-9001-KO70532-T-H1

Oxid křemičitý

- SiO₂
- obchodní název silica nanopowder (silika 1)
- Sigma-Aldrich spol. s.r.o, ČR
- CAS No: 7631-86-9

Oxid křemičitý

- SiO₂
- obchodní název silica, fumed powder (silika 2)
- Sigma-Aldrich spol. s.r.o, ČR
- CAS No: 112945-52-5

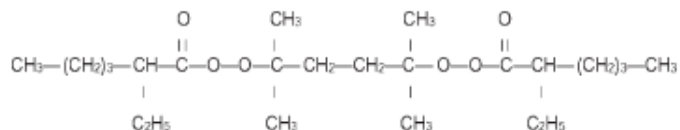
Hydroxofosforečnan vápenatý

- Ca₅(PO₄)₃OH
- hydroxyapatit (HA)
- Riedel de Haen, Seelze, Germany

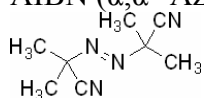
Toluen p.a., Lach-Ner, s.r.o, ČR

Styren 99,95%, Brenntag s.r.o, ČR

Peroxan HXP [2,5-dimethyl-2,5-di-(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan], Pergan GmbH, Germany



AIBN (α, α' -Azobisisobutyronitril), 98%, Fluka Chemie GmbH, Switzerland



Tab. č. 1 Základní parametry PS 137

vlastnosti	norma/metoda	jednotka	typická hodnota	poznámka
Index toku taveniny	ISO 1133/H	g/10 min	17-19	200 °C, 5 kg
Rázová houževnatost Charpy	ISO 179/1eU	kJ/m ²	10	23 °C
Teplota měknutí dle Vicata	ISO 306/350	°C	85	50 °C/h, 50 N
Obsah zbytkového styrenu	interní	% hm	0,025	-
Hořlavost	UL 94	stupeň	HB	1,6 mm
Výrobní smrštění	interní	%	0,2-0,5	-

Tab. č. 2 Vlastnosti používaných nanoplňiv

vlastnosti	silika 1	silika 2	hydroxyapatit
	SiO ₂	SiO ₂	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
Forma	prášek	prášek	prášek
Barva	bílá	bílá	bílá
Velikost částic	10-20 nm	0,007 μm	
Specifický povrch	BET 140-180 m ² /g	BET 271-274 m ² /g	
Bod tání	1600 °C	-	-
Bod varu	2230 °C	-	-
Hustota	2,2-2,6 g/mL	-	-
Molární hmotnost	60,08	60,08	502,31

4.1.2 Přístroje

Ultrazvuková vodní lázeň, 230V/50Hz, 150 W, Kraitex s.r.o., SK

Desintegrátor Ultra T 18 Basic, IKA

Mixér AEG Electrolux, 600 W, Germany

Vakuová sušárna Vacucell 111 standard, Brněnská Medicínská Technika a.s.

Magnetická míchačka s ohřevem s teplotní sondou, IKA ETS-D5, Germany

Lis Fontijne Press, 300 kN, Netherlands

Transmisní elektronový mikroskop Morgagni 286D, FEI Company

Reometr Haake Mars II, Germany

Komorová elektrická pec Clasic, (do 1350°C)

Planetový mlýnek

4.2 Použité metody a aplikace

1. *Metoda aplikace nanoplňiva do roztoku polymeru*

Tato metoda je založena na systému rozpouštědla, ve kterém je polymer nebo předpolymer rozpustný. Nanoplňivo se nejdříve nabobtná a poté dojde k dispergaci v rozpouštědle.

2. *Metoda polymerace disperze nanoplňiva do monomeru*

Nanoplňivo je nabobtnáno kapalným monomerem nebo jeho roztokem. Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difuzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomerem.

3. *Metoda aplikace nanoplňiva v disperzi ethanolu do taveniny polymeru na mixéru*

Podstatou přípravy je míchání nanoplňiva s roztavenou polymerní matricí v malém nadbytku monomeru.

4. *Mletí a sušení lité vrstvy*

Vzniklá litá vrstva po odpaření rozpouštědla (viz. 5.2) o průměru asi 15 cm obsahující PS a dané nanoplňivo byla nalámána na menší dílky a v mixéru rozemleta na jemnější částice o velikosti několika milimetrů, které byly dosušeny následně ve vakuové sušárně nad teplotou skelného přechodu PS při teplotě 110 °C po dobu 24 h a poté ještě při teplotě 140 °C po dobu 1 h, z důvodu odstranění veškerého rozpouštědla.



Obr. 7 (a) Mixér AEG Electrolux, (b) Vakuová sušárna VacuCell (BMT)

5. Lisování fólií

Po dokonalém vysušení (viz. 5.2) byl obsah pomletých částic umístěn mezi hliníkové plechy a vložen do předem vyhřátého lisu, typu Fontijne Press od holandské společnosti Fontijne Grotnes BV, na teplotu 200 °C po dobu 5 minut pro přípravu fólií o průměru 5 cm.



Obr. 8 Ilustrační foto lisu Fontijne Press na přípravu fólií

6. Kalcinace a mletí hydroxyapatitu HA

Hydroxyapatit (HA) byl kalcinován v komorové elektrické peci Clasic při teplotě 1273 K po dobu 3 h a po jeho zchlazení byl mlet na planetovém mlýnku po dobu 30 min na velikost částic 0,5 μm .



obr. 9 (a) Komorová el. pec Clasic, (b) Planetový mlýnek

7. Transmisní elektronová mikroskopie použitých nanoplňiv

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) byla provedena na Ústavě histologie a embryologie na Lékařské fakultě MU v Brně. Jako vzorky byly použity vybraná nanoplňiva. TEM byla provedena na zařízení Morgagni 286D při 180 kV. Vzniklé snímky byly přenášeny do počítače pomocí digitální kamery.

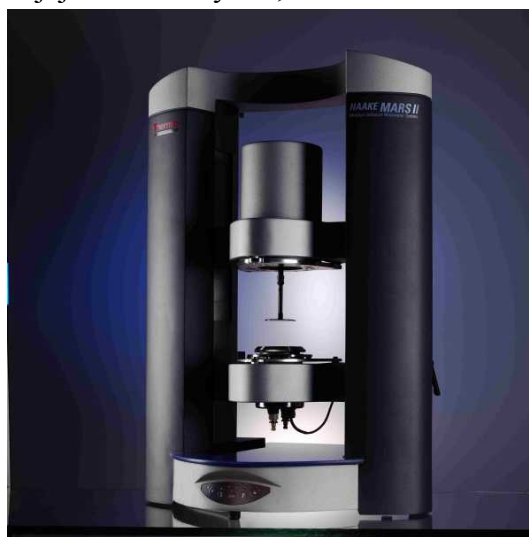


Obr. 10 *Transmisní elektronový mikroskop Morgagni 286D*

8. Reologické měření připravených nanokompozitů

Reologie se zabývá studiem vztahů mezi působícím napětím a odezvou při deformaci látek. Studuje vztahy mezi následujícími veličinami: napětím, kterému je materiál vystaven, konečnou velikostí deformace a časem, resp. kombinací posledních dvou, tj. rychlostí deformace.

Reologické vlastnosti připravených nanokompozitů byly změřeny na Ústavě materiálového inženýrství FSI VUT v Brně na přístroji reometru, typu Haake Mars II od německé společnosti Thermo Fisher Scientific. Měření proběhlo při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C, v rozsahu frekvence 0,03 - 15 Hz, systém senzorů byl typu deska – deska o průměru 20 mm, deformace byla konstantní a její hodnota byla 0,1.

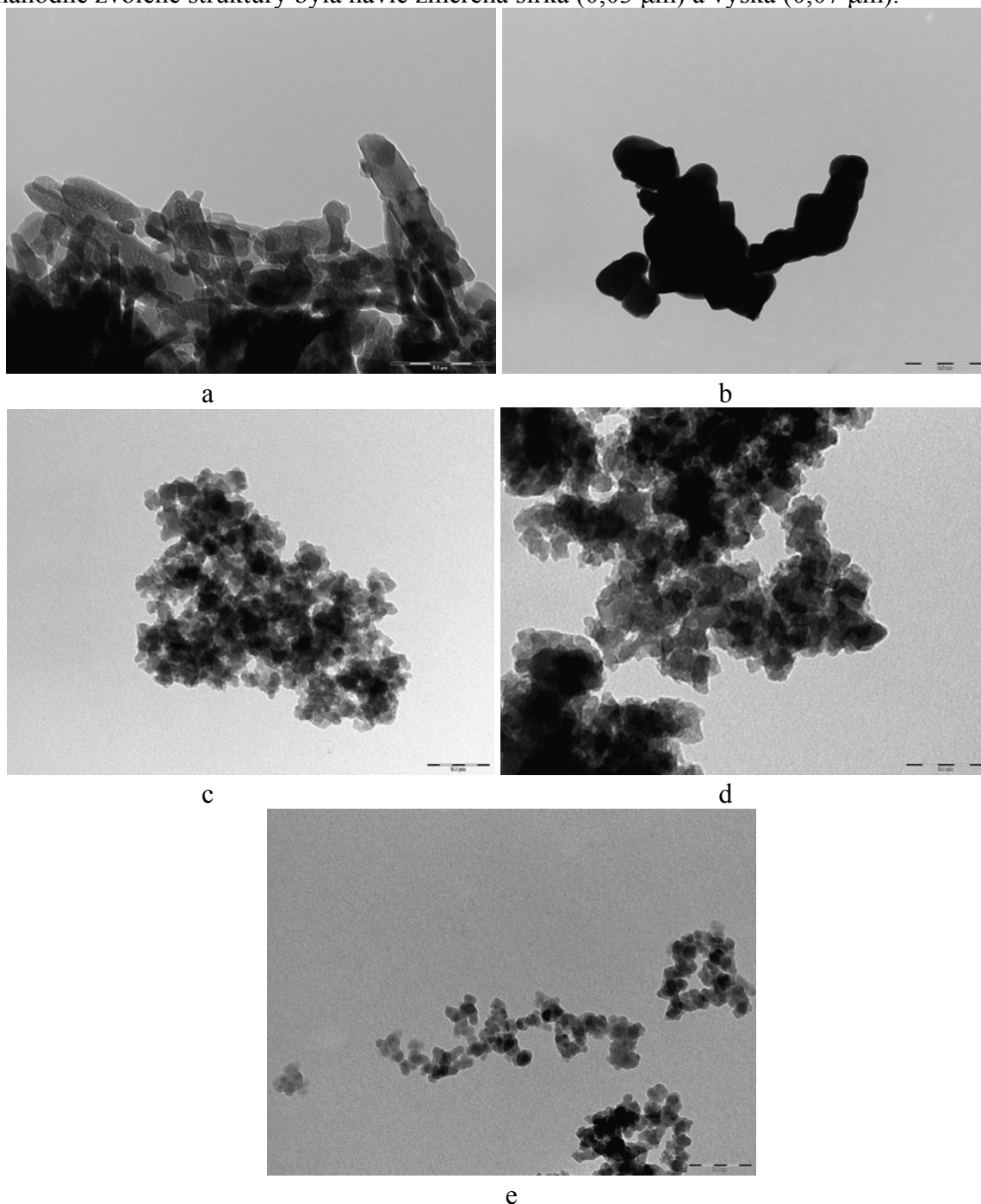


Obr. 11 *Reometr Haake Mars II*

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace použitých nanoplňiv technikou TEM

Záměrem charakterizace použitých nanoplňiv technikou transmisní elektronovou mikroskopií bylo zjistit či zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu a posoudit velikost a tvar částic v daném měřítku. Z uvedených snímků v rozsahu měřítka 0,1 - 0,5 μm je patrné, že částice mají spíše tvar kulovitý, popř. tvar tyčinky (obr. a - hydroxyapatit nekalcinovaný), u náhodně zvolené struktury byla navíc změřena šířka (0,03 μm) a výška (0,07 μm).



Obr. 12 TEM snímky (a) HA nekalcinovaný (měřítko 0,1 μm), (b) HA2 po kalcinaci o teplotě 1273 K a následném mletí (měřítko 0,5 μm), (c) NS1 (měřítko 0,1 μm), (d) NS1U povrchově upravená (měřítko 0,1 μm), (e) NS2 (měřítko 0,1 μm)

5.2 Metoda přípravy nanokompozitu z disperze nanoplňiva v roztoku polymeru

V první kádince, umístěné v ultrazvukové vodní lázni, byla připravena disperze nanoplňiva pomocí dispergačního nástavce s navázkou 0,2 g (1 hm%) v množství 100 ml rozpouštědla toluenu. V druhé kádince na magnetické míchačce bylo rozpuštěno 19,8 g granulovaného, komerčně dodávaného PS 137 v množství 100 ml rozpouštědla toluenu a připravený roztok byl přilít k disperzi v prvním kroku. Po dispergaci dispergačním nástavcem v ultrazvukové vodní lázni celkem 4× po dobu 15 min při teplotě 40 °C byl roztok vylit na Petriho misku, a ponechán volně na vzduchu k odpaření veškerého rozpouštědla po dobu 3 dnů. Poté následovalo mletí lité vrstvy na jemné částice a dosušení ve vakuové sušárně. Poslední fází přípravy bylo lisování nanokompozitních fólií (viz. 4.2).

Tab. č. 3 Přehled nanoplňiv a jejich označení pro přípravu a vyhodnocení vzorků

nanoplňivo	označení	koncentrace (hm%)
silika 1	NS1	1
silika 1 (povrchově upravená kys. pentanovou)	NS1U	1
silika 2	NS2	1
hydroxyapatit po kalcinaci a mletí	HA2	1

Tab. č. 4 Příprava vzorků na disperzi

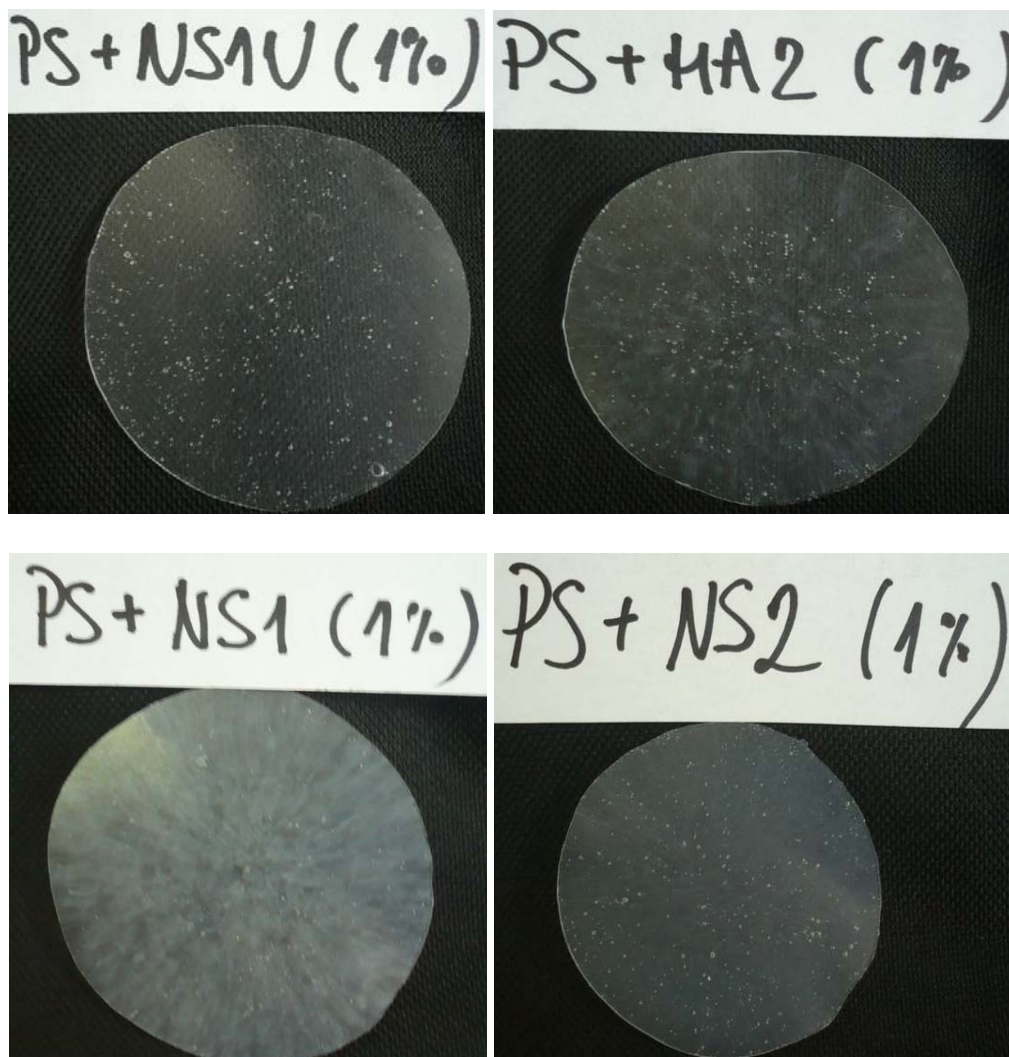
vzorky	navážka (g)	doba dispergace (min)
PS + NS1	19,8 + 0,2	60
PS + NS1U	19,8 + 0,2	60
PS + NS2	19,8 + 0,2	60
PS+ HA2	19,8 + 0,2	60



Obr. 13 (a) desintegrátor Ultra T 18 Basic, (b) ultrazvuková vodní lázeň

Tab. č. 5 Sada vzorků pro přípravu nanokompozitních fólií

PS/NS1		
	I. sada vzorků	II. sada vzorků
	hmotnost (g)	hmotnost (g)
před sušením	5,4527	3,9804
po sušení (t = 70 °C, 16 h)	5,2661	3,9420
po sušení (t = 110 °C, 24 h)	5,0311	3,8157
PS/NS1U		
	I. sada vzorků	II. sada vzorků
	hmotnost (g)	hmotnost (g)
před sušením	5,9562	4,284
po sušení (t = 70 °C, 16 h)	5,7726	4,243
po sušení (t = 110 °C, 24 h)	5,4831	4,098
PS/NS2		
	I. sada vzorků	II. sada vzorků
	hmotnost (g)	hmotnost (g)
před sušením	3,9053	4,0994
po sušení (t = 70 °C, 16 h)	3,7901	4,0672
po sušení (t = 110 °C, 24 h)	3,6039	3,9282
PS/HA2		
	I. sada vzorků	II. sada vzorků
	hmotnost (g)	hmotnost (g)
před sušením	6,8606	3,9480
po sušení (t = 70 °C, 16 h)	6,6226	3,9052
po sušení (t = 110 °C, 24 h)	4,8894	3,7664



Obr. 14 Připravené nanokompozity určené k charakterizaci reologických vlastností na reometru Haake Mars II

Výsledky se zabývají vyhodnocením vlivu nanoplňiva s vybraným termoplastem na přípravu nanokompozitů. V prvním kroku byly vybrány dané druhy nanoplňiv a jako polymerní matrice byl vybrán amorfni polystyren. Udávaná přibližná koncentrace nanoplňiv v různých dostupných člancích se pohybuje v rozmezí 1-5 hm%.

Pro naše experimenty byla tedy zvolena na začátku koncentrace 5 hm% nanoplňiva. Po několika experimentálních pokusech v průběhu práce s touto koncentrací bylo usouzeno, že vybraná nanoplňiva o zvolené koncentraci při zapracování danou metodou s polymerní matricí nebylo dosaženo dokonalé dispergace, jak bylo očekáváno, a proto byla zvolena koncentrace 1 hm% na přípravu vzorků pro další průběh měření.

V první metodě přípravy nanokompozitů z disperze nanoplňiva v roztoku polymeru, je vidět na připravených fóliích (viz. obr. 14), že nebylo docíleno dokonalého zapracování veškerého množství nanoplňiva do polymerní matrice PS. Za ideální dispergaci nanoplňiva s polymerem by bylo považováno v případě, kdyby fólie byly úplně čiré a nebyly mléčného zákalu. Nejlepší výsledek by se dal považovat u fólie obsahující PS + NS1U (1 hm%). Použitá nanosilika byla navíc povrchově upravenou kyselinou pentanovou. Vzduchové bublinky vznikly během lisování vzorku.

5.3 Metoda přípravy nanokompozitu blokovou polymerací z disperze nanoplniva v monomeru

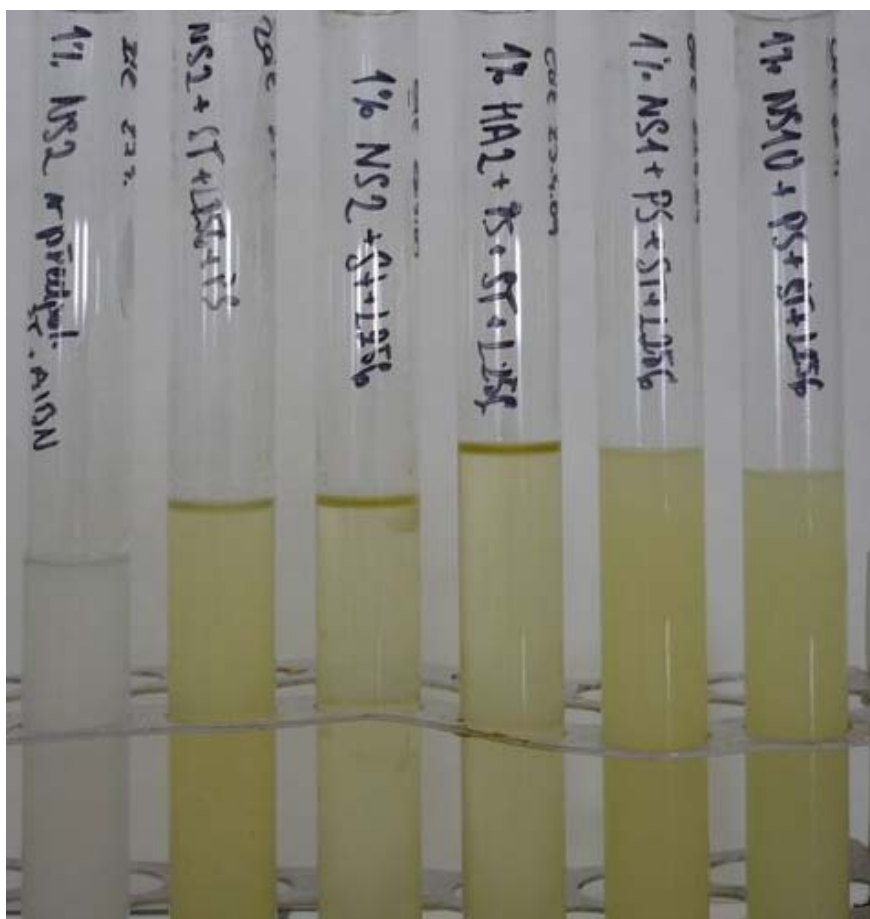
Do 100 ml kádinky, umístěné v ultrazvukové vodní lázni, bylo naváženo 0,2 g daného nanoplniva (1 hm%), 0,2 g granulovaného PS 137 (1 hm%) a množství 19,6 g monomeru styrenu s iniciátorem Peroxanu HXP. Pomocí dispergačního nástavce byly všechny složky dispergovány po dobu 15 minut při teplotě 40 °C. Veškerý obsah disperze byl vlit do předem připravené zkumavky, která byla ponechána spolu s dalšími připravenými vzorky v sušárně při teplotě 90 °C po dobu 24 hodin k radikálové polymeraci.

Tab. č. 6 Příprava vzorků na disperzi

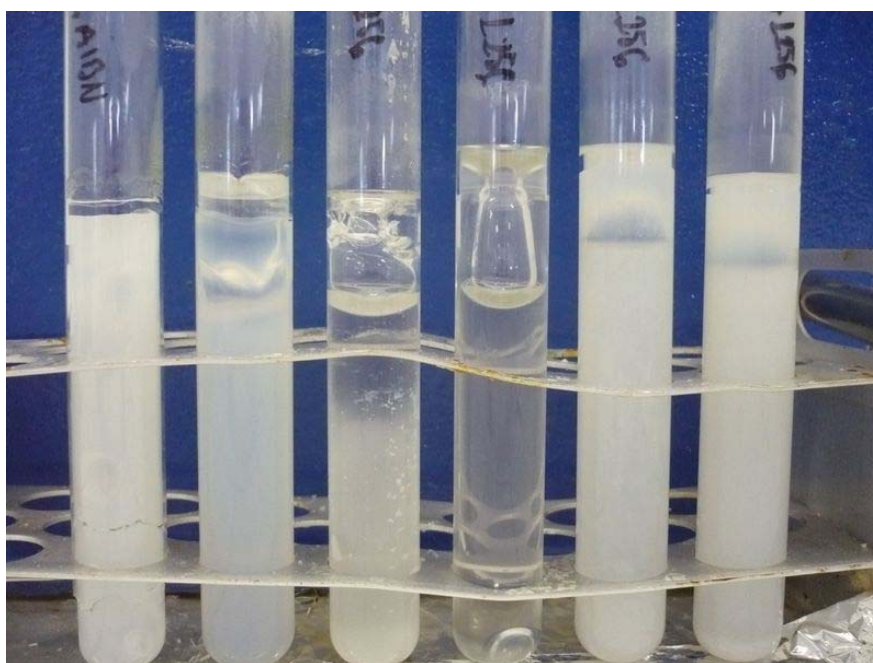
vzorky	navážka (g)	doba dispergace (min)
NS2 + ST (AIBN)	0,2 + 19,8	60
NS2 + ST (Perox HXP)	0,2 + 19,8	60
PS + NS2 + ST (Perox HXP)	0,2 + 0,2 + 19,6	15
PS+ HA2 + ST (Perox HXP)	0,2 + 0,2 + 19,6	15
PS + NS1 + ST (Perox HXP)	0,2 + 0,2 + 19,6	15
PS + NS1U + ST (Perox HXP)	0,2 + 0,2 + 19,6	15

Podobný případ jako při první metodě (viz. 5.2) nastal i v druhé zvolené přípravě nanokompozitů, která je založena na termicky iniciované polymeraci disperze nanoplniva ve styrenu s vybraným typem radikálového iniciátoru.

Částice nanoplniva o dané koncentraci nebyly dokonale dispergovány se styrenem s přídavkem iniciátoru Peroxanu HXP a docházelo k sedimentaci těchto částic na dně kádinky. I po přelití vzorků do připravených zkumavek na následnou blokovou polymeraci došlo k sedimentaci, jak je patrné na *obr. 15*, i když není dosažena nejlepší kvalita obrazu. Až po přidání nepatrného množství polystyrenu do disperze monomeru styrenu, obsahující navíc dané množství nanoplniva, zapříčinilo to, že připravený roztok se stal viskóznějším, a proto některé velké částice sedimentovaly na dně a menší zůstaly rozptýleny v objemu roztoku. Důkazem toho je připravený vzorek ve zkumavce č. 4 zleva na *obr. 16* s nanoplnivem HA2. Vzorek byl čirý a nedošlo k mléčnému zákalu jako u ostatních vzorků. Mléčný zákal by se dal vysvětlit nejspíše tím, že se nejednalo o nanokompozit ale spíše o mikrokompozit.



Obr. 15 Připravené disperze nanoplňiv ve styrenu před polymerací
 [zleva: 1 hm% NS2 + ST (AIBN), 1 hm% NS2 + PS + ST (Perox HXP), 1 hm% NS2 + ST
 (Perox HXP), 1 hm% HA2 + PS + ST (Perox HXP), 1 hm% NS1 + PS + ST (Perox HXP),
 1 hm% NS1U + PS + ST (Perox HXP)]



Obr. 16 Vzorky nanoplňiv v polystyrenu po polymeraci (složení a pořadí stejné jako obr. 15)

5.4 Metoda přípravy nanokompozitu kompondací na mixéru Brabender

Tato metoda zahrnuje míchání směsí polymeru a vrstevnatého silikátu nad bodem měknutím polymeru.

V postupu přípravy termickou interkalací nanoplňiva v polymerní matici patří mezi nejdůležitější fáze kompondace, tj. smíchání taveniny polymeru a nanoplňiva. Po získání konečného produktu je hlavním krokem zvolení vhodného způsobu smíchání. Částičky vrstevnatého silikátu by se měly dokonale homogenizovat a v průběhu míchání by mělo být dosaženo co největší úrovně exfoliace plniva v polymerní matici. Po dosažení co největšího stupně exfoliace v průběhu jeho zpracování je potřeba zvolit vhodný technický postup míchání jednotlivých složek a také k tomu použít vhodná zařízení.

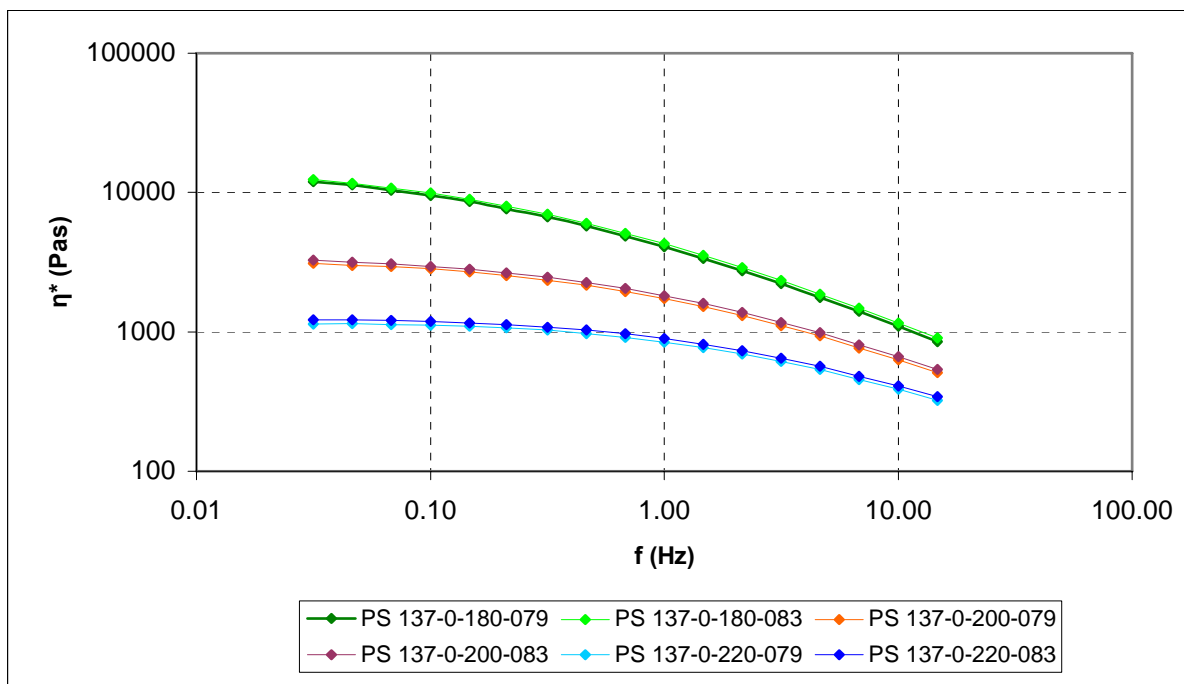
Hodnocení úrovně exfoliace polymerního nanokompozitu se provádí technikou SEM a TEM.



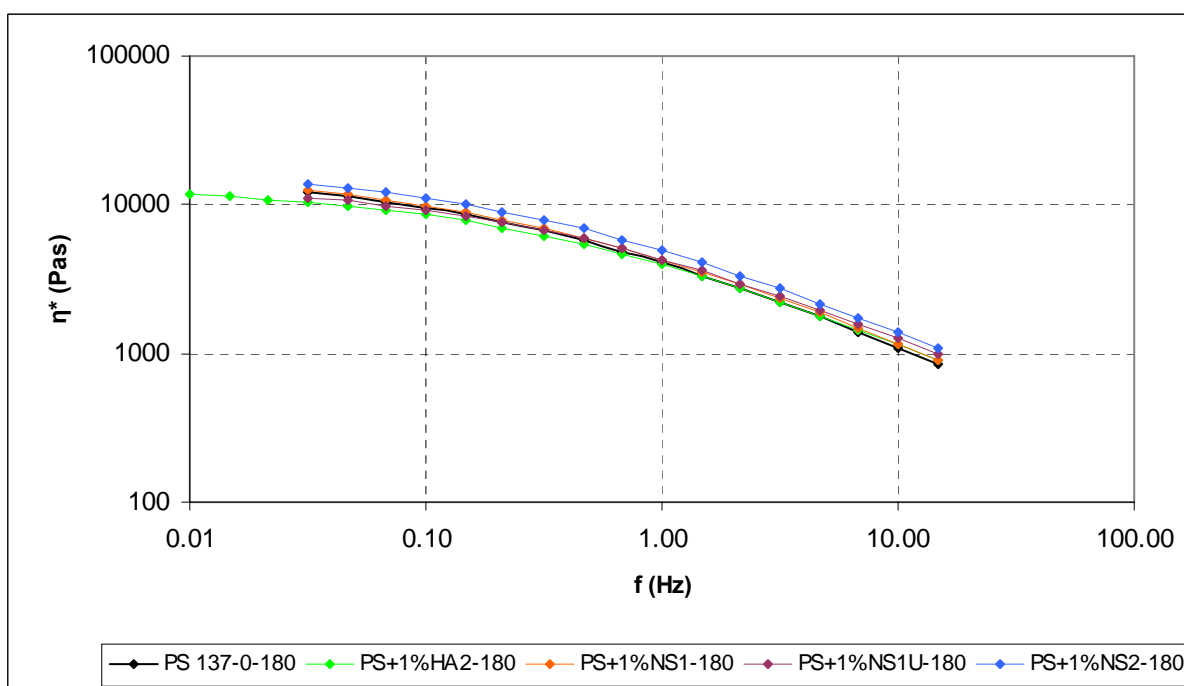
Obr. 17 *Mixér Brabender*

5.5 Charakterizace reologických vlastností připravených nanokompozitních fólií

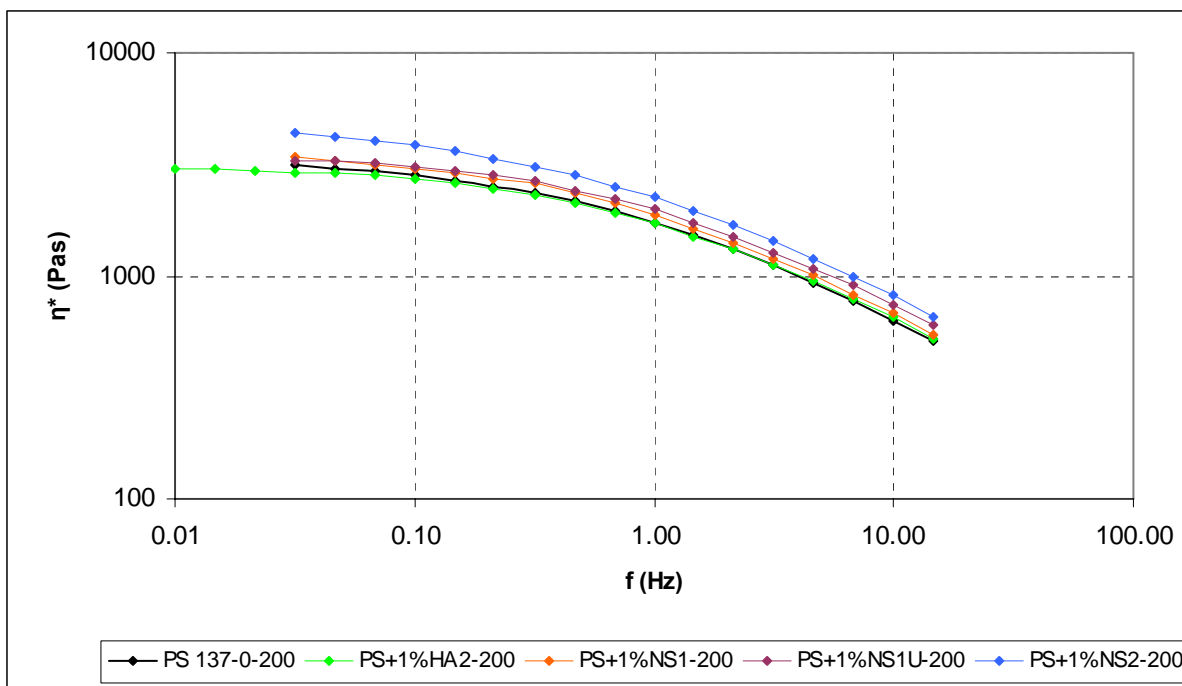
Součástí práce bylo charakterizovat reologické vlastnosti nanokompozitních fólií, připravené metodou popsanou v kapitole 5.2. Cílem bylo zjistit, jak se změní struktura nanokompozitu s přidáním daného typu nanoplňiva o dané koncentraci do polymerní matrice polystyrenu.



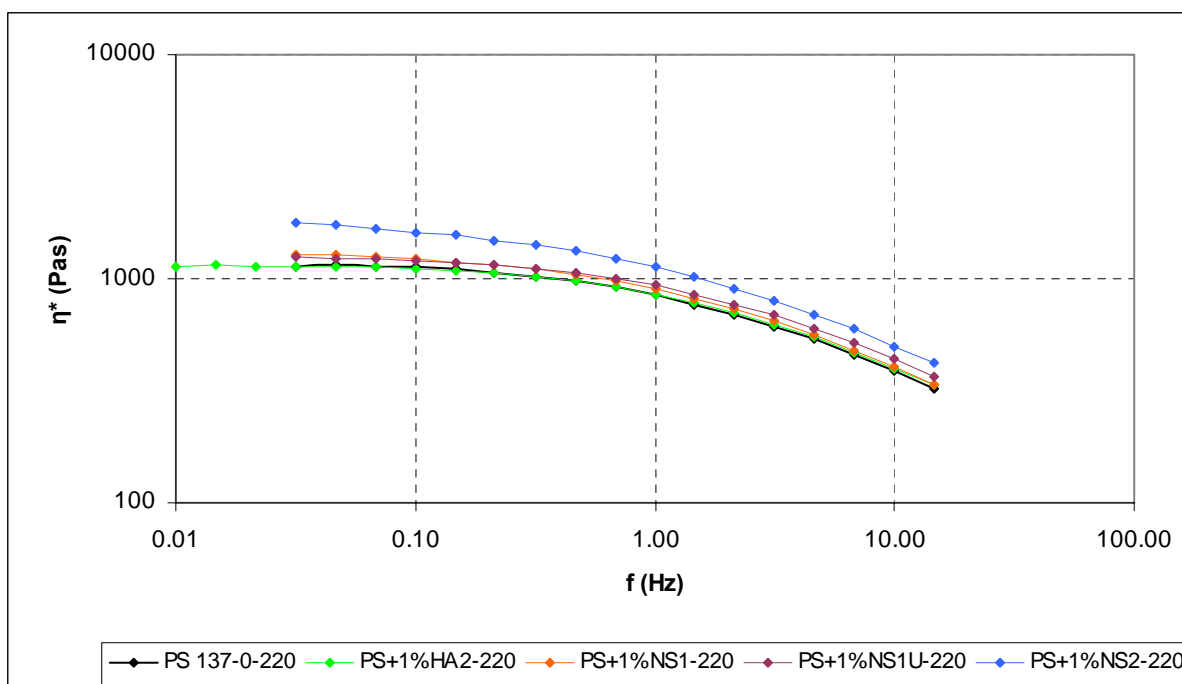
Obr. 18 Závislost $\eta^*=f(f)$ čistého polystyrenu na kontrolu měření přístroje reometru při teplotě 180 °C, 200 °C, 220 °C



Obr. 19 Závislost $\eta^*=f(f)$ připravených nanokompozitních fólií při teplotě 180 °C



Obr. 20 Závislost $\eta^*=f(f)$ připravených nanokompozitních fólií při teplotě 200 °C



Obr. 21 Závislost $\eta^*=f(f)$ připravených nanokompozitních fólií při teplotě 220 °C

Výsledkem reologického měření vlastností připravených nanokompozitních fólií byly získány hodnoty komplexní viskozity, které byly proměřeny v oscilačním pásu v rozsahu frekvence 0,03 - 15 Hz při teplotě 180 °C, 200 °C a 220 °C na reometru Haake Mars II.

Na *obr. 18* je proměřen čistý polystyren při třech zvolených teplotách z důvodu kontroly měřicího stavu reometru. Ze závislosti $\eta^* = f(f)$ pro dané vzorky změřených při třech různých teplotách lze vyčíst, že téměř ve všech třech případech se vyskytují shodné výsledky. Výjimkou je vzorek obsahující PS + 1 hm% NS2, který má ve všech případech při frekvenci 15 Hz vyšší hodnotu viskozity od ostatních vzorků a dalo by se říci, že u tohoto vzorku došlo k nejlepší dispergaci nanoplňiva s polymerem při přípravě nanokompozitu ve srovnání s ostatními vzorky. Po vyhodnocení vynesných závislostí komplexní viskozity na frekvenci oscilace (*obr. 19, 20, 21*) bylo usouzeno, že hodnoty se nijak zvláště nemění a jsou téměř shodné, což má za následek i fakt, že použitá koncentrace nanoplňiva je příliš malá a dané množství, které bylo přidáno do polymeru, nezpříčinilo ovlivnění struktury nanokompozitu. Bylo by vhodné tedy použít větší koncentraci nebo například povrchově upravit nanoplňivo.

7 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá komplexně problematikou, jak připravit a navrhnout způsob, který by byl nejlepší k přípravě nanokompozitu, kdy přidáním nanoplniva lze docílit zlepšení jeho vlastností. V teoretické části bakalářské práce byla provedena literární rešerše současného stavu poznání v oblasti přípravy, vlastností a některých aplikací nanokompozitů. Dále byla vybrána nanoplniva na aplikace známými metodami pro konkrétní příklad přípravy nanokompozitů a na základě připravených vzorků byla provedena jejich charakterizace.

Cílem experimentální části bakalářské práce bylo srovnání tří metod přípravy nanokompozitů a porovnání jejich výsledků. V obou případech metod, jak při přípravě nanokompozitů z disperze nanoplniva v roztoku polystyrenu, tak i termicky iniciovanou polymerací disperze nanoplniva ve styrenu s vybraným radikálovým iniciátorem Peroxanem HXP bylo dbáno především na přípravu disperze mezi polymerem, popř. monomerem s daným typem nanoplniva. Třetí navrženou metodou byla aplikace plniva v disperzi ethanolu do taveniny polymeru v mixéru Brabender, která nebyla bohužel provedena z důvodu časové náročnosti přípravy nanokompozitů již výše uvedenými metodami.

Z hlavních výsledků experimentální práce lze zdůraznit úspěšnou přípravu vzorku s nanoplnivem HA2 metodou in-situ polymerací (zkumavka č. 4 zleva na *obr. 16*), kde byla vizuálně prokázána čirost nanokompozitu oproti mléčnému zákalu ostatních vzorků. Metodou aplikace disperze nanoplniva do roztoku polymeru byly získány nanokompozitní fólie (*obr. 14*), u kterých bylo docíleno nejlepšího výsledku stanoveného reologickým měřením u fólie obsahující PS + NS2 (1 hm%).

V příštím výzkumu doporučuji vybrat další druhy nanoplniva o různém rozměru, tvaru a různé koncentraci a provést další měření s vybranou polymerní maticí k přípravě nanokompozitů známými metodami, ke zjištění vlivu na jejich fyzikální, chemické a reologické vlastnosti.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PRNKA, Tasilo, ŠPERLINK, Karel. *Nanotechnologie : Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje*. 2. řada vyd. [s.l.] : Svaz průmyslu a dopravy České republiky, 2004. 67 s. ISBN 80-7329-070-7.
- [2] Acierno D., Scarfato P., Amendola E., Nocerino G., Costa G.: *Polymer Engineering and Science*. 1012-1018 s., 2004. ISSN 0032-3888.
- [3] MAUKŠ, I.: *FSI VUT nabízí studium nanotechnologií*. Vutium Brno. 8-9 s., č. 3/2009 ISSN 1211-4421.
- [4] [online] Dostupné z: www.gate2biotech.cz/co-jsou-nanotechnologie/
- [5] [online] Dostupné z: www.nanotrade.cz
- [6] WYPYCH, George. *Handbook of Fillers*. 2nd edition. Toronto : ChemTec Publishing, 2000. 879 s. ISBN 1-895198-19-4.
- [7] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno : [s.n.], 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [8] MILÍČKOVÁ, Romana. *Nanoplňiva v PVC plastisolech pro automobilový průmysl* (Diplomová práce), FT UTB ve Zlíně, 2007.
- [9] Drobny, Jiri George: *Handbook of Thermoplastics Elastomers*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2007. 21-23 s. ISBN 978-0-8155-1549-4.
- [10] [online] Dostupné z: www.nanoclay.com
- [11] [online] Dostupné z: www.sud-chemie.com
- [12] [online] Dostupné z: www.laviosa.it/ita/
- [13] Hui S., Chaki T.K., Chattopedhyay S.: *Journal of Applied Polymer Science*. 825-836 s., 2008. ISSN 0021-8995.
- [14] Lee J., Lee K.J., Jang J.: *Polymer Testing*. 360-367 s., 2008. ISSN 0142-9418.
- [15] Li PY. Song GJ. Yin LL. Wang L., Ma GP: *Journal of Applied Polymer Science*. 2116-2121 s., 2008. ISSN 0021-8995.
- [16] Garea S.A., Iovu H., Bulearca A.: *Polymer Testing*. 100-113 s., 2008. ISSN 0142-9418.
- [17] Solar L., Nohales A., Munoz-Espi R., Lopez D., Gomez C.M.: *Journal od Polymer Science part b-polymer physics*. 1837-1844 s., 2008. ISSN 0887-6266.

[18] Khaled S.M., Sui R., Charpentier P.A., Rizkalla A.S.: *Langmuir*. 3988-3995 s., 2007. ISSN 0743-7463.

[19] Sung Tuze Kim, Hyoung Jin Choi, Soon Man Hong: *Colloid Polym Sci*. 593-598 s., 2007.

[20] Jun Uk Park, Sahan Cho, Kwang Soo Cho, Kyung Hyen Ahn, Seung Jong Lee, Seong Jae Lee: *Korea-Australia Rheology Journal*, 2005, vol.17, no.2, pp. 41-45.

[21] Cao, Guozhong: *Nanostructures and Nanomaterials – Synthesis, Properties and Applications*. 2004. 330-343 s. ISBN 978-1-86094-415-4.

[22] [online] Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/vys/JineMet.html>

[23] CIHLÁŘ, J., TRUNEC, M. Injection moulded hydroxyapatite ceramics. *Biomaterials*, 1996, vol.17, no.19, pp. 1905-1911.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
CeO ₂	oxid ceričitý
CNTs	Carbon nanotubes (uhlíkové nanotrubičky)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DSC	Differential scanning calorimetry (entalpická termická analýza)
EVA	ethyl vinyl acetát
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
LDPE	polyethylen o nízké hustotě
MA	methakrylová kyselina
MMT	montmorillonit
MWNTs	Multiwalled carbon nanotubes (multivláknité uhlíkové nanotrubičky)
OMMT	organofilní montmorillonit
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVA1	polyvinylalkohol
SEM	Scanning electron microscopy (skenování elektronová mikroskopie)
SPM	Scanning probe microscopy (skenovací sondová mikroskopie)
ST	styren
TEM	Transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)
TiO ₂	oxid titaničitý (titanová běloba)
XRD	X-ray Diffraction (rentgenová difrakce)
ZrO ₂	oxid zirkoničitý