



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Disertační práce

Polystyren/jíl nanokompozity

Polystyrene/clay nanocomposites

Autor: **Ing. Zuzana Dujková**

Studijní program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: 2808V006 Technologie makromolekulárních látek

Školitel: doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Oponenti: doc. Mgr. Barbora Lapčíková Ph.D.
prof. Ing. Eberhard Borsig, DrSc.
doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

Zlín, červenec 2014

ABSTRAKT

Plasty jsou v dnešní době velmi používanými materiály. Jejich spotřeba každý rok roste. Hlavním trendem je nyní vývoj materiálů s novými a lepšími užitnými vlastnostmi. Styrenové plasty patří mezi nejpoužívanější polymery a proto i jich se toto zlepšování vlastností týká. Jednou z možností modifikace vlastností plastů je použití plniv. Výzkum a vývoj se již delší dobu ubírá směrem k nanoplňivům, tedy plňivům s částicemi v rozměrech nanometrů. Středem zájmu jsou především vrstevnatá jílová nanoplňiva, která při dostatečné disperzi v polymerní matici mají výrazný vliv na vlastnosti materiálu a to při nízkém procentu plnění.

Předložená práce se zabývá právě vrstevnatými jílovými nanoplňivy v matici styrenových plastů, konkrétně polystyrenu a houževnatého polystyrenu. Pro některé části byly použity nejen upravené a neupravené komerčně dostupné jíly, ale pro porovnání také další plniva s rozdílným tvarem částic. Hodnocena byla disperze plniv v polymerní matici, mechanické a bariérové vlastnosti, ale také retardace hoření nebo fotodegradace.

Důležitými dosaženými výsledky jsou například potvrzení pozitivního vlivu kompatibilizátorů na disperzi jílových nanoplňiv nebo prokázání synergického efektu retardace hoření konvenčního retardéru hoření a jílového nanoplňiva. Jedním z výstupů dynamické mechanické analýzy bylo vyhodnocení vyšší teploty skelného přechodu plněných vzorků než čisté matrice. Výsledky také ukázaly, že vybraná plniva mají vliv na zmírnění dopadů fotodegradace.

Klíčová slova: Nanokompozit • Kompozit • Polystyren • Houževnatý polystyren • Jíl • Retardace hoření • Mechanické vlastnosti • Fotodegradace • Bariérové vlastnosti

ABSTRACT

Plastics are very commonly used materials nowadays. Their consumption is growing every year. The main trend is developing materials with new and better properties for usage. Styrene plastics are among the most commonly used polymers, therefore the improvement of the properties is concerned with them as well. One possibility for modification of plastics properties is the usage of fillers. Research and development have long been moving towards nanofillers, i.e. fillers with particle sizes in the nanometer range. The focus is on layered clay nanofillers, since if the sufficient dispersion in a polymer matrix is reached, they have a significant effect on the material properties even in a small loading.

The presented work deals with layered clay nanofillers in the matrix of styrene plastics, particularly polystyrene and high impact polystyrene. Unmodified and modified commercially available clays were used, but in some parts of the research for comparison purposes other fillers with a different shape of particles were additionally used. The dispersion of fillers in the polymer matrix was evaluated, along with mechanical and barrier properties, fire retardation or photodegradation.

The important results achieved are the confirmation of the positive effect of compatibilizers on the dispersion of clay nanofillers or the proving of a synergic effect on fire retardation of conventional fire retardant and the clay nanofiller. One of the results of the dynamic mechanical analysis was the evaluation of higher glass transition temperature of filled samples in comparison with the pure matrix. The results also showed that the chosen fillers can reduce the impact of photodegradation.

Keywords: Nanocomposite • Composite • Polystyrene • High impact polystyrene • Clay • Fire retardancy • Mechanical properties • Photodegradation • Barrier properties

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem, kteří mi přispěli pomocí, radou nebo nápadem, které mě dovedly až sem. V tomto kontextu je to především moje školitelka Dáša Měřínská.

Celé mé doktorské studium by však nebylo možné bez podpory mojí rodiny, které za to patří nejen velký dík, ale i ohromná vděčnost. Za povzbuzování k dokončení díky Vítkovi.

OBSAH

ÚVOD	9
1. POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITY	10
1.1. Kompozit/nanokompozit	10
1.2. Jílová plniva.....	10
1.3. Struktura jílových nanoplňiv	10
1.4. Struktura jílových nanokompozitů	12
1.5. Výhody použití jílových nanokompozitů	13
1.6. Modifikace jílových plňiv	13
1.7. Příprava polymerních nanokompozitů	14
1.8. Využití kompatibilizátorů pro zlepšení disperze nanokompozitů.....	15
1.9. Jíly a jiná nanoplňiva	15
2. STYRENOVÉ POLYMERY	17
2.1. Styren a jeho polymerace	17
2.2. Vlastnosti a použití styrenových polymerů	18
3. VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ S POLYSTYRENOVOU MATICÍ	20
4. CÍLE PRÁCE	23
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
5.1. Materiály.....	24
5.2. Metody přípravy	25
5.3. Metody hodnocení	26
6. HLAVNÍ VÝSLEDKY	31
6.1. Vliv výrobního zařízení na disperzi plňiv	31
6.2. Vliv kompatibilizátorů na disperzi	37
6.3. Fyzikálně-mechanické vlastnosti.....	42
6.4. Synergie retardace hoření	47
6.5. Plynopropustnost	50

6.6. Posouzení fotodegradace.....	54
6.7. Antibakteriální vlastnosti	63
7. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	66
ZÁVĚR	67
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	69
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	74
SEZNAM TABULEK.....	75
SEZNAM ROVNIC	76
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	77
PUBLIKACE AUTORA	78
CURRICULUM VITAE	80

ÚVOD

V historii bylo mnoho epoch nazýváno podle materiálů, které byly pro každou z nich charakteristické ve vztahu k člověku. Příkladem může být doba kamenná nebo bronzová. Století dvacáté a počátek jednadvacátého lze označit mnoha přídomky, avšak podobně jako lidé dřív užívali kamene či bronzu, dnes ještě větší měrou využíváme plasty, dnešní doba by se tedy dala označit za „plastovou“.

První vlaštkou mezi polymerními materiály bylo již v devatenáctém století umělé hedvábí – rajon. A jak se plasty postupně objevovaly, nahrazovaly v některých aplikacích do té doby jinak používané materiály, např. slonovinu při výrobě pianových kláves či biliárových koulí [1].

V dnešní době se plasty využívají v mnoha odvětvích a to od komoditních výrobků – jednorázového kelímku na kávu, až po konstrukční aplikace v automobilovém, leteckém nebo stavebním průmyslu. Pokud se rozhlédneme kolem nás, najdeme plasty prostě všude. Obecně jsou to materiály levné, lehké a snadno zpracovatelné. Za posledních 15 let se výroba plastů celosvětově zdvojnásobila [2].

V poslední době je hlavním trendem vývoj materiálů s novými a lepšími užitnými vlastnostmi, aplikace s nižší hmotností a vyšší pevností konstrukcí, náhrady kovů a zastaralých plastů [3].

Styrenové plasty, ať již standardní průhledný a křehký polystyren nebo jeho kopolymery, patří k nejužívanějším polymerům dnešní doby [4] s širokými možnostmi aplikace. Od již zmíněného kelímku na kávu nebo obalu na CD po zateplovací desky ve stavebnictví. Proto i jich se týká otázka zlepšování či upravování vlastností.

Jednou z možností, jak modifikovat vlastnosti plastů, jsou plniva a nanoplňiva. Již delší dobu jsou aktuálním tématem pro výzkum vrstevnatá jílová nanoplňiva. Velikost částic v nanometrech, velký specifický povrch a vrstevnatá struktura odlišuje tato plniva a kompozity je obsahující od klasických plniv a kompozitů s plnivem s velikostí částic v mikrometrech.

Podle výzkumů dochází přidáním jílu do polymerů k ovlivnění mechanických a bariérových vlastností nebo odolnosti proti hoření či degradaci teplem. Avšak míra posunu těchto vlastností závisí i na morfologii připravených nanokompozitů, tedy na disperzi jílu v polymerní matici.

Hlavním cílem této doktorské práce tedy je posouzení různých vlastností připravených polystyrenových kompozitů a nanokompozitů. Výzkum byl rozdělen do několika tematických okruhů od zhodnocení dosažené úrovně disperze, přes mechanické a bariérové vlastnosti až po hořlavost a fotodegradaci.

Některé části práce byly prováděny na základě požadavků průmyslu, ve spolupráci s firmou Synthos Kralupy a.s.

1. POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITY

1.1. Kompozit/nanokompozit

Kompozit je heterogenní směs dvou a více homogenních fází o odlišných fyzikálních vlastnostech, které dohromady dávají výslednému materiálu vlastnosti nové, jež nemá sama o sobě ani jedna z jeho součástí. V případě polymerních kompozitů je spojitá fáze polymerní matrice a nespojitá fáze plnivo [5,6]. Pojem nanokompozitu je rozšířen o podmínku, že plnivo musí mít částice o velikostech jednotek či desítek nanometrů – pak je označováno jako nanoplivo. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň i od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání [5,7,8].

Pojmy nanokompozit a nanoplivo jsou do jisté míry specifitější a nad nimi stojí obecnější pojmy kompozit a plnivo j. Použití nanopliva však nezaručuje materiál, který se dá označit jako nanokompozit, protože pokud není ve výsledném materiálu dosaženo určitého stupně disperze plniva a tím dosaženy podmínky o jeho velikosti částic v matrici, tento materiál pak stále spadá pouze pod pojem kompozitu.

1.2. Jílová plniva

Jíl je původem horninový materiál vznikající přeměnami přírodních vyvřelých a usazených minerálů nacházející se v litosféře [9]. Jíly používané jako plniva do plastů patří do třídy silikátů a podtřídy fylosilikátů. Tyto jsou charakteristické vrstevnatou strukturou [10-14].

Důvodem současného zájmu o jílové minerály jako plniva pro polymery je právě jejich vrstevnatá struktura, dále velký specifický povrch a schopnost přijímat do své krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo komplexní ionty [7,15]. Tloušťka jednotlivých vrstviček ve vrstevnaté struktuře jílu je kolem jednoho nanometru, z tohoto důvodu jsou jíly označovány jako nanopliva.

Aby však výsledný materiál mohl být označen za jílový nanokompozit je nutné dosáhnout dobré distribuce plniva v matrici, jinými slovy zajistit, aby se plnivo co nejlépe rozpadlo na vrstvičky a dosáhlo tak cíleného rozměru jednotek či desítek nanometrů tloušťky. Jen rovnoměrná distribuce a disperze plniva v matrici může zajistit požadované zlepšení vlastností, které jsou od polymer/jílového nanokompozitu očekávány.

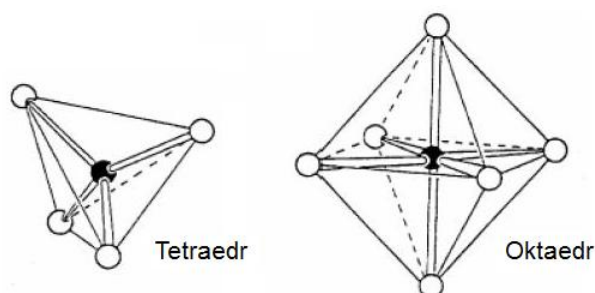
1.3. Struktura jílových nanopliv

Jílová plniva (fylosilikáty) mají krystalickou vrstevnatou strukturu [15,16], jejímiž základními strukturními jednotkami jsou tetraedr (čtyřstěn, v jehož

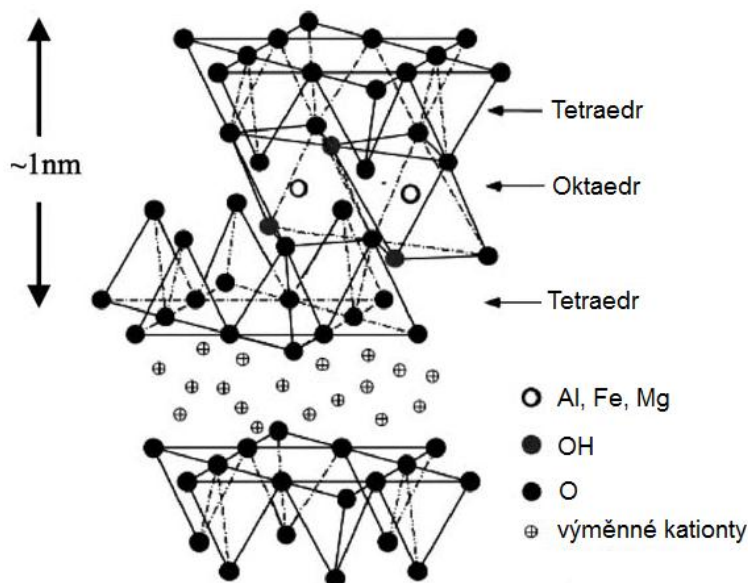
centru se nachází kationt, který je obklopen čtyřmi anionty) a oktaedr (osmistěn, jehož jádro tvoří kationt a anionty jsou umístěny jak v rovině kationtu, tak i nad a pod centrem), které tvoří šestiúhelníkové sítě (Obr. 1). Centrálním atomem tetraedru může být Si^{4+} , Al^{3+} nebo Fe^{3+} ; v oktaedru pak Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} nebo Mg^{2+} . Anionty jsou nejčastěji O^{2-} nebo OH^- .

Tetraedry a oktaedry se spojují buď v základní dvojvrstvi (jedna vrstvička tetraedrů SiO_4 a jedna vrstvička oktaedrů AlO_6 , tzv. skupina 1:1), nebo v základní trojvrstvi (jedna vrstvička oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ obklopená dvěma vrstvičkami tetraedrů SiO_4 , tzv. skupina 2:1, Obr. 2) [11-16].

V mezivrstvi neboli mezi jednotlivými vrstvami se pak nachází vázaná voda a výměnné kationty Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} . Jejich výměnou (např. za alkylammonium) může dojít k zvětšení mezivrstevní vzdálenosti a upravený jíl je pak vhodnější jako plnivo do plastů. Důvodem je přirozeně hydrofilní povaha jílu, která zpřičňuje pouze slabé interakce a tím i špatnou dispergaci a adhezi v nepolárních polymerech. Upraveným jílu se také říká organojíly a jejich výhodou je nižší povrchová energie a lepší směřitelnost s polymery, díky čemuž bývá dosaženo lepší disperze v polymerní matici [15,17].



Obrázek 1. Základními strukturální jednotky fylosilikátů: tetraedr a oktaedr [10].



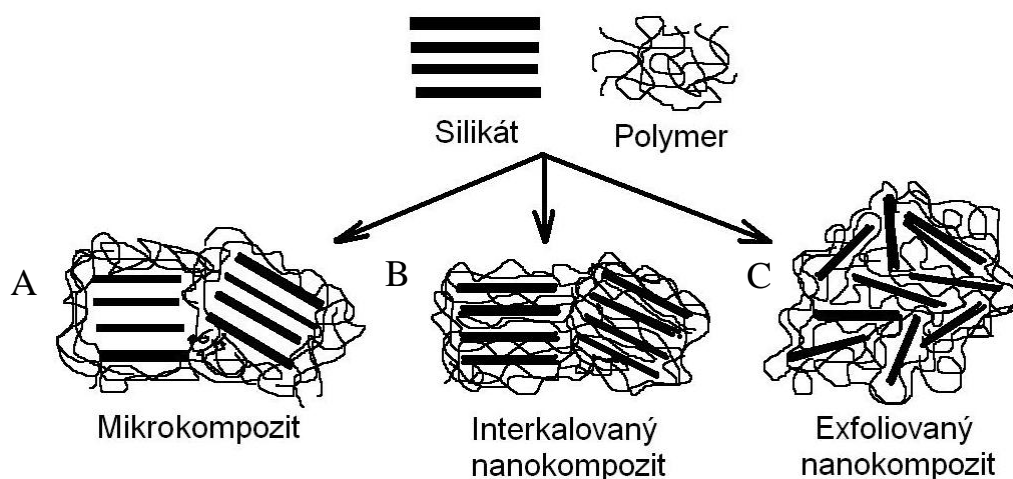
Obrázek 2. Struktura jílového plniva (fylosilikátu) skupiny 2:1 [15].

1.4. Struktura jílových nanokompozitů

Jak již bylo řečeno, aby mohl být materiál označován za nanokompozit, musí být alespoň jeden rozměr částic jeho plniva v nanometrech. V případě nanokompozitů s vrstevnatými jílovými plnivy, kdy každá vrstvička má odpovídající tloušťku, avšak spojené vrstvičky ji přesahují, se rozlišují tři základní struktury (Obr. 3) [7,17].

Pokud je ve výsledném materiálu zachována vrstevnatá struktura jílu, aniž by došlo k proniknutí polymerních řetězců do mezivrstev jílu, jedná se o separaci fází polymeru a jílového plniva a tento materiál nelze označit za nanokompozit, ale pouze za kompozit – mikrokompozit (Obr. 3A). Další dva případy disperze jílového plniva v materiálu již lze označit za nanokompozity. V části obrázku B jde o interkalaci jednoho či více natažených řetězců polymeru mezi jednotlivé vrstvičky plniva. Tato interkalovaná struktura je relativně uspořádaná s pravidelně se střídajícími vrstvami polymeru a plniva. Pokud interkalace dosáhne vysokého stupně, může dojít k exfoliaci jílu, případ C, kde je vrstevnaté plnivo zcela a rovnoměrně rozloženo v polymerní matrici v podobě jednotlivých vrstviček. Exfoliovaná struktura může mít charakter buď orientovaný – vrstvičky jílu jsou více či méně v jedné rovině, nebo neuspořádaný – kdy jsou dispergovány náhodně [8,15,17].

Podle současných výzkumů poskytuje právě poslední zmíněná – exfoliovaná struktura – nejlepší vlastnosti polymerním nanokompozitům, neboť stupeň disperze a distribuce plniva v polymerní matrici jsou rovnoměrné. Dosažení co nejlepší disperze vrstevnatého jílového plniva je tedy důležitým bodem při přípravě polymer/jílových nanokompozitů [7,15].



Obrázek 3. Struktura kompozitů s jílovým plnivem [9].

1.5. Výhody použití jílových nanokompozitů

V porovnání s vlastnostmi čistých polymerů nebo konvenčně plněnými polymerními materiály (mikrokompozity), vykazují nanokompozity vynikající vlastnosti, a to s výrazně nižším plněním. Hlavním důvodem je silnější interakce mezi polymerní maticí a jílovým plnivem ve srovnání s plnivem konvenčním [8,15].

Ke zlepšení dochází především u mechanických vlastností, jedná se o vyšší modul a pevnost. Při porovnání s polymery plněnými vlákny mají jílové nanokompozity vyšší tvrdost a houževnatost, neboť jejich zpevňovací schopnost působí ve dvou dimenzích. Díky struktuře mají tyto materiály zlepšené bariérové vlastnosti např. odolnost proti prostupu plynů a kapalin, bez toho, aby se musel připravit vícevrstevný polymerní produkt. Dochází také ke zvýšení odolnosti vůči vyšším teplotám a odolnosti vůči hoření, přídavek některých jílových nanoplňiv má dokonce za efekt samozhášivý charakter výsledných materiálů. Dalšími zlepšeními jsou například snížení rozpustnosti, zlepšení rozměrové stability nebo zvýšení UV stability. Výhodou použití jílových nanoplňiv místo klasických plňiv je také zachování transparentnosti průsvitných materiálů a to díky velmi malé velikosti částic (týká se exfoliované struktury), která minimalizuje rozptyl světla. Obecně vysoká cena jílových nanoplňiv je vyvážena velmi malým množstvím, ve kterém se používají, většinou maximálně do 5 %, na rozdíl od klasických plňiv, jejichž koncentrace bývá deset a více procent. Jíly mají velký specifický povrch, který je zpravidla klíčovým faktorem ovlivňujícím přípravu kvalitního kompozitu, proto není nutné je používat ve vyšším množství. To také znamená, že téměř neovlivňují výslednou hmotnost materiálu. [5,7,8,15,18-21]

1.6. Modifikace jílových plňiv

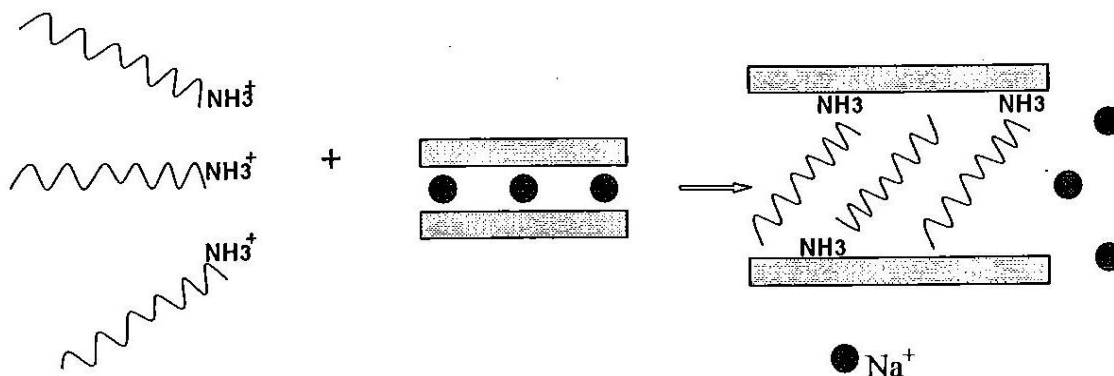
Cílem modifikace, tedy úpravy jílu, je obměna jejich struktury a změna fyzikálních a chemických vlastností tak, aby se lépe mísily s polymery a výsledkem bylo dosažení lepší struktury. Modifikace se tedy provádí ze tří důvodů – kvůli rozšíření mezivrstevního prostoru mezi vrstvičkami jílu, aby se zmenšila interakce mezi vrstvičkami a aby se zlepšila interakce mezi jílem a polymerní maticí [12].

Z hlediska interakcí mezi vrstvou jílu a modifikující látkou se obecně modifikace dělí na chemické a fyzikální.

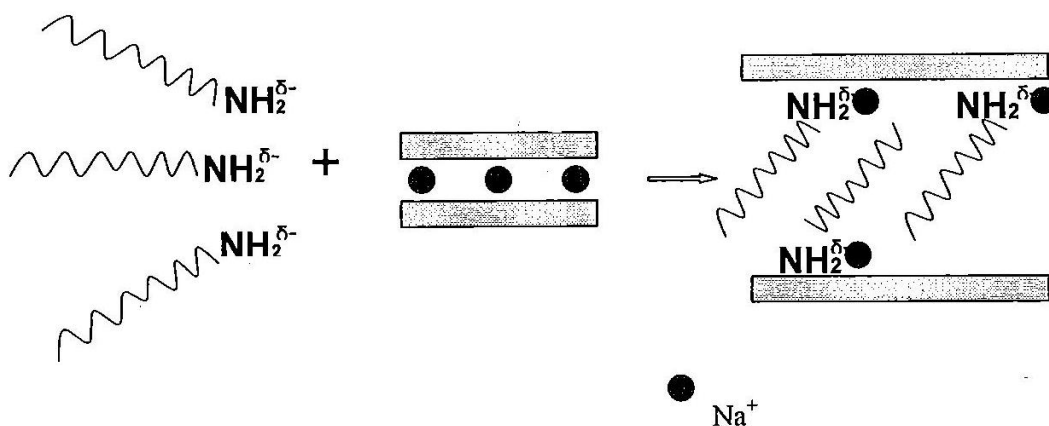
Jako chemická modifikace neboli roubování se označuje postup, kdy jsou na povrch vrstviček jílu navázány modifikující molekuly.

První z metod fyzikální modifikace je ion-výměnná metoda (Obr. 4), která je založena na výměně kationtů obsažených v mezivrství jílu za kationty modifikující látky. Metoda se provádí ve vodném prostředí (tzv. „za mokra“) a modifikovaný jíl po vysušení již neobsahuje v mezivrství původní kationty

[18,22,23]. Druhá metoda, ion-dipólová interkalace (Obr. 5), se naopak provádí „za sucha“ a modifikovaný jííl ve svém mezivrstvě stále obsahuje své původní kationty. Při této modifikaci dochází k interakci mezi nabitým iontem a molekulou, která obsahuje dipólový moment a parciální lokalizovaný negativní náboj. Výsledkem je vsunutí malých molekul mezi vrstvy plniva, které jsou pak doplněny nebo nahrazeny molekulami polymeru [23,24].



Obrázek 4. Schéma ion-výměnné metody modifikace [9].



Obrázek 5. Schéma ion-dipólové metody modifikace [9].

1.7. Příprava polymerních nanokompozitů

Polymerní nanokompozit s jílovým plnivem lze připravit několika způsoby. Výběr metody závisí na použitém polymeru, typu plniva a požadovaných vlastnostech. Cílem je vždy dosažení co nejlepšího stupně disperze nanoplňiva v polymerní matici.

Nejpoužívanější metodou je příprava z taveniny. V podstatě jde o přímé smíchání plniva s roztavenou polymerní maticí. Pokud jsou povrchy obou komponentů dostatečně kompatibilní, polymer vnikne do mezivrstvy jílu a vytvoří interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu [15,25]. Tato metoda je ze všech uvedených postupů nejvíce environmentálně přijatelná, neboť při ní není potřeba používat žádná rozpouštědla. Další velkou výhodou je možnost použití

pro jakýkoli polymer, od nepolárního polystyrenu, přes málo polární polyethyltereftalát až k velmi polárnímu polyamidu [15,18].

Dalšími možnostmi přípravy jsou polymerace „in situ“, příprava z roztoku nebo sol-gel proces [7,15,18,23,25,26].

1.8. Využití kompatibilizátorů pro zlepšení disperze nanokompozitů

Kompatibilizátory představují přísadu do plastů užívanou pro zlepšení zpracovatelnosti a dosažení lepších vlastností směsí tvořených dvěma nebo více vzájemně nemísitelnými nebo omezeně mísitelnými složkami.

Jak již bylo konstatováno, z důvodu hydrofilní povahy vrstevnatých jílových plniv bývá obtížné dosáhnout jejich dobré disperze v polymerní matici, která je povahy hydrofobní. Kompatibilizátory jsou schopné zlepšit vzájemnou adhezi polymeru a neupraveného nebo organicky modifikovaného jílu [27,28].

Použitím vhodného kompatibilizátoru lze dosáhnout snížení povrchového napětí a zvýšení adheze mezi fázemi a tím docílit ustálené a stejnorodé disperze plniva, která bude mít požadovanou morfologii a vlastnosti. To zabezpečí, že vzniklá struktura nebude zničena vysokým tlakem a namáháním během zpracování [29].

V současnosti nejčastěji používanými kompatibilizátory pro polymer/jílové nanokompozity jsou kopolymery malein anhydridu [30-32].

1.9. Jíly a jiná nanoplňiva

Nejpoužívanějším vrstevnatým jílovým plnivem je montmorillonit (MMT), jílový minerál vzniklý zformováním vulkanického prachu. Jeho naleziště jsou po celém světě, avšak ta nejvýznamnější se nacházejí ve Francii a USA. Chemický vzorec MMT je $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, v podstatě jde však o směs siliky (SiO_2) a oxidu hlinitého (Al_2O_3), tedy tetraedrů a oktaedrů jako dvou základních jednotek [33].

Pro využití jako nanoplňiv v polymerním průmyslu musí být MMT modifikován. Většinou jde o ion-výměnnou metodu, při které dojde k výměně mezivrstevných iontů a zvětšení mezivrstevného prostoru, vše s cílem zlepšit mísitelnost s polymery a zajistit lepší disperzi plniva ve výsledných materiálech. Komerčně dostupnými typy upraveného MMT jsou například Nanofil nebo Cloisite [11].

Dalším jílovým minerálem používaným jako nanoplňivo je Halloysite [34]. Přestože je stejně jako vrstevnaté jíly tvořen silikou a oxidem hlinitým (chemický vzorec je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), má na rozdíl od nich částice ve tvaru nanotrubiček. Naleziště jsou v Belgii, Německu a USA. Pro lepší kompatibilitu s polymery se dá také modifikovat [35].

Jednoduchou sloučeninou s velkou možností využití je tzv. silika s chemickým vzorcem SiO_2 . V přírodě se nachází ve čtyřech základních morfologiích a může mít různé barevné varianty. Pro využití jako plniva pro polymery je modifikována a vyráběna průmyslově pod obchodním názvem Aerosil [11].

2.STYRENOVÉ POLYMERY

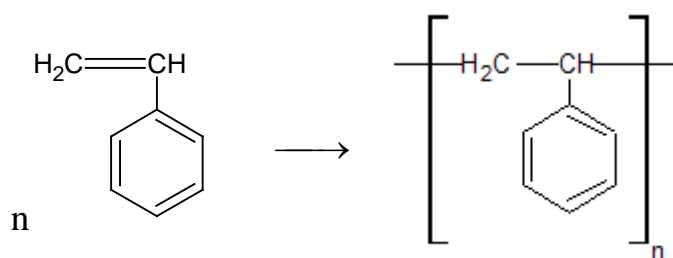
Kombinace nízké ceny a výborných užitných vlastností dělá z polystyrenu a houževnatého polystyrenu velmi využívané polymerní materiály, standardní polystyren patří mezi nejpoužívanějších polymery dneška. Do rodiny styrenových polymerů patří také kopolymery např. styren-butadien (SB) nebo akrylonitril-butadien-styren (ABS) [36,37].

Možnosti aplikací styrenových polymerů jsou široké. Od obalových materiálů přes zateplovací bloky pro stavebnictví až po náročnější aplikace.

2.1. Styren a jeho polymerace

Styren – monomer pro výrobu styrenových plastů – byl objeven v první polovině 19. století. Název je odvozen od stromu *Styrax* vyskytujícího se převážně v Asii, z jehož mízy byl původně získáván [38].

V roce 1831 byl poprvé popsán samotný polystyren, tehdy nazvaný styrenoxid. Nejvýznamnější díl práce na popsání jeho struktury a složení má práce Hermanna Staudingera, který jako první použil názvu polystyren a ve dvacátých letech 20. století popsal mechanismus polymerace styrenu a později i jeho strukturu (Obr. 6) [39].



Obrázek 6. Struktura styrenu a polystyrenu [40].

Dnes se styren průmyslově vyrábí dehydrogenací etylbenzenu, který se připravuje Friedel-Craftsovou reakcí z benzenu a etanu v přítomnosti chloridu hlinitého [40,41].

Čistý styren je bezbarvá olejovitá kapalina se sladkým zápachem. Patří mezi těkavé organické látky, je špatně rozpustný ve vodě, ale dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Podléhá procesu oxidace za vzniku peroxidů, které rovněž působí jako katalyzátor jeho polymerace. Styren se používá zejména jako rozpouštědlo a jako surovina k výrobě polystyrenu, kopolymerů styrenu a nenasycených polyesterů [38].

Polystyren je možno získat všemi druhy polymeračních reakcí – radikálovou (suspensní, emulzní, blokovou), iontovou i stereospecifickou. Největší význam pro výrobu homopolymeru má však polymerace radikálová, a to suspensní a emulzní [39,40].

K výrobě syndiotaktického nebo izotaktického semikrystalického PS, jehož význam v posledních letech roste, se používá komplexně koordinační polymerace s metalocénovými katalyzátory [42].

2.2. Vlastnosti a použití styrenových polymerů

Polystyren

Polystyren má řadu využitelných vlastností, což ho řadí mezi nejpoužívanější plasty, konkrétně na čtvrté místo v žebříčku roční produkce [4]. Je amorfní, čirý, bezbarvý, s vysokým leskem, odolný vůči vodě, alkoholům, olejům a zředěným anorganickým kyselinám. Jeho hustota je $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$, molární hmotnost v řádech stovek tisíc. Lze jej vytlačovat, vstříkovat i tvarovat [40,43].

Teplota skelného přechodu (T_g), nad kterou se uvolňuje pohyb segmentů řetězce a chování materiálu se mění ze sklovitého na kaučukový, je pro PS vysoká – okolo $100 \text{ }^\circ\text{C}$, což znamená, že je za pokojových podmínek velmi křehký. Teplota měknutí je však nižší, okolo $80 \text{ }^\circ\text{C}$, což je důvod, proč polystyren může být většinou používán jen pod hranicí $75 \text{ }^\circ\text{C}$ [44].

Průběh jeho mechanických vlastností je blízký Hookovu zákonu, závislost napětí na deformaci je téměř lineární. Dalo by se tedy říci, že všechny deformace až do přetržení jsou vratné. Dosahuje velmi malého prodloužení (2-3 %), ale poměrně vysokého modulu (až 3200 MPa), který je stejně jako teplota skelného přechodu závislý na molární hmotnosti [37,45].

Velkou nevýhodou PS je jeho vysoká hořlavost. Vzplane velmi lehce a poměrně dobře hoří za vzniku sazí. Jeho odolnost proti UV záření je malá a projevuje se žloutnutím [40,46].

Díky vysokému modulu lze PS řadit mezi konstrukční plasty, avšak míra jeho využití a využití pro výrobu široké škály předmětů denní spotřeby ho zařazuje také do skupiny komoditních plastů [40,43].

Velká většina PS je používána v obalovém průmyslu. Jedná se především o kelímky a krabičky na nápoje a jídlo nebo obaly na CD a DVD. [4,47].

Houževnatý polystyren

Pro náročnější aplikace, kde PS nedostačuje svou křehkostí a rázovou houževnatostí, je jednou z možností použití houževnatého polystyrenu.

HIPS je kopolymer styrenu s elastomerem, kterým je nejčastěji butadienový nebo styren-butadienový kaučuk. Využívanými metodami přípravy je kopolymerace (polymerací styrenu v přítomnosti kaučuku) nebo mísení kaučuku a polystyrenem v hnětiči. Vzniklý kopolymer má heterogenní strukturu s částicemi kaučuku $2 \text{ až } 3 \text{ } \mu\text{m}$, což zajišťuje jeho houževnatost i pod bodem mrazu. Jeho střední molekulová hmotnost je $200\,000 \text{ až } 250\,000$ [40,48].

Mechanické vlastnosti HIPS závisí na velikosti částic kaučukové složky a také na jejím obsahu. S rostoucím obsahem se snižuje pevnost, tvrdost a tuhost, naopak se zvyšuje tažnost, rázová a vrubová rázová houževnatost [49].

Stejně jako u PS je i u HIPS nevýhodou jeho vysoká hořlavost a nízká UV odolnost.

Využití HIPS je ve stavebním průmyslu, dále jsou z něj vyráběny skříně počítačových nebo televizních monitorů [50], vnitřky lednic nebo myček na nádobí [4,37,47].

Další styrenové plasty

Kromě standardního amorfního polystyrenu se vyrábí i syndiotaktický polystyren (sPS), který dosahuje krystalinity až 50 % a vykazuje polymorfní chování. Ve srovnání se standardním PS má vysokou teplotu tání a odolává teplotám až kolem 250 °C, zatímco hustota a křehkost zůstávají neměnné. Je velmi odolný rozpouštědlům a vodě i při vysokých teplotách a má výborné elektrické vlastnosti. Je vhodný i pro tenkostěnné předměty složitých tvarů využívaných v elektronice [42,48].

Velké využití má i lehčený polystyren vyráběný z tzv. zpěňovatelného polystyrenu (EPS). Má nízkou hustotu a nízký koeficient tepelné vodivosti, proto se používá na tepelné izolace ve stavebnictví, ale také v obalovém průmyslu pro přepravu jídel a nápojů (uchovává jejich teplotu) nebo pro ochranu před poškozením při přepravě křehkých předmětů [39,40].

Kromě HIPS jsou dalšími styrenovými kopolymery akrylonitril-styren-akrylát (ASA) s vyšší odolností proti UV záření a povětrnostním vlivům než PS a HIPS nebo styren-akrylonitril (SAN) s vyšší pevností a odolností proti rázům než PS. Mezi styrenové plasty patří také styren-butadien (SB), styren-butadien-styren (SBS) a akrylonitril-butadien-styren (ABS) [36,37,40].

3. VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ S POLYSTYRENOVOU MATRICÍ

Jak již bylo řečeno, polystyren a jeho kopolymery patří mezi nejpoužívanější polymerní materiály a proto je na poli vědeckého výzkumu mnoho skupin, které se snaží vylepšit jeho vlastnosti. A to i využitím vrstevnatých jílových plniv, neboť jak je uvedeno v Kapitole 1 – nanokompozity s polymerní matricí a vrstevnatými jílovými plnivy poskytují lepší vlastnosti ve srovnání s čistými nebo konvenčně plněnými polymerními materiály.

V případě styrenových plastů nejde jen o ovlivnění jejich mechanických vlastností, ale třeba o snížení jejich vysoké hořlavosti, zvýšení jejich nízké tepelné odolnosti nebo vzhledem k nejčastějšímu použití v obalovém průmyslu také o zlepšení bariérových vlastností apod. [51-57].

Mechanické vlastnosti

Pokud se jedná o první vlastnosti, které jsou brány v potaz při aplikaci jakéhokoli materiálu, jedná se jistě o ty mechanické, neboli fyzikální. Ani nanokompozity nejsou výjimkou. Jejich mechanické vlastnosti ovlivňují především vlastnosti základních komponent, tedy polymerní matrice a plniva. Velkou roli hraje prostorové uspořádání neboli disperze plniva v matrici a samozřejmě struktura a vlastnosti hraničních fází [5,15].

Jako příklady zlepšení mechanických vlastností styrenových plastů přídavkem jílových nanoplňiv lze uvést zvýšení pevnosti v tahu a modulu pružnosti pro polystyren s různými typy komerčně i laboratorně modifikovaných jílu [58-61] nebo zvýšení rázové, tahové a ohybové houževnatosti houževnatého polystyrenu a to až o 85 % [62,63].

Nelze obecně říci, že přídavek nanoplňiv zvýší mechanické vlastnosti styrenových plastů, záleží na druhu styrenového plastu a použitého nanoplňiva, popřípadě metodě přípravy. V některých případech dochází naopak k poklesu pevnosti a modulu a to v závislosti na procentu plnění jílem [60,61,64,65]. Zhoršení těchto mechanických vlastností však může vést ke zlepšení zpracovatelnosti materiálu [66].

Přestože mezi základní měřené vlastnosti materiálů patří i index toku taveniny, tvrdost či odrazová pružnost, v odborných člancích se jim příliš prostoru nevěnuje [67].

Retardace hoření

Vzhledem k vysoké hořlavosti styrenových plastů a zároveň žádané odolnosti hoření u většiny produktů z těchto polymerů, je důležitou otázkou snížení jejich hořlavosti. Samozřejmě existuje mnoho retardérů hoření vhodných pro styrenové plasty (např. trifenyl fosfát, hexabromcyklododekan nebo tetrabrombisfenol A), které lze použít [68-73]. Jsou hojně využívány, ale současný výzkum se soustředí na snížení hořlavosti styrenových plastů s využitím

jílových nanoplniv. Jeden z důvodů je, že jsou přátelštější variantou pro životní prostředí než klasické retardéry hoření. Relativně malá koncentrace jílového nanoplniva je dostačující k zajištění stejného nebo i lepšího retardačního efektu jako v případě konvenčního retardéru hoření [8].

Jílová nanoplniva v polymerní matrici zvyšují teplotu rozkladu materiálu a tvoří zuhelnatělou vrstvu na povrchu vystaveném ohni. Právě tato zuhelnatělá vrstva je nejdůležitějším mechanismem, kterým nanoplniva brání hoření. Zuhelnatění funguje jako izolační bariéra proti žáru a zabraňuje hořlavým plynným produktům vytvářejícím se během hoření polymerů šířit se do ohně a tak jej „živit“. Částice jílu v zuhelnatělé vrstvě udržují svou integritu a brání odkapávání polymerního materiálu při hoření, v některých případech vedou až k samozhášení [8,74].

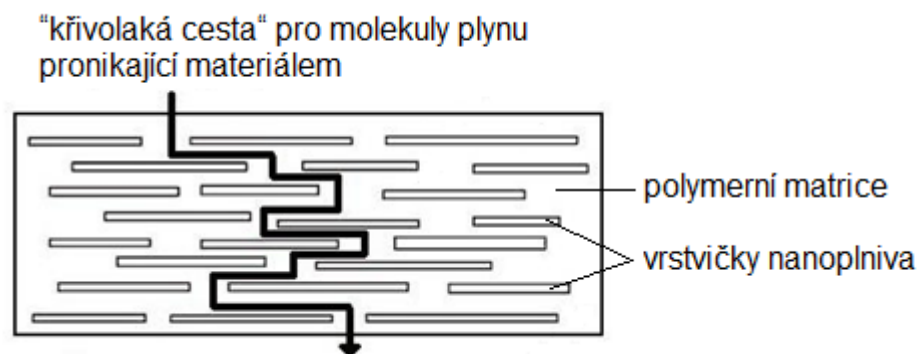
Samozřejmě i v tomto případě závisí míra schopnosti retardace hoření nanoplniv na jejich disperzi v polymerní matrici [8,58,59,64,67,75-77]. Současný výzkum ukazuje, že použitím nanoplniv v polystyrenu může jeho pík rychlosti uvolnění tepla, který je jedním z ukazatelů hořlavosti, klesnout o 50 až 75 % [7,78].

Nejnovější studie se snaží také postihnout vliv synergického efektu použití konvenčních retardérů hoření (např. hexabromcyklododekan, trifenyl fosfát, červený fosfor) a jílových nanoplniv [66,79,80] nebo dalších plniv (např. magnesium hydroxid) [81,82].

Bariérové vlastnosti

Značné využití styrenových plastů je v obalovém průmyslu. Charakteristickou vlastností plastových obalových materiálů je propustnost neboli permeace pro plyny a vodní páru, která závisí například na struktuře polymeru [83,84].

Výzkumy ukazují, že přidavek vrstevnatých jílových nanoplniv do polymerů dokáže snížit propustnost pro kyslík, helium, vodní páru, oxid uhličitý a etylacetátové výpary. Přítomnost obrovského množství částic v nanokompozitech vede ke snížení difuzního koeficientu, neboť vrstevnaté plnivo s dobrou disperzí v matrici vytvoří jakési „bludiště“ nebo „křivolakou cestu“ pro molekuly plynu pronikající materiálem (Obr. 7) [7,15].



Obrázek 7. Naznačení průniku molekul plynu skrz jílový nanokompozit.

Pro všechny plasty, stejně tak pro PS či HIPS platí, že čím je jíl lépe dispergován v polymerní matici – nejlépe exfoliován, tím lepší má materiál výsledné bariérové vlastnosti, tedy nižší propustnost pro plyny [7,85-91].

Zvládnutí přípravy obalových materiálů ze styrenových plastů s jíly se sníženou propustností pro plyny a vodní páru by mohlo vést k rozšíření aplikačních možností těchto polymerů.

Další vlastnosti

Kromě vlastností zmíněných a rozvedených výše se současný výzkum zabývá také zvýšením termální stability přidavkem jílových nanoplňiv. Metodami používanými k hodnocení jsou termogravimetrická analýza a kónická nebo také kuželová kalorimetrie. Většina dosažené výsledků udává zvýšení počáteční teploty termální degradace a tedy zvýšení termální odolnosti, liší se však v hodnocení vlivu struktury na toto zlepšení. Některé studie uvádí, že zvýšení odolnosti je závislé na stupni disperze, v jiných případech je stejných výsledků dosaženo i při nedokonalé disperzi nanoplňiv v polymerní matici [59,60,65,67].

Rozdílné výsledky lze nalézt při hodnocení vlivu jílu na teplotu skelného přechodu (T_g). Některé studie uvádí zvýšení T_g až o 10 °C [32], jiné snížení [56] hodnot ve srovnání s čistou maticí.

Literatuře také uvádí, že jílová plniva mohou zvýšit UV stabilitu polymerních materiálů [18], v případě styrenových plastů to však pravděpodobně neplatí. Výsledky ukazují, že přidavkem jílu dochází k zrychlení fotodegradace ve srovnání s čistou maticí [92] a některé články se zabývají UV stabilizací styrenových nanokompozitů [93]. Obecně se však dá říci, že tématu fotodegradace styrenových plastů s jílovými plnivami se výzkum příliš nevěnuje.

4. CÍLE PRÁCE

Cílem předložené práce je:

- Připravit směsi polymerních nanokompozitů (kompozitů) s matricemi standardního nebo houževnatého polystyrenu. Jako plniva použít modifikované i nemodifikované jíly (případně další plniva pro srovnání).
- Zhodnotit a porovnat vlastnosti připravených vzorků.

Posuzované vlastnosti:

- morfologie, disperze plniva v matrici (rentgenová difrakce, transmisní elektronová mikroskopie),
- mechanické (tahové zkoušky, dynamická mechanická analýza, tvrdost, odrazová pružnost),
- bariérové (propustnost pro plyny),
- hořlavost (limitní kyslíkové číslo, testy hořlavosti),
- fotodegradace – urychlené UV stárnutí (karbonylový index, index žlutosti, propustnost pro světlo),
- antibakteriální (mikrobiologické testy)
- a další (index toku taveniny).

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1. Materiály

Dva typy polystyrenových plastů byly vybrány jako polymerní matrice pro přípravu vzorků. A to standardní polystyren KRASTEN 174 a houževnatý polystyren KRASTEN 552M oba od firmy Synthos Kralupy a.s. Některé jejich vlastnosti udávané v materiálových listech výrobcem jsou uvedeny v Tab. 1.

Tabulka 1. Vlastnosti použitého PS a HIPS [94,95].

Vlastnost	Jednotka	PS (KRASTEN 174)	HIPS (KRASTEN 552M)
Index toku taveniny	g/10 min.	7 - 8 (6 - 9)*	9 - 10 (8 - 11)*
Rázová houževnatost	kJ/m ²	14	120
Vrubová ráz. houževnatost	kJ/m ²	-	nezlomen
Tahový modul	MPa	3200	2100
Napětí v tahu při přetržení	MPa	50	22
Prodloužení při přetržení	%	2	40
Teplota měknutí dle Vicata	°C	101	88
Hořlavost	třída	HB	HB

* specifikační rozmezí

Jako plniva byla použita široká paleta nanoplňiv, doplněná mikroplnivem pro srovnání vlastností. Tím byl mikromletý vápenec OMYA EXH 1sp s velikostí částic 1,5 μm od Calplex. Vrstevnatými nanoplňivy byl nemodifikovaný jíln Cloisite Na⁺ od Southern Clay Chemistry a modifikované jíly Nanofil 5 (N5), Nanofil 9 (N9) a Nanofil SE3010 (N SE3010) od Südchemie. Jejich modifikační činidla a mezivrstevný rozestup udávaný výrobcem je v Tab. 2. Dalšími typy nanoplňiv byly jílové nanotrubičky Halloysite dodané firmou Aldrich a modifikovaná nanosilika Aerosil R812 od Degussa.

Pro část o vlivu kompatibilizátorů na disperzi vrstevnatých jílových plniv v polymerní matrice byly použity kompatibilizátory na bázi kopolymeru styren-malein anhydridu. Jmenovitě SMA 1000P s poměrem styrenu a malein anhydridu 1:1 a SMA 3000P s poměrem styrenu a malein anhydridu 3:1, oba od Sartomer Company Inc.

Tabulka 2. Modifikace plniv a jejich mezivrstevné vzdálenosti [96].

Plnivo	Modifikační činidlo	Mezivrstevná vzdálenost [nm]
Nanofil 5	dimetyl-distearyl-ammonium-chlorid	2,8
Nanofil 9	dimetyl-benzyl-stearyl-ammonium-chlorid	1,89
Nanofil SE3010	dimetyl-benzyl-stearyl-ammonium-chlorid	výrobce neudává
Cloisite Na ⁺	(bez modifikace)	1,25

Konvenčními retardéry hoření použitými pro část o synergickém efektu retardace hoření byly retardéry na bázi bromu tetrabromobisfenol A (TBBP-A) a hexabromocyklohexan (HBCD). Dále retardér hoření na bázi fosforu trifenyl fosfát (TTP) a další látky – melamin, magnesium karbonát hydroxid hydrát (MCH) dodané firmou Aldrich. Také byly použity magnesium hydroxid Duhor C-043/S (Mg(OH)₂) od Duslo Šala a práškový siloxan Dow Corning® 4-7081 od Dow Corning.

Pro část o antibakteriálních vlastnostech byly pro porovnání použity různé druhy částic stříbra. Stříbro ve formě prášku s velikostí částic do 100 nm, acetat stříbra a fosfát stříbra, vše od Aldrich. Pro srovnání byl použit komerční produkt Irguard B5000 od firmy BASF.

Poznámka:

Všechny uváděné koncentrace plniv a přísad jsou v hmotnostních procentech.

Jelikož ne všechna použitá plniva jsou nanoplňiva a ne všechny připravené materiály jsou nanokompozity, s dostatečným stupněm disperze plniva v matrici, jsou v některých případech plniva a vzorky označovány jako (nano)plniva respektive (nano)kompozity. Tyto pojmy zahrnují jak fakt použití široké škály plniv, tak možnost, že nanoplňiva nemají v připravených materiálech dostatečný stupeň disperze.

5.2. Metody přípravy

Dvoušnekový vytlačovací stroj

Prvním zařízením použitým pro přípravu materiálů byl laboratorní dvoušnekový extrudér Berstдорff ZE25 s šesti topnými zónami a poměrem L/D šneku 38. Teplota byla nastavena na 170 °C, rychlost 100 ot./min a odvdzušnění pod tlakem 95 kPa. Polymer s plnivem byl vždy nejdříve předmíchán v laboratorní míchačce KLAD po dobu 15 minut.

Hnětič

Materiály byly také připraveny v komůrce laboratorního hnětiče Brabender Plasti-Corder. Hnětení probíhalo po dobu 10 minut při otáčkách 30 min^{-1} a teplotě 180 °C pro PS a 200 °C pro HIPS.

Vstřikování

Vstřikováním byla vyrobena zkušební tělesa pro tahové zkoušky a DMA. Příprava zkušebních těles vstřikováním proběhla dle normy ISO 294–1 na vstřikovacím lisu BATTENFELD 500 CD+ za těchto podmínek: teplota taveniny – 220 °C s tolerancí $\pm 3 \text{ °C}$, teplota formy – 45 °C s tolerancí $\pm 3 \text{ °C}$ a vstřikovací rychlost v kritickém průřezu tělíska – $200 \text{ mm/s} \pm 100 \text{ mm/s}$.

Lisování

Destičky, ze kterých byly dále připraveny vzorky pro jednotlivé zkoušky, byly připraveny lisováním při teplotě 190 °C pro PS a 210 °C pro HIPS, po dobu 3 minut pro oba materiály. Chlazení proběhlo v hydraulickém lisu při laboratorní teplotě.

Stárnutí

Umělé stárnutí vzorků bylo provedeno v přístroji Xenotest Alpha+ od firmy Atlas, s xenonovým zdrojem záření. Intenzita ozáření byla nastavena na 125 W.m^{-2} , teplota černého standardu 50 °C a teplota v komoře 35 °C .

Celkový čas vystavení ozáření byl 560 hodin, což odpovídá asi 11 měsícům nepřetržitého osvětlení sluncem. Pokud by se pak vzalo v potaz střídání denních dob, odpovídalo by to zhruba dvojnásobku, tedy 22 měsícům vystavení slunci v reálných podmínkách. K těmto přepočtům byl použit předpoklad, že použitá xenonová lampa má 14 krát vyšší intenzitu osvětlení než sluneční světlo. Vzorky byly testovány průběžně, vždy po 70 hodinách.

5.3. Metody hodnocení

Rentgenová difrakce (XDR)

XRD je nedestruktivní metoda používaná k charakteristice chemického složení a struktury materiálů. V případě nanokompozitů jde nejčastěji o metodu rozptylu rentgenového záření v nízkých úhlech (tzv. metoda SAXS), typický rozsah je do úhlu $10 \text{ °}2\theta$. V tomto rozsahu se u vrstevnatých jílových nanoplňiv a materiálů je obsahujících vyskytují píky, které charakterizují jejich strukturu – pravidelnost uložení vrstev a mezivrstevnou vzdálenost. Tu lze vypočítat dle Braggova zákona – vztahu vyjadřujícího difrakci rentgenových paprsků na pravidelných strukturních rovinách vzdálených navzájem o určitou délku, tedy vrstvách jílového nanoplňiva [97-99].

Spektra rentgenové difrakce byla pořízena na přístroji PANalytical X'Pert PRO – difraktometru se zdrojem $\text{CuK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 0,1540$ nm a výkonu 1,2 kW. Spektra pro práškové vzorky (čistá plniva) byla měřena jinou technikou než ostatní vzorky z důvodu jiné konzistence.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM je specifická optická metoda umožňující pozorování velmi tenkých preparátů při vysokém rozlišení a zvětšení. Obraz vzniká, když proud elektronů prochází vzorkem do detektoru.

Preparáty byly nařezány ze vzorků materiálu o teplotě -70 °C na mikrotomu Leica cryo-ultramicroton o teplotě nože -45 °C. Snímky pak byly pořízeny na transmisním elektronovém mikroskopu JEM 200CX.

Mechanické vlastnosti – tahová zkouška

Mechanické vlastnosti jsou první, které jsou brány v potaz pro konstrukční aplikace materiálů. Tahová zkouška patří mezi nejstarší zkoušky k hodnocení pevnosti materiálu. Dochází při ní k deformaci jednosměrným tahem silou, která působí na zkušební těleso do doby, než nastane destrukce materiálu – přetržení. Nejčastěji porovnávanými parametry jsou pevnost v tahu neboli tahové napětí, protažení při přetržení (tzv. tažnost) a modul.

Tahové zkoušky byly prováděny podle normy ISO 527-2/1A/X na univerzálním trhacím stroji Zwick 145665. Počáteční vzdálenost čelistí byla 100 mm a rychlost posuvu 5 mm/min. Vzorky byly připraveny vstříkáním.

Dynamická mechanická analýza – DMA

Tato metoda určuje pomocí dynamických modulů mechanické vlastnosti polymerních materiálů. Princip DMA je v pozorování odezvy materiálu na vybuzené kmity definovanou silou za různých podmínek. Touto metodou lze stanovit závislosti elastického a mechanického tlumení na teplotě, z naměřených spekter můžeme určit teplotu skelného přechodu (T_g), krystalinitu, síťování, apod. [100].

Vzorky pro tuto analýzu byly připraveny vstříkáním, testování probíhalo na přístroji DX04T od firmy RMI při vzdušné atmosféře. Teplotní rozsah měření byl $20 - 120$ °C, rychlost teplotní změny 2 °C/min, frekvence 1 Hz s použitím amplitudy síly 10 N.

Plynopropustnost

Plynopropustnost je vlastnost důležitá pro aplikace polymerů v obalovém průmyslu, její měření probíhá dle normy ČSN 64 0115. Vzorek kruhového tvaru je hermeticky uzavřen mezi dvěma komorami měřicího zařízení. Jedna komora obsahuje plyn, který bude použit pro stanovení propustnosti a druhá komora o známém objemu je evakuována. Množství plynu, které projde skrze vzorek z jedné komory do druhé je stanovováno jako časová závislost z naměřeného

vzrůstu tlaku v komoře původně evakuované. Pro výpočet rychlosti propustnosti se používá lineární oblast této časové závislosti. Rychlost prostupu plynu je mírou bariérových vlastností materiálu a je ovlivněna tloušťkou materiálu a koncentrací prostupujícího plynu. Proto byl zaveden permeační koeficient (Pe), který kompenzuje jejich vliv a umožňuje srovnání různých materiálů mezi sebou [101].

Měření propustnosti pro dusík, vzduch a oxid uhličitý byly provedeny dle zmíněné normy, při teplotě 35°C během 1 hodiny, tlak v komoře s plynem byl 2 bary.

Tvrlost – Shore D

Princip této metody spočívá ve vtlačování zkušebního tupého hrotu do tělesa za předem daných podmínek. Vyhodnocuje se odpor proti vtlačení, který je dán hloubkou vniknutí hrotu do tělesa při konstantní síle vtlačování. Tvrlost materiálu závisí na viskoelastických vlastnostech materiálu, modulu pružnosti, na druhu a koncentraci plniv [102].

Tvrlost byla měřena dle normy ČSN EN ISO 868 na tvrdoměru od firmy BAREISS Shore D s digitálním výstupem HHP-2001, se zatížením 37,5 N, hodnoty byly odečítány po 1 vteřině.

Odrazová pružnost

Schopnost materiálu absorbovat mechanickou energii při rázové deformaci je označována jako odrazová pružnost. Stanovuje se jako poměr mezi energií vrácenou a energií dodanou rázem a je vyjádřena v %. Hodnota odrazové energie závisí na teplotě a tloušťce zkoušeného vzorku a na rychlosti dopadu zkušebního kyvadla [103,104].

Měření bylo provedeno podle normy ČSN 62 1480 a to na přístroji Schob.

Index toku taveniny (ITT)

Index toku taveniny je definována jako množství taveniny polymeru, které proteče za časovou jednotku otvorem plastometru při dané teplotě a tlaku a geometrii otvoru, které jsou dány normou. Jako jednotka se používají gramy za 10 minut (g/10 min.).

Pro měření byla použita norma ČSN EN ISO 1133, teplota 200 °C, zatížení 5 kg a kapilární vytlačovací plastometr MeltflickerMT.

Hořlavost - laboratorní testy

Tyto testy, které měly podat prvotní obraz o retardačních vlastnostech připravených materiálů, byly provedeny v digestoři za pomoci plamene o výšce 6 cm, přičemž vzorky byly do plamene umístěny vždy na 5 sekund. Rozměry tělísek byly 100x10x1 mm Sledováno bylo snížení hmotnosti, čas hoření a odkapávání.

Limitní kyslíkové číslo (LOI)

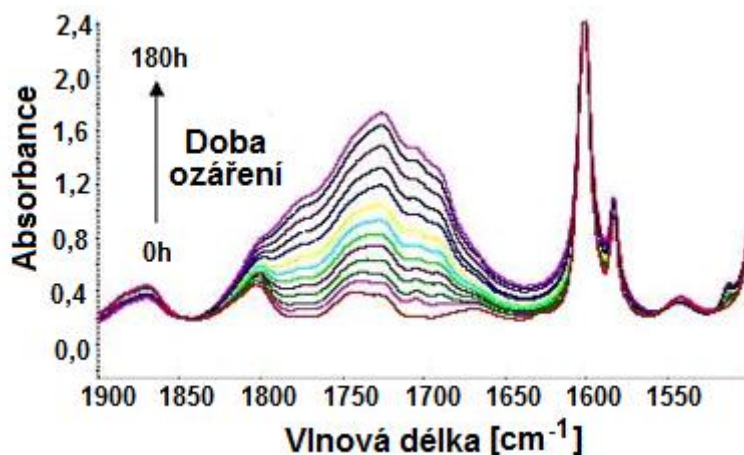
Lepší posouzení hořlavosti podalo změření LOI, které proběhlo podle normy ČSN ISO 4589-2 s použitím měřicího zařízení Ceast. Plamen byl vždy zapálen seshora (metoda A).

Furierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR)

FTIR je experimentální spektroskopická technika založená na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem zkoumaného materiálu. Při tomto průchodu dojde k excitaci molekul k vyšším vibračním stavům. Výsledkem je infračervené spektrum, které je funkční závislostí energie (vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance) na vlnové délce dopadajícího záření, a podává obraz o molekulární struktuře materiálu.

Každá molekulová skupina absorbuje záření jiné vlnové délky, a proto lze na naměřených spektrech tyto skupiny identifikovat. Dané skupiny se na spektrech projevují píkem v oblastech určitých vlnových délek.

Karbonylové skupiny jsou společnými charakteristickými skupinami pro PS i HIPS. Odpovídající pík se nachází v oblasti vlnové délky okolo 1725 cm^{-1} v případě PS (Obr. 8) a $1717\text{ (}1725\text{)}\text{ cm}^{-1}$ u HIPS [105].



Obrázek 8. FTIR spektrum polystyrenu s píkem v oblasti karbonylových skupin rostoucím během fotodegradace [106].

Pro hodnocení fotodegradace (urychleného UV stárnutí) byla použita veličina karbonylový poměr (KP) [107], vypočtený z poměru absorbance zmíněného píku během stárnutí (A) a před stárnutím (A_0):

$$KP = \frac{A}{A_0} \quad (1)$$

Použitá FTIR spektra byla naměřena na spektrofotometru AVATAR 320 od firmy Nicolet metodou ATR (technika zeslabené totální reflektance).

Kolorimetrie – index žlutosti (YI) a prostupnost pro světlo (LT)

Pro měření barevnosti vzorků v k tomu určených spektrofotometrech je používáno denní světlo ve formě paprsku. Po průchodu tohoto paprsku vzorkem nebo jeho odrazu od povrchu vzorku jsou ze změřených vlnových délek tyto přístroje schopné stanovit trichromatické souřadnice barevnosti, propustnost pro světlo nebo jiné parametry.

Spektrofotometrem byl UltraScan PRO od HunterLab, vybranými veličinami k hodnocení fotodegradace pak index žlutosti (YI) podle normy ASTM E313 a propustnost pro světlo (LT). Pro lepší srovnání výsledků byly pro grafy použity hodnoty procentuální změny těchto veličin (ΔYI , ΔLT) vypočtené z hodnot před (YI_0 , LT_0) a po (YI , LT) fotodegradaci:

$$\Delta YI = \left(\frac{YI}{YI_0} * 100 \right) - 100; \quad \Delta LT = \left(\frac{LT}{LT_0} * 100 \right) - 100 \quad (2,3)$$

Mikrobiologické testy

Pro mikrobiologické testy byly nejdříve připraveny živné půdy pro vybrané typy bakterií, kterými byly *Staphylococcus aureus* CCM 3953 a *Escherichia coli* CCM3954, obě z České sbírka mikroorganismů Brno CCM.

Agarovým médiem tedy živnou půdou byl Muller-Hinton agar, ve složení: 17,5 g pepton; 4,0 g hovězí extrakt; 1,5 g škrob; 15,0 g agar na 1000 ml vody.

Navážky živných půd byly suspendovány v destilované vodě a sterilizovány při teplotě 121 °C po dobu 20 minut. Po ochlazení na 50°C byly agarové živné půdy rozlity do Petriho misek a ponechány ztuhnout. Poté byly zaočkovány 100 μ l suspenze mikroorganismů ve sterilním fyziologickém roztoku (NaCl 8,5 g/l), tak že inokulum bylo rozetřeno sterilní skleněnou tyčinkou po celé ploše Petriho misky. Na zaočkované půdy byly do Petriho misek vloženy destičky příslušných vzorků ve tvaru čtverečku o hraně 1,5 cm, opláchnuté destilovanou vodou. Po pěti hodinách v inkubátoru byly vzorky vyjmuty a Petriho misky nyní již bez vzorků byly vráceny do inkubátoru. Po době 19 hodin se sledoval růst bakterií na ploše otisku vzorku.

Očkování půd probíhalo v aseptickém boxu Telstar II-A, růst bakterií v inkubátoru BIOLOGICAL THERMOSTAT BT-120 při teplotě 36°C.

6. HLAVNÍ VÝSLEDKY

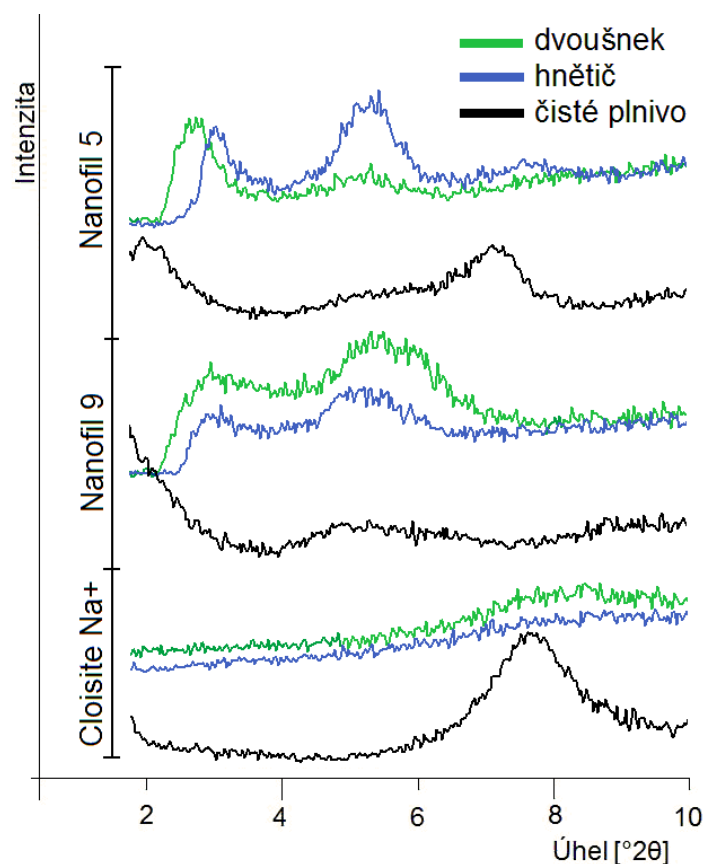
6.1. Vliv výrobního zařízení na disperzi plniv

V jedné z předchozích kapitol je konstatováno, že i metoda přípravy má vliv na disperzi plniva v polymerní matrici. Všechny vzorky použité v disertační práci jsou připraveny metodou z taveniny, tedy přímým smícháním plniv s roztavenou matricí. Tato metoda je v podstatě nejpoužívanější a pro použití v průmyslu nejjednodušší a nejvhodnější. Pokud by tedy šlo o průmyslové využití výsledků, bylo by s takto připravenými materiály nejsnazší.

Nejen metoda přípravy, ale i druh výrobního zařízení mohou mít na výslednou disperzi nanoplнів v polymerní matrici vliv. Motivací této části výzkumu tedy bylo porovnání vlivu použití dvou výrobních zařízení a to konkrétně dvoušneku a hnětiče (parametry přípravy viz Kapitola 5.2). Předpokladem bylo, že v hnětiči by mohlo docházet k vyššímu tření. Roli by také mohla hrát doba působení sil na plnivo, která je v hnětiči delší než zdržná doba plniva při průchodu dvoušnekem, a to zhruba dvojnásobně.

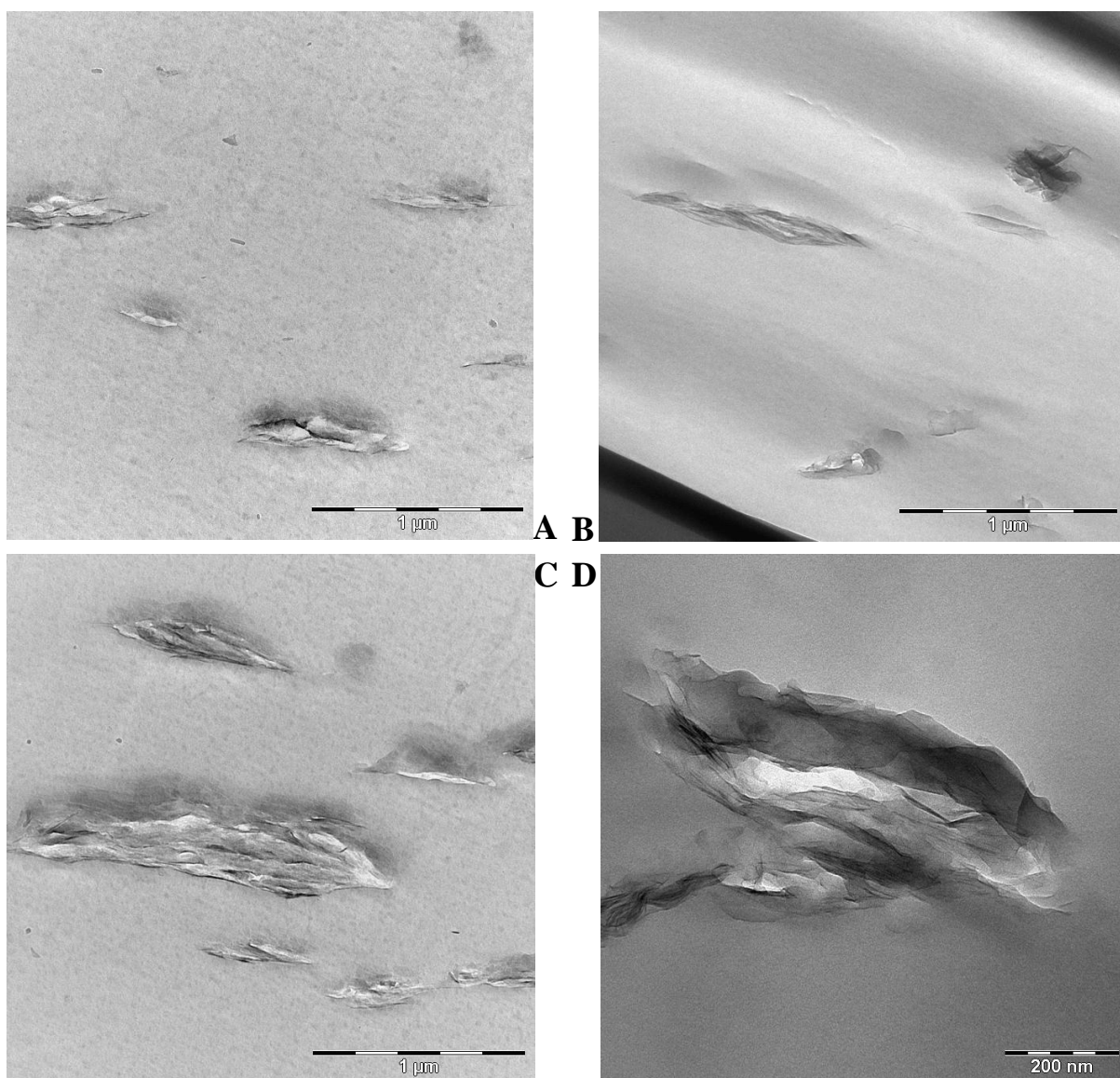
Jako materiály k porovnání byly vzaty (nano)kompozity PS s jílovými nanoplņivy Cloisite Na⁺, Nanofil 5 a Nanofil 9 a dalšími plņivy Aerosil, Halloosite a mikromletý vápenec, a to v plnění 3 %.

Pro vzorky s jílovými nanoplņivy bylo první metodou posouzení XRD (Obr. 9), pro všechny vzorky pak byly pořízeny TEM snímky.



Obrázek 9. Rentgenová spektra pro porovnání dvou výrobních zařízení.

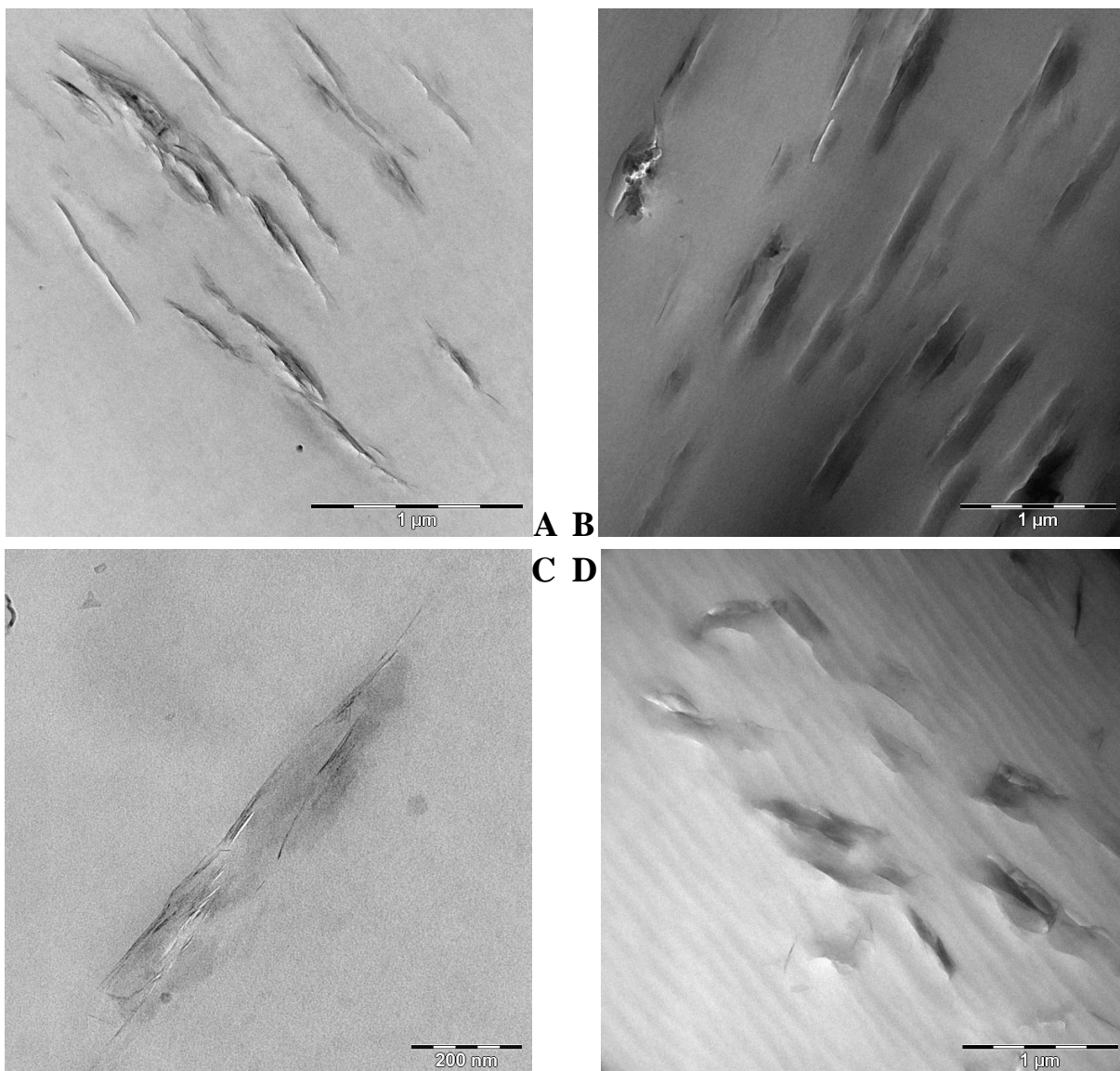
V případě jednoho z upravených jíků Nanofilu 9, lze u XRD spektra vzorku připraveném v hnětiči vidět mírně nižší intenzitu charakteristických píků ve srovnání se vzorkem z dvoušneku. To by mohlo naznačovat, že hnětič je pro kombinaci matrice PS a tohoto nanoplňiva vhodnější, neboť má pravděpodobně lepší vliv na interkalaci. Snímky TEM (Obr. 10) však neukazují dobrou disperzi v případě ani jednoho z použitých zařízení, neboť jsou vidět pouze izolované částice plniva v podobě seskupených vrstviček jílu, které zřejmě nejsou dostatečně interkalovány polymerem. Tloušťka těchto shluků je až 300 nm.



Obrázek 10. TEM snímky PS s 3 % Nanofil 9 připravené ve dvoušneku (A, C) a v hnětiči (B, D).

Naopak poměrně dobrým příkladem interkalovaného nanoplňiva je vzorek s modifikovaným jílem Nanofil 5 (Obr. 11). Na snímcích je jasně viditelný rozpad částic nanoplňiva a to částečně až na jednotlivé vrstvičky. Lze sice vidět i přetrvávající ne zcela rozpadlou vrstevnatou strukturu, mezivrstevný rozestup

je však větší a tloušťka těchto shluků je mnohem menší než v případě vzorku s Nanofilem 9. Nanofil 5 je tedy pravděpodobně vhodnějším jílovým plnivem pro polystyren. Rozdíl mezi výrobními zařízeními v případě tohoto nanoplniva není jasně patrný, přestože jej naznačují XRD spektra. V případě přípravy ve dvoušneku má materiál první charakteristický pík lehce posunutý k nižším úhlům, což by mohlo naznačovat mírně vyšší mezivrstevnou vzdálenost než při přípravě v hnětiči.

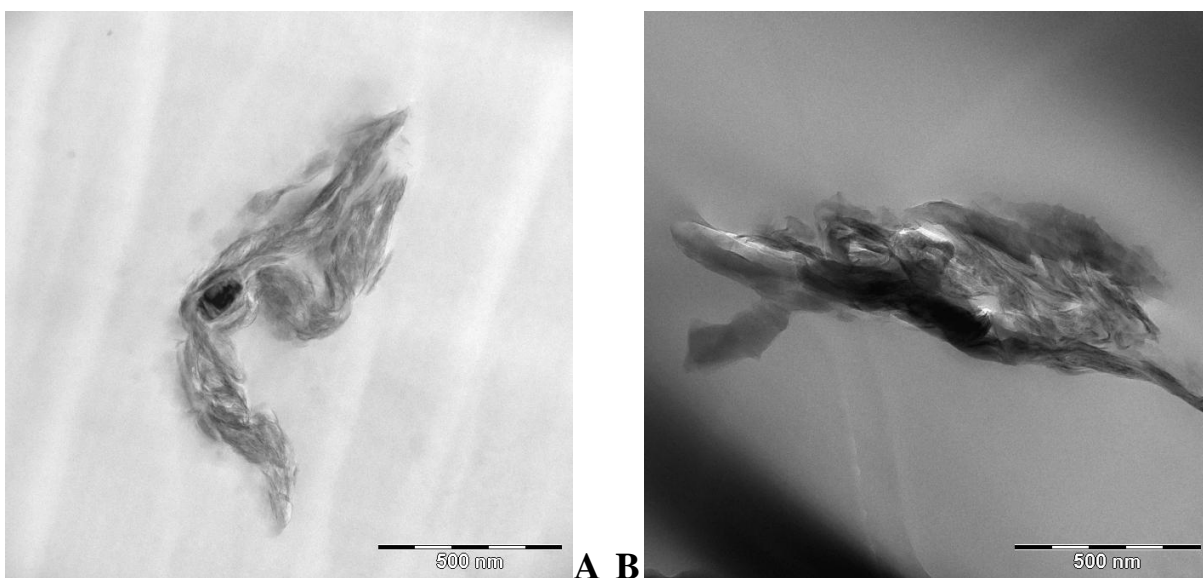


Obrázek 11. TEM snímky PS s 3 % Nanofil 5 připravené ve dvoušneku (A, C) a v hnětiči (B, D).

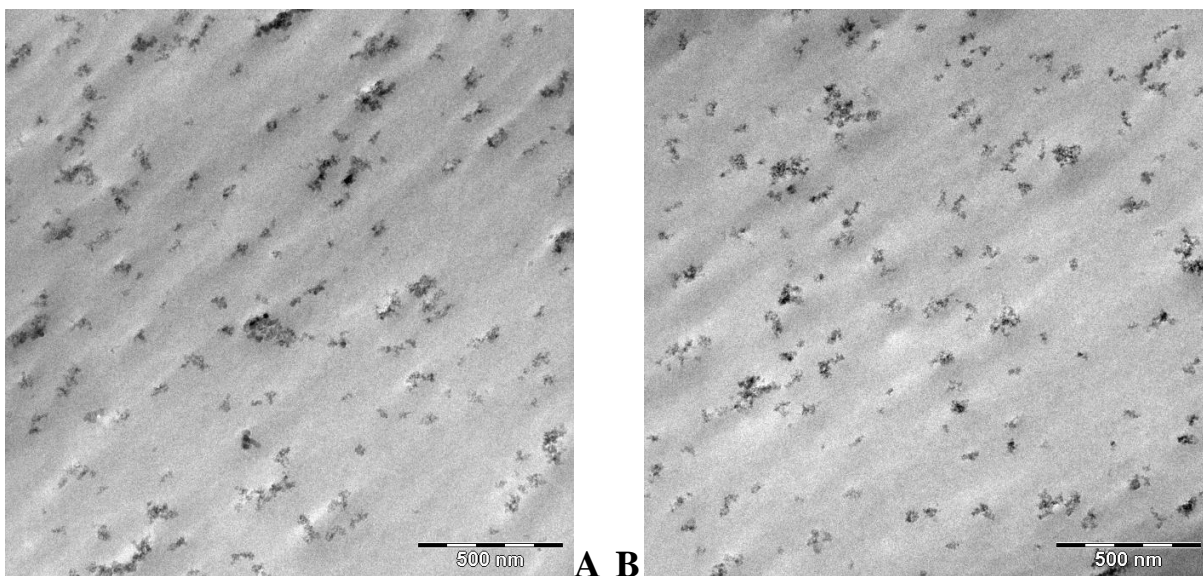
Spektra materiálů s neupraveným jílem Cloisite Na⁺ jsou v případě obou výrobních zařízení velmi podobná, rozdíl ve vlivu na disperzi je v případě těchto dvou zvolených míchacích zařízení tedy zanedbatelný. Pík charakterizující strukturu jílu a jílových materiálů sice na spektrech plněných vzorků vymizel, což by mělo znamenat, že materiál má exfoliovanou strukturu, na snímcích

TEM (Obr. 12) však není patrný rozpad agregátů plniva ani vnik polymerních řetězců mezi vrstvičky jílu nebo oddálení jílových vrstev. Vysvětlením absence píku ve vzorcích kompozitů tedy bude spíše překrytí tohoto píku spektrem matrice. Tento neupravený jíl je tedy při přípravě na obou výrobních zařízeních nedostatečně rozdispergován v polymerní matrici a zůstává ve formě agregátů, které byly při bližším pohledu na vzorcích viditelné i pouhým okem. Vzorky proto nelze označit jako nanokompozity, jedná se spíše o mikrokompozity.

Na disperzi siliky Aerosil, která má částice ve velikosti nanometrů, nemá metoda výroby vliv. Na obou snímcích TEM (Obr. 13) je rovnoměrná disperze nanoplňiva v PS matrici a největší shluky částic dosahují maximálně 50 nm.



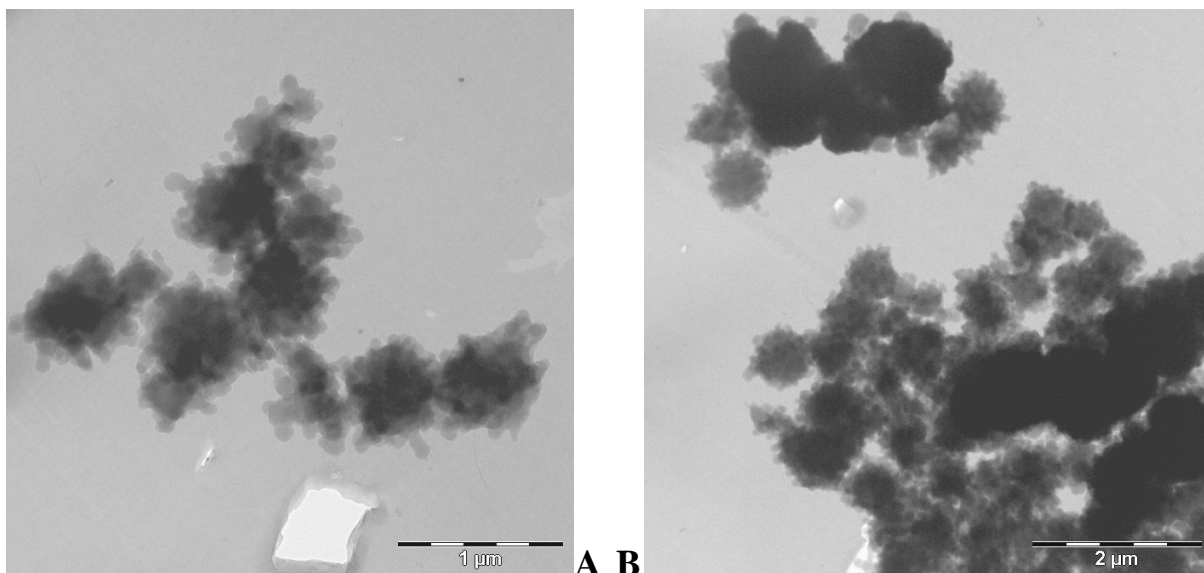
Obrázek 12. TEM snímky PS s 3 % Cloisite Na⁺ připravené ve dvoušneku (A) a v hnětiči (B).



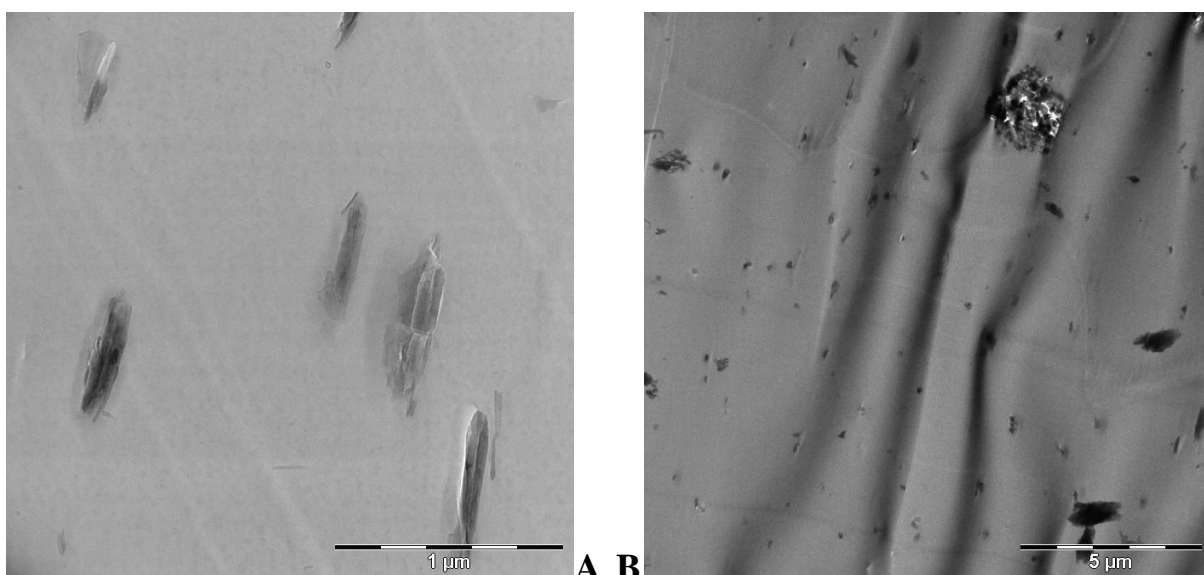
Obrázek 13. TEM snímky PS s 3 % Aerosil připravené ve dvoušneku (A) a v hnětiči (B).

Naopak velké agregáty plniva jsou vidět na fotografiích PS s mikromletým vápencem (Obr. 14). V matrici se v případě obou metod výroby nachází různé velké částice plniva a to až o velikosti 10 μm . Pokud tedy výrobce udává velikost částic 1,5 μm , lze konstatovat, že se jedná o agregáty plniva a vzorky označit jako kompozity.

Disperze jílových nanotrubiček Halloysite se z TEM fotografií (Obr. 15) zdá být dobrá. V matrici jsou rozptýleny i různé velké shluky částic, k rozpadu na jednotlivé nanotrubičky tedy došlo jen částečně.



Obrázek 14. TEM snímky PS s 3 % vápence připravené ve dvoušneku (A) a v hnětiči (B).



Obrázek 15. TEM snímky PS s 3 % Halloysite připravené ve dvoušneku (A) a v hnětiči (B).

Výsledky naznačují, že vliv zvolených rozdílných výrobních zařízení na disperzi vybraných plniv v PS matrici je velmi malý. Je však třeba brát v úvahu limity obou metod hodnocení. Stejně jako spektra XRD, nemusí zcela jednoznačně o disperzi plniv v matrici vypovídat ani snímky TEM, neboť zachycují jen velmi malou část z celého vzorku připraveného materiálu.

6.2. Vliv kompatibilizátorů na disperzi

Kromě použití modifikovaných plniv vhodných pro určitý polymer a výběru vhodné metody přípravy, mohou ke zlepšení disperze jílových nanoplňiv ve výsledném materiálu přispět i kompatibilizátory. Pro styrenové plasty jde o kompatibilizátory na bázi kopolymeru nízkomolekulárního styrenu a malein anhydridu (anhydridu kyseliny maleinové) [30-32]. Jednotlivé typy se od sebe liší poměrem složek. Pro určení vlivu kompatibilizátorů na disperzi nanoplňiv Nanofil 5 a Nanofil SE3010 v houževnatém polystyrenu byly vybrány dva typy, konkrétně SMA 1000P s poměrem styrenu a malein anhydridu 1:1 a SMA 3000P s poměrem styrenu a malein anhydridu 3:1.

Disperze byla hodnocena rentgenovou difrakcí a snímky TEM. Vzhledem k povaze kompatibilizátorů je možné, že mohou ovlivnit ITT nebo tvrdost materiálu, proto bylo provedeno také jejich měření.

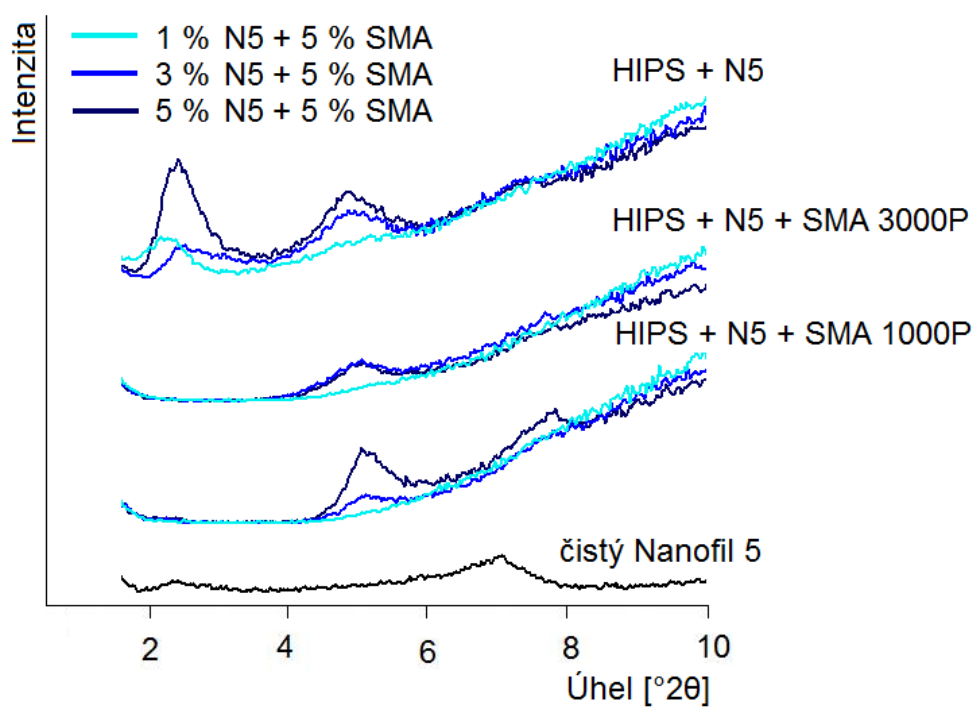
Dle pořizovaných rentgenových spekter (Obr. 16, 17) lze soudit, že přidavek kompatibilizátorů má na disperzi vybraných nanoplňiv dobrý vliv. Jejich přidavkem pravděpodobně došlo k posunutí prvního charakteristického píku k nižším úhlům, jsou tedy mimo oblast měření. Tato skutečnost znamená, že nejspíše došlo k vzrůstu mezivrstevné vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvičkami a řetězce polymeru by tedy měly být lépe schopné interkalovat do mezivrstev jílových nanoplňiv.

Zlepšení struktury přidavkem kompatibilizátorů dokládají i TEM snímky. Na fotografiích s obsahem 5 % kompatibilizátorů a 3 % jílových nanoplňiv (Obr. 18, 19) lze vidět lepší rozpad plniva a větší oddálení vrstviček plniva než u vzorků bez kompatibilizátorů.

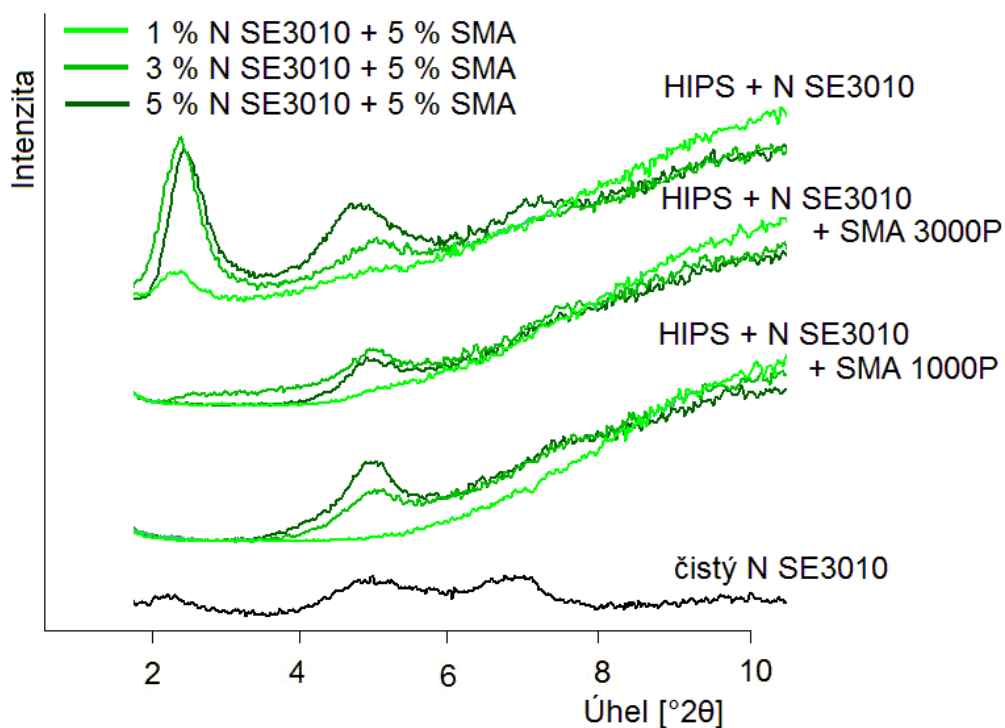
Patrnější je vliv kompatibilizátorů na snímcích s jílem Nanofil SE3010, neboť v případě snímku vzorku bez kompatibilizátoru (Obr. 19C) jsou vrstvičky plniva poměrně semknuty a tloušťka tohoto uskupení je až 100 nm. V případě Nanofilu 5 je plnivo i bez kompatibilizátoru rozpadnuto lépe (Obr. 18C), tloušťka nerozpadnutých složených vrstviček je nižší – přibližně do 50 nm.

Na XRD spektrech s koncentrací jílu 1 % nejsou viditelné žádné píky, což by mohlo naznačovat, že vymizely v důsledku rozpadu plniva do exfoliované struktury. To však nepotvrzují snímky TEM (Obr. 20), na kterých je sice patrný poměrně dobrý rozpad plniva na jednotlivé vrstvičky, ale disperze plniva není dostatečně rovnoměrná. Absence píků bude tedy spíše způsobena nízkou koncentrací plniva v matrici a překrytím těchto píků spektrem čisté matrice. Toto vysvětlení by mohl potvrdit fakt, že druhý charakteristický pík většinou s procentem plnění roste.

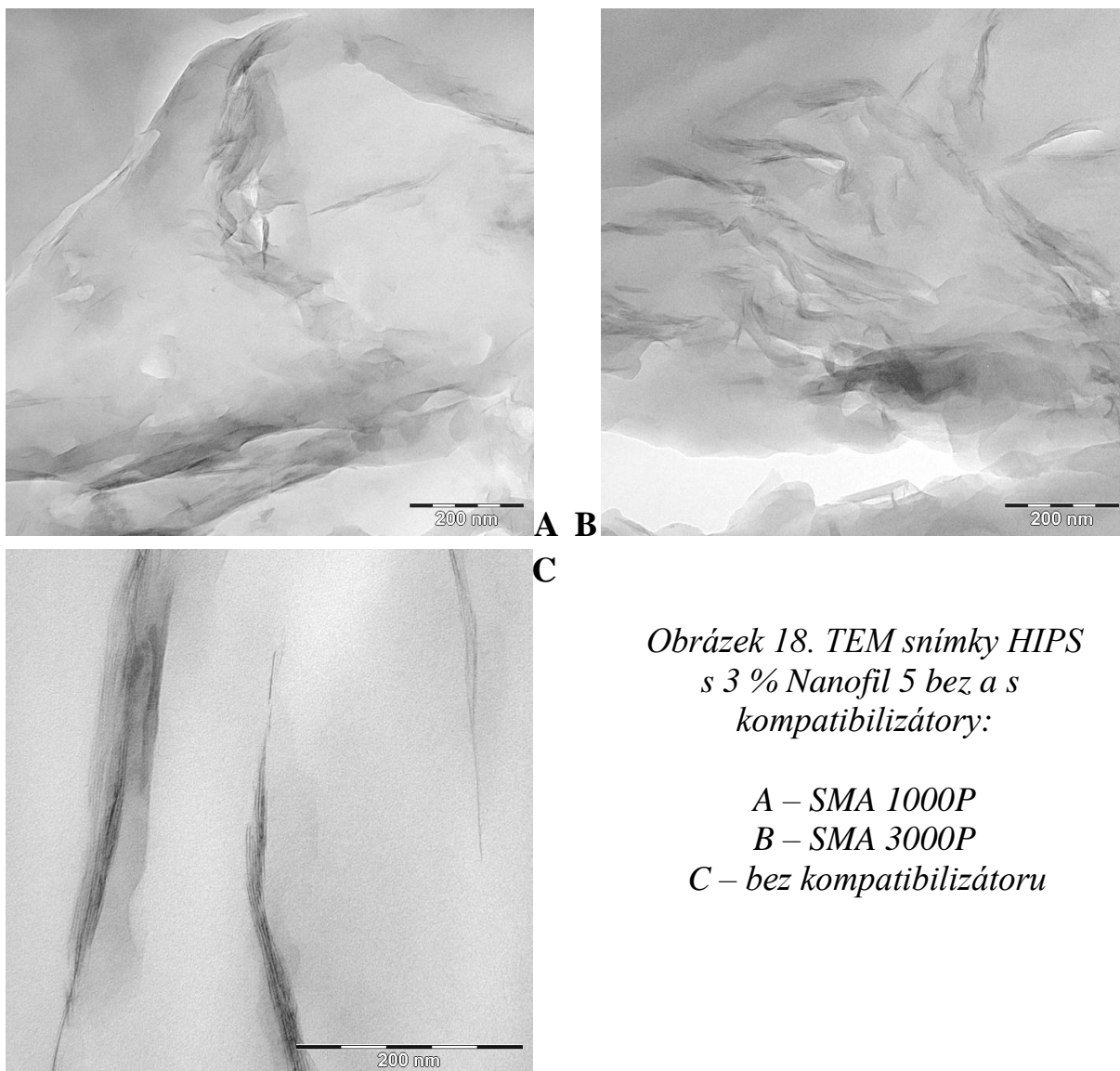
Jako mírně vhodnější se dle XRD spekter jeví kompatibilizátor SMA 3000P, tedy ten s vyšším obsahem nízkomolekulárního styrenu, neboť u obou plňiv došlo při jeho použití ke snížení druhého charakteristického píku. Mezi TEM snímky s různými kompatibilizátory však žádný významný rozdíl vidět není.



Obrázek 16. XRD porovnání vlivu kompatibilizátorů pro Nanofil 5.



Obrázek 17. XRD porovnání vlivu kompatibilizátorů pro Nanofil SE3010.



*Obrázek 18. TEM snímky HIPS
s 3 % Nanofil 5 bez a s
kompatibilizátory:*

A – SMA 1000P

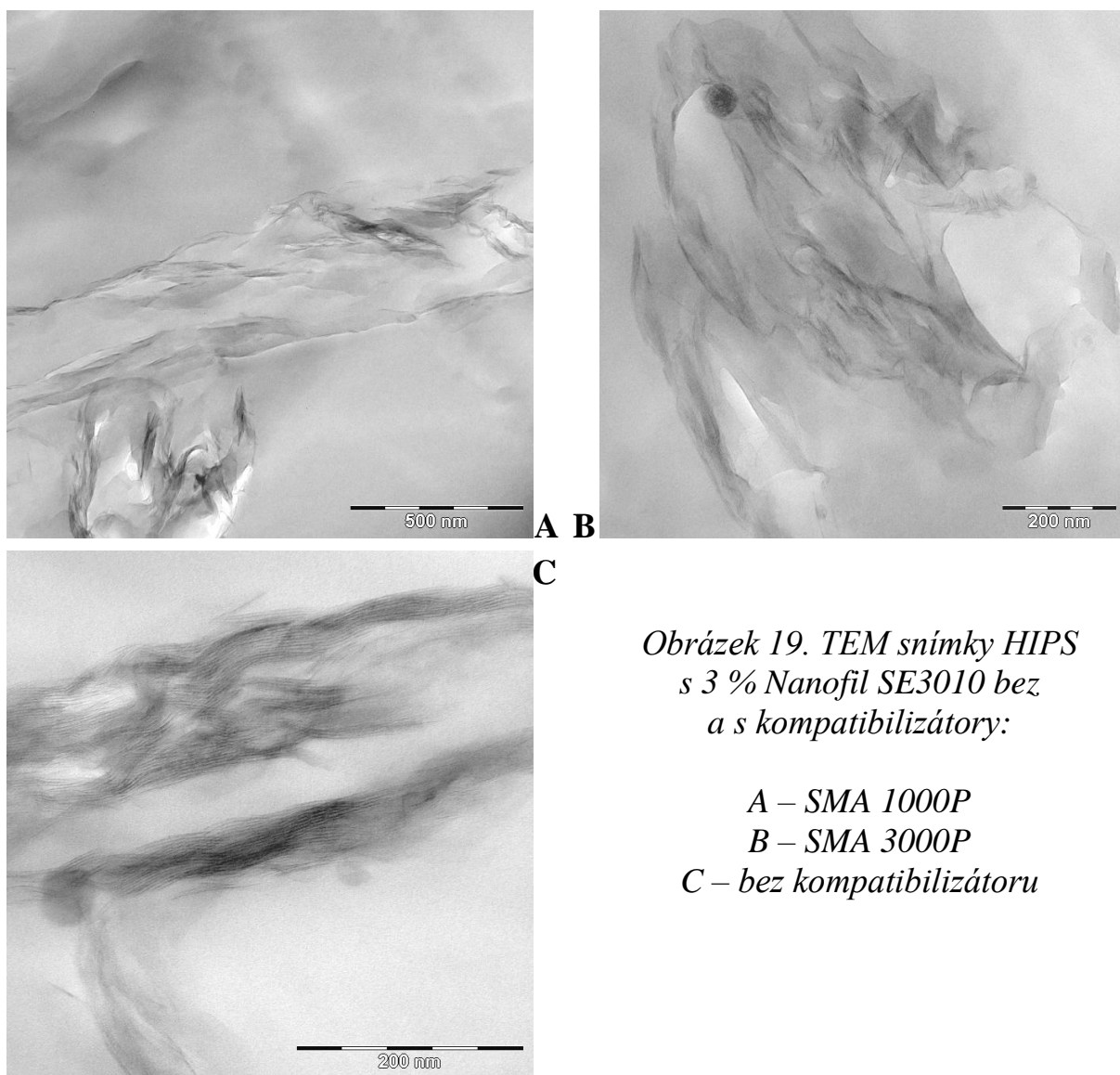
B – SMA 3000P

C – bez kompatibilizátoru

Vliv kompatibilizátorů na ITT a tvrdost materiálu uvádí Tab. 3.

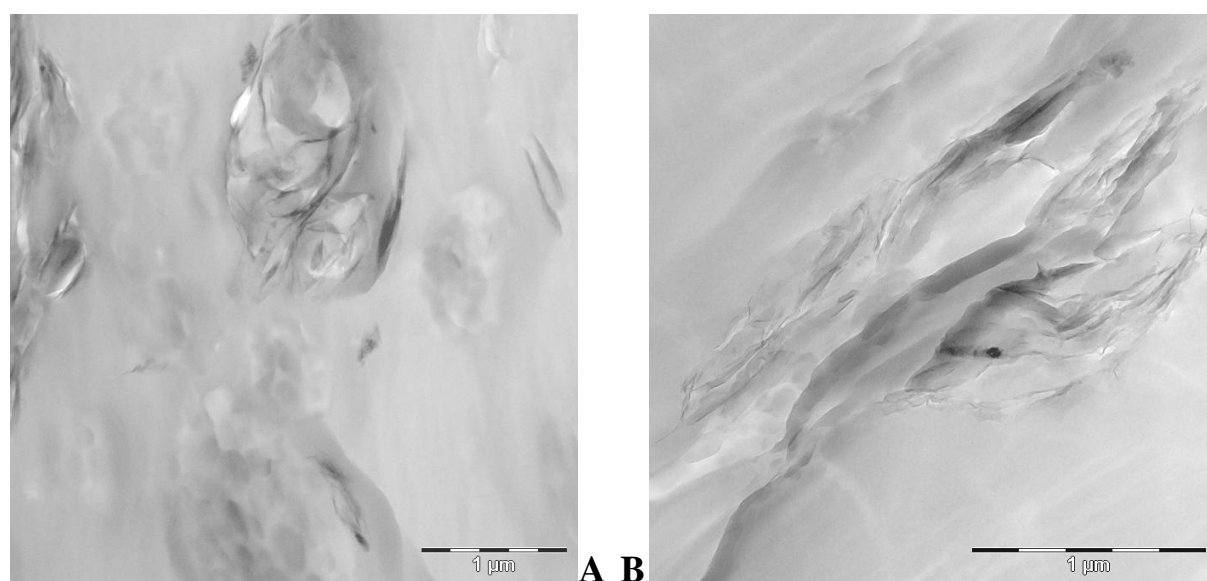
Výsledky ukazují, že nanoplňiva snižují ITT materiálu, přičemž přidavek kompatibilizátoru toto snížení nepatrně zlepšuje. Dalo by se tedy říci, že plňiva mají na matrici mírně ztužující účinek, který kompatibilizátory nepatrně redukuje. Hodnoty ITT všech vzorků jsou však v rámci specifikačního rozmezí udávaného pro daný typ HIPS výrobcem, což znamená, že by přidání jak samotných nanoplňiv tak jejich kombinace s kompatibilizátory neměla ovlivnit zpracovatelskou oblast daného materiálu.

U plněných vzorků došlo k mírnému snížení tvrdosti oproti čistému HIPS, pro vzorky s kompatibilizátory znatelnějším než bez nich. Toto snížení je však maximálně do 10 %, proto by se dalo říci, že vliv plňiv a kompatibilizátorů na tvrdost není významný.



*Obrázek 19. TEM snímky HIPS
s 3 % Nanofil SE3010 bez
a s kompatibilizátory:*

*A – SMA 1000P
B – SMA 3000P
C – bez kompatibilizátoru*



Obrázek 20. TEM snímky HIPS/SMA 3000P/1 % Nanofil: 5 (A), SE3010 (B).

Tabulka 3. Výsledky měření ITT pro HIPS a Nanoplňivy a kompatibilizátory.

Plnivo	Podíl plniva	Druh SMA (5 %)	ITT [g/10 min.]	Tvrdość Shore D
HIPS	0%	-	11,53 ± 0,16	26,88 ± 0,13
Nanofil 5	1%	-	8,56 ± 0,20	25,12 ± 0,10
	3%		8,36 ± 0,16	26,28 ± 0,10
	5%		8,39 ± 0,26	26,04 ± 0,11
	1%	SMA 1000P	8,47 ± 0,17	25,85 ± 0,05
	3%		8,75 ± 0,16	25,54 ± 0,03
	5%		9,03 ± 0,18	24,21 ± 0,02
	1%	SMA 3000P	9,05 ± 0,18	25,59 ± 0,03
	3%		9,15 ± 0,33	25,36 ± 0,08
	5%		9,93 ± 0,41	24,56 ± 0,02
	Nanofil SE3010	1%	-	8,75 ± 0,09
3%		8,98 ± 0,19		26,10 ± 0,10
5%		8,89 ± 0,15		25,80 ± 0,06
1%		SMA 1000P	8,95 ± 0,28	25,60 ± 0,10
3%			9,09 ± 0,16	25,45 ± 0,09
5%			9,08 ± 0,09	24,99 ± 0,11
1%		SMA 3000P	9,37 ± 0,10	25,68 ± 0,12
3%			9,55 ± 0,06	25,55 ± 0,09
5%			10,07 ± 0,15	25,03 ± 0,08

Některé z uvedených výsledků byly použity pro příspěvek na konferenci MATERIALS'11.

6.3. Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou většinou těmi prvními, podle kterých se volí materiál pro konkrétní použití. Jak je uvedeno v Kapitole 3, v případě styrenových plastů nedochází přidavkem nanoplňiv vždy k jejich zlepšení (zvýšení). V literatuře lze nalézt studie, které používají různě modifikované jíly – ať už komerčně nebo laboratorně, různé metody přípravy i různé polymerní matrice. Nedá se však vysledovat jasný trend, kdy dochází ke zvýšení mechanických vlastností, dosažené výsledky se různí [58-67]. Je však konstatováno, že i snížení mechanických vlastností může být pozitivní – materiály jsou lépe zpracovatelné [66].

Pro porovnání s výsledky nalezenými v literatuře byla vybrána široká škála plňiv s různým tvarem částic – jílová vrstevnatá nanoplňiva bez modifikace (Cloisite Na⁺) i s modifikací (Nanofil 5 a Nanofil 9), plňiva s kulovitými částicemi o velikosti nano (Aerosil) i mikro (vápenec) a jílové nanotrubičky (Halloysite).

Pomocí tahových zkoušek byly měřeny pevnost v tahu a tahový modul a z dynamické mechanické analýzy byl vybrán k porovnání elastický modul při teplotě 25 °C (Tab. 4). Vzorky pro tyto testy byly připraveny vstříkáním.

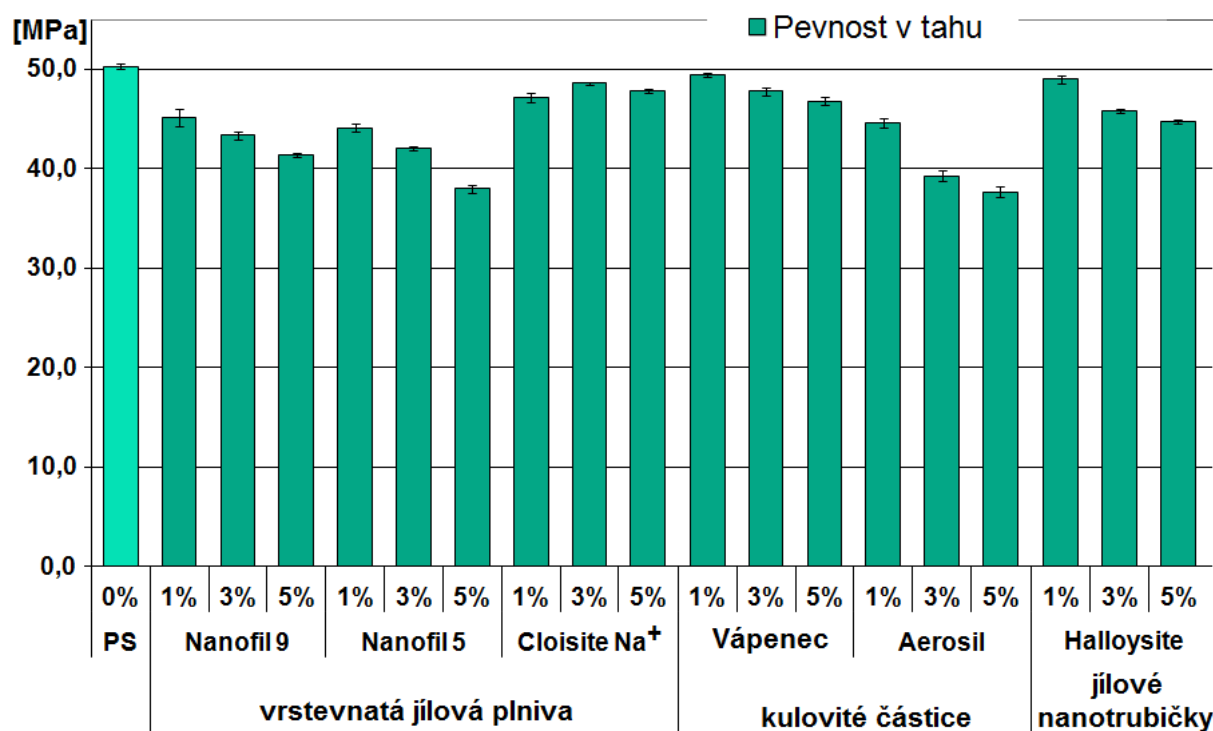
Tabulka 4. Výsledky tahových zkoušek a měření DMA.

Plnivo	Podíl plňiva	Pevnost v tahu [MPa]	Modul tahový [MPa]	E' ₂₅ * [MPa]	Počáteční T _g [°C]
Čistý PS	0 %	50,3 ± 0,3	3274 ± 53	1955	87
Cloisite Na ⁺	1 %	47,2 ± 0,5	3311 ± 76	1750	108
	3 %	48,6 ± 0,1	3464 ± 63	2025	108
	5 %	47,9 ± 0,2	3738 ± 41	2100	108
Nanofil 5	1 %	44,1 ± 0,4	3260 ± 26	1992	108
	3 %	42,1 ± 0,2	3541 ± 28	2200	107
	5 %	38,0 ± 0,4	3765 ± 39	2220	107
Nanofil 9	1 %	45,2 ± 0,9	3252 ± 34	2030	107
	3 %	43,4 ± 0,4	3384 ± 47	1950	107
	5 %	41,4 ± 0,2	3585 ± 35	2100	107
Vápenec	1 %	49,4 ± 0,2	3166 ± 29	2000	108
	3 %	47,8 ± 0,4	3287 ± 60	2158	108
	5 %	46,8 ± 0,4	3280 ± 30	1820	108
Aerosil	1 %	44,6 ± 0,5	3206 ± 58	1816	107
	3 %	39,3 ± 0,5	3301 ± 39	1780	108
	5 %	37,7 ± 0,5	3319 ± 83	1813	108
Halloysite	1 %	49,0 ± 0,4	3061 ± 36	2140	108
	3 %	45,8 ± 0,2	3175 ± 52	1699	108
	5 %	44,7 ± 0,2	3422 ± 69	2160	108

* E' ₂₅ je hodnota elastického modulu při teplotě 25 °C

Naměřené hodnoty pevnosti v tahu (Obr. 21) potvrzují výsledky z jiných studií, tedy že přídavek plniv v některých případech způsobuje snížení mechanických vlastností. Hodnoty všech plněných vzorků jsou nižší než u čisté matrice a s rostoucím procentem plnění mají klesající trend. Největšího snížení dosahují vzorky s modifikovanými jíly a s plnivem Aerosil. Tedy s plnivy, které lze dle hodnocení disperze v Kapitole 6.1 označit jako nanokompozity a v případě Nanofilu 5 a Aerosilu mají i dobrou disperzi částic v polymerní matici. Protože ve zmíněné kapitole jsou uvedeny XRD spektra vzorků s jílovými plnivými jen v koncentraci 3 %, Obr. 22 obsahuje spektra všech koncentrací, které byly použity pro hodnocení mechanických vlastností. Lze vidět, že v případě Nanofilu 9 se spektra mění s procentem plnění – charakteristické píky rostou s rostoucí koncentrací nanoplňiva. Naopak v případě nanoplňiva Nanofil 5 se spektra s procentem plnění téměř nemění.

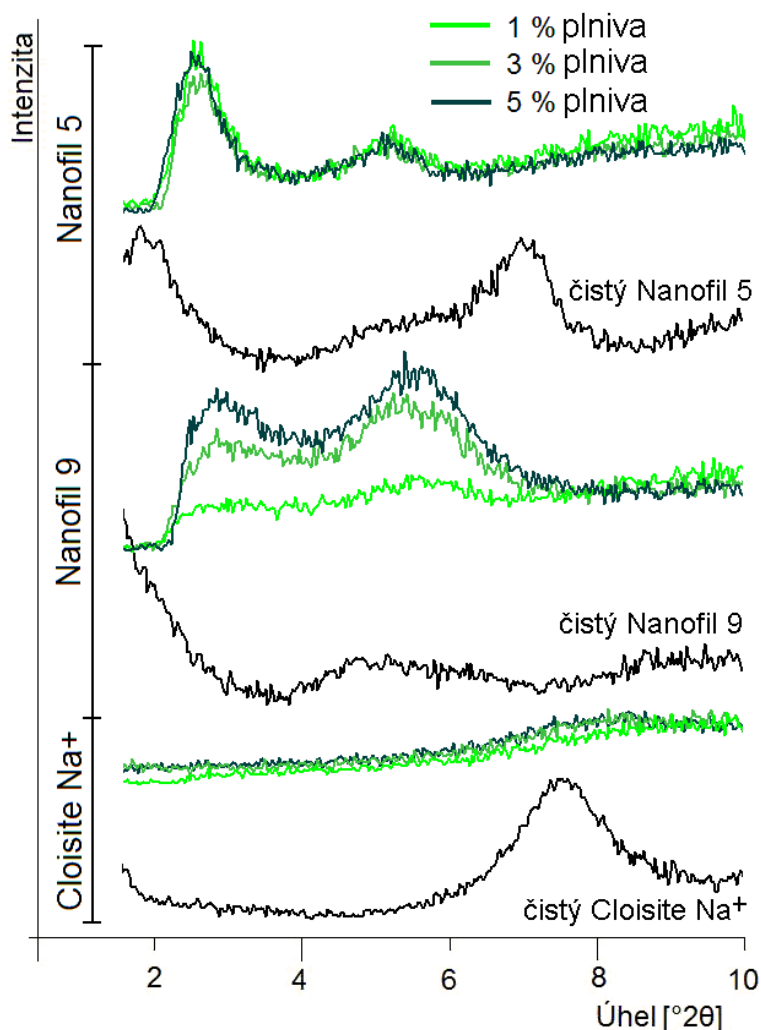
Největší snížení pevnosti v tahu dosahuje až 25 % a to u vzorku s nanoplňivem Aerosil v koncentraci 5 %, tedy s nanoplňivem, které má zřejmě nejmenší velikost částic.



Obrázek 21. Graf pevnosti v tahu porovnávaných vzorků.

Tahový modul (Obr. 17) ukazuje opačnou závislost než pevnost v tahu – jeho hodnoty s procentem plnění rostou. Většina vzorků však nedosahuje vyššího modulu než neplněný PS. Vyšší hodnoty tahového modulu mají pouze vzorky s vrstevnatými jílovými nanoplňivými a jílovými nanotrubičkami o plnění 5 %. Maximální zvýšení 15 % dosáhly vzorky s nemodifikovaným jílem Cloisite Na⁺ a modifikovaným jílem Nanofil 5. Je zajímavé, že se jedná o vzorky s velmi

rozdílnou disperzí plniva v matrici. V prvním případě jííl ve formě agregátů a ve druhém plnivo s poměrně dobrou disperzí plniva v matrici (viz Kapitola 6.1 a Obr. 22).



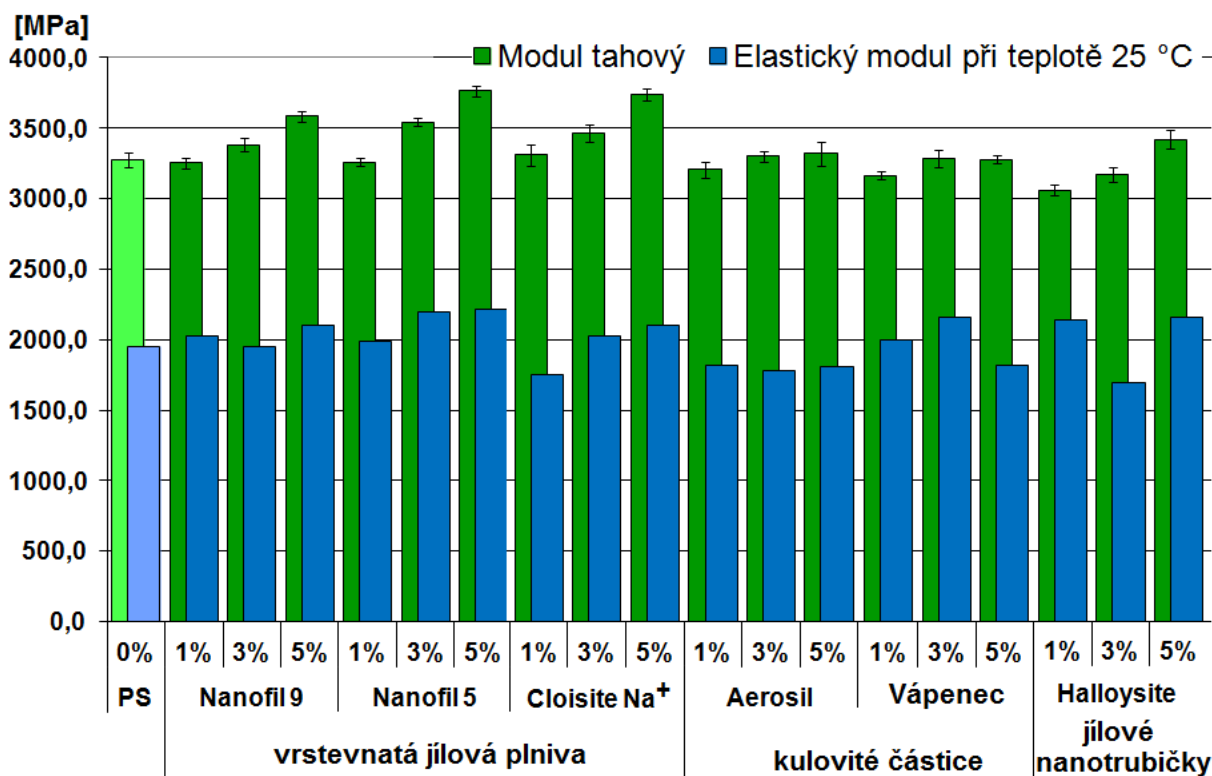
Obrázek 22. Rentgenová spektra vzorků PS s jílovými plnivými.

Výsledky podobné tahovému modulu byly dosaženy i u elastického modulu měřeného dynamickou mechanickou analýzou (Obr. 23,24). Jen vzorky s vyšším procentem plnění mají zvýšený elastický modul ve srovnání s čistou matricí, většina však dosahuje pouze hodnot srovnatelných. Stejně jako u tahového modulu však není zvýšení příliš významné, protože dosahuje maximálně 13 %. U tohoto modulu však není jasně patrná závislost hodnot na procentu plnění.

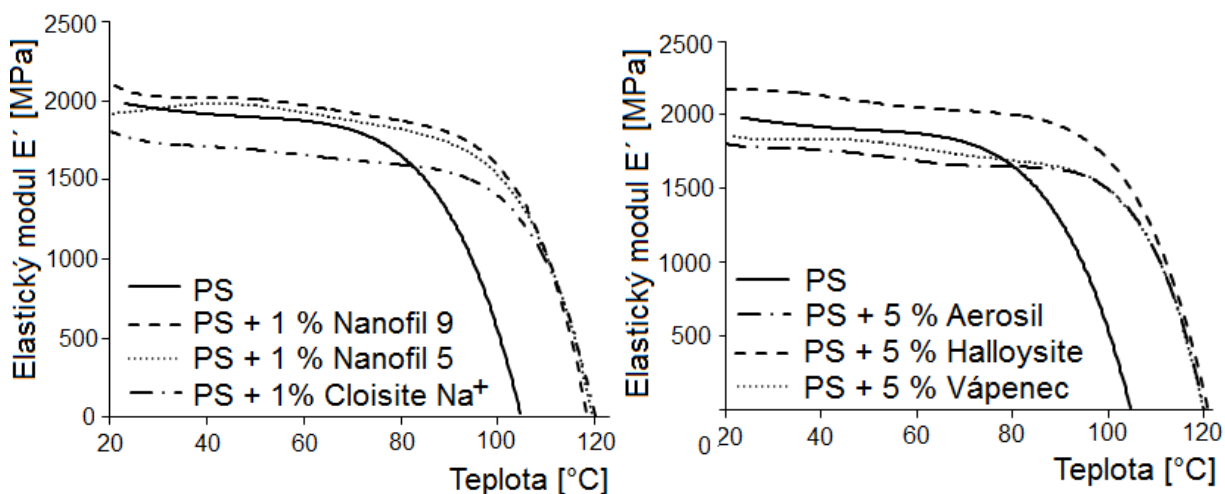
Přesto že byla pro hodnocení fyzikálně-mechanických vlastností použita široká škála plniv s rozdílným tvarem částic, výsledky tahových vlastností a elastického modulu pouze zapadají do celkového obrazu výsledků, který podává literatura (viz Kapitola 3), tedy že přidávkem plniv nedochází vždy ke zvýšení mechanických vlastností polystyrenových (nano)kompozitů.

DMA má využití i pro stanovení teploty skelného přechodu T_g (Tab. 4). Měření ukázala, že u všech plněných materiálů došlo ke zvýšení počáteční T_g a

to o 20 nebo 21 °C ve srovnání s čistým PS. Efekt není závislý na procentu plnění, na druhu plniva – tvaru částic (nano)plniv, ani na disperzi plniv v matrici polystyrenu (Obr. 22). Možným vysvětlením zvýšení T_g je, že částice plniva zmenšují pohyblivost polymerních řetězců a omezují možnost konformačních pohybů. Význam by pak mohl být v použitelnosti těchto materiálů do vyšších teplot než u čisté polystyrenové matrice.



Obrázek 23. Graf tahových a elastických modulů porovnávaných vzorků.



Obrázek 24. Závislost elastického modulu na teplotě pro vybrané vzorky.

Dílní výsledky z této části byly prezentovány na konferenci POLYMÉRY, 2008, a na konferenci MATERIALS'10 s výstupem dohledatelným v databázi Scopus:

Merinska D., Dujkova Z., Kubisova H., Svoboda P., Slouf M.; Shape and size of filler vs. mechanical properties and flammability of polystyrene nanocomposites; *Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10*; Faro, Portugal; 2010; p. 18–22. ISBN: 978-960-474-286-6.

Konečné výsledky jsou pak zpracovány v článku pro impaktovaný časopis, který je v současné době ve formě manuskriptu:

Dujkova Z., Lapcikova B., Merinska D., Gargulak T., Slouf M., Malac J.; Thermal stability and mechanical properties of polystyrene composites and nanocomposites; *manuskript*; 2014.

6.4. Synergie retardace hoření

Z důvodu vysoké hořlavosti styrenových plastů jsou do nich přidávány retardéry hoření. V současné době se používá mnoho retardérů hoření. Jako nejúčinnější se v mnoha případech ukázalo použití těch na bázi bromu (např. HBCD nebo TBBP-A). Avšak tyto typy působí negativně na lidské zdraví a životní prostředí. Jejich použití je tedy omezeno a brzké době bude zcela zakázáno. Další možností jsou retardéry na bázi fosforu (např. TPP).

Z výše zmíněných důvodů se hledají alternativy retardace hoření, které by se vyrovnaly účinkům bromových retardérů hoření.

Jak již bylo řečeno, jílová nanoplniva mají také potenciál ke snížení hořlavosti. Zvyšují teplotu rozkladu materiálu, udržují jeho integritu a brání odkapávání, na povrchu vystaveném ohni tvoří zuhelnatělou vrstvu obsahující jílové částice, která slouží jako izolační bariéra proti záru a šíření hořlavých plynných produktů. Z výzkumu vyplývá, že účinnou možností retardace hoření je také použití kombinace klasického retardéru hoření a jílového nanoplniva. Tedy využití synergického efektu klasických retardérů hoření, které účinkují v plynné nebo kondenzované fázi, a vrstevnatých jílových nanoplniv, jejichž nejdůležitějším mechanismem retardace hoření je tvorba zuhelnatělé vrstvy [8,58,64,74,105-120].

Tato část práce byla soustředěna na posouzení synergického vlivu konvenčního retardéru hoření na bázi fosforu – trifenyl fosfát (TPP), s vybranými jílovými nanoplnivy nebo dalšími látkami, které byly nalezeny v literatuře (např. melamin, magnesium hydroxid) [19,121]. Retardační vlastnosti byly porovnávány se vzorky obsahujícími konvenční bromové retardéry hoření, které se v brzké době nebudou moci používat, a samozřejmě čistým polymerem bez obsahu retardéru hoření. Tab. 5 ukazuje složení vzorků.

Tabulka 5. Složení vzorků pro posouzení synergického efektu.

Konvenční retardér hoření – % plnění	Další plnivo v zastoupení 5 % plnění
Čistý HIPS	–
HBCD – 15	– (bromový retardér hoření pro porovnání)
TBBP-A – 15	– (bromový retardér hoření pro porovnání)
TPP – 15	–
TPP – 10	Melamin
	Nanofil 5
	Nanofil SE3010
	Halloysite NT
	Magnesium karbonát hydroxid hydrát (MCH)
	Siloxan Dow Corning 4-7081
	Magnesium hydroxid Duhor C-043/S ($Mg(OH)_2$)

K zhodnocení hořlavosti vzorků byla použita metoda LOI a laboratorní zkouška hořlavosti, kde byly porovnávány dva parametry - úbytek hmotnosti a doba hoření (čas do spontánního uhašení plamene nebo do 100 % ztráty hmotnosti, tedy do úplného shoření).

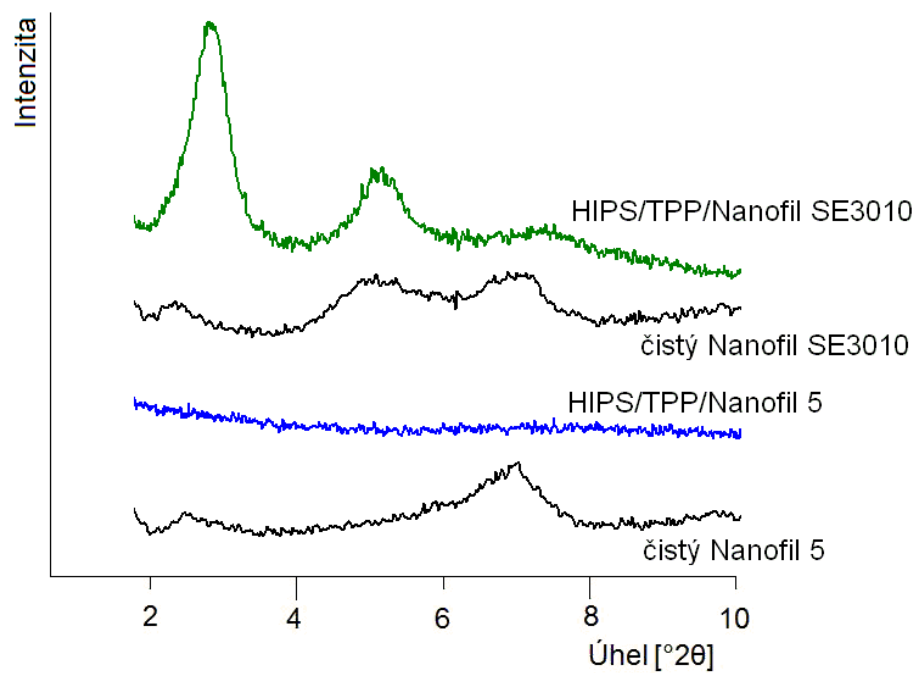
Za potvrzení synergie mezi konvenčním retardérem hoření a jiným plnivem lze považovat vzorek HIPS s trifenyl fosfátem a Nanofilem 5 (10 % TPP a 5% Nanofil 5). Tento vzorek má lepší retardační vlastnosti než HIPS jen s TPP a jeho hodnoty jsou srovnatelné se vzorkem s konvenčním retardérem hoření na bázi bromu – TBBP-A. HIPS/TPP/Nanofil 5 nehořel po vyjmutí z plamene, neodkapával a měl jen nízký úbytek hmotnosti. Potvrzením retardačních vlastností je pak i hodnota LOI, která je nejvyšší ze všech porovnávaných vzorků (Tab. 6). Jak ukazují rentgenová spektra (Obr. 25), která byla potvrzena snímky TEM (Obr. 26), právě tento materiál má pravděpodobně exfoliovanou strukturu, což by mohlo být důvodem jeho zlepšených retardačních vlastností. Mohl by se tedy stát alternativou k používání bromových retardérů hoření.

Tabulka 6. Výsledky testů hořlavosti a LOI.

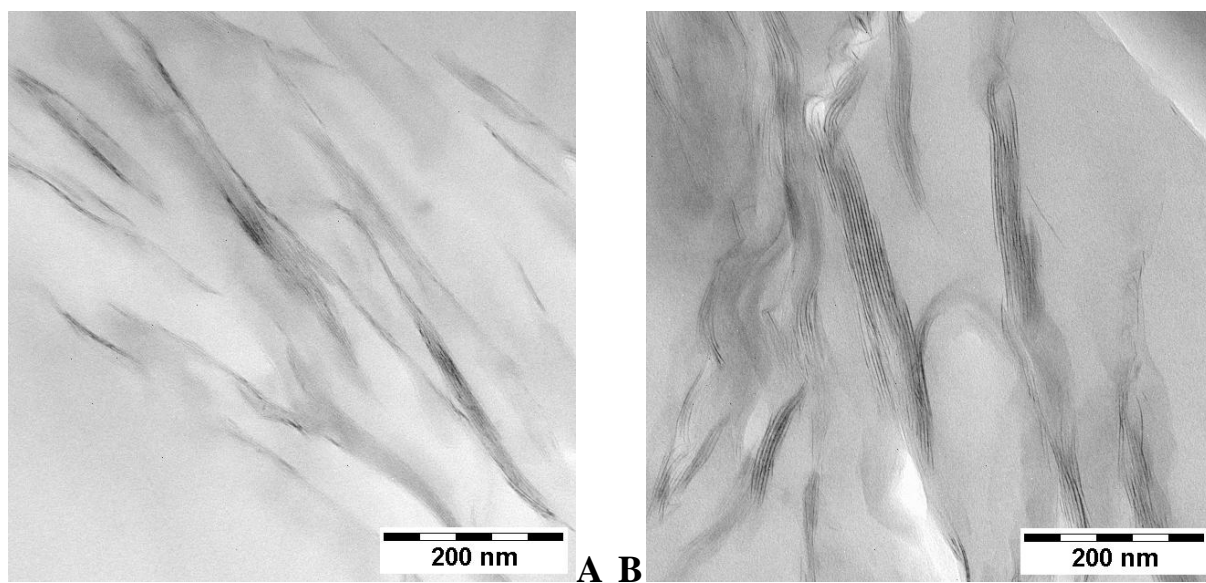
Vzorek	Úbytek hmotnosti [%]	Doba hoření [s]	LOI
HIPS	100,0 ± 0,9	20,1 ± 2,1	19,5
HBCD	18,3 ± 2,4	67,6 ± 3,0	21,5
TBBP-A	22,6 ± 1,5	0,0 ± 0,1	21,5
TPP	24,3 ± 1,7	2,1 ± 0,4	21,5
TPP/Melamin	20,3 ± 1,5	2,3 ± 0,2	21,0
TPP/Nanofil 5	21,1 ± 1,2	0,0 ± 0,1	22,0
TPP/Nanofil SE3010	56,6 ± 2,1	40,7 ± 2,2	20,0
TPP/Halloysite	56,9 ± 4,2	105,1 ± 5,1	20,0
TPP/MCH	100,0 ± 0,7	75,3 ± 3,1	20,0
TPP/Siloxan	100,0 ± 0,6	65,5 ± 2,6	20,0
TPP/ Mg(OH) ₂	29,3 ± 1,3	2,8 ± 0,4	21,0

Poměrně dobré retardační vlastnosti mají také materiály s Mg(OH)₂ a melaminem, jejichž výsledky jsou srovnatelné se vzorkem jen s TPP. Pozitivní také je, že neodkapávaly po vyjmutí z plamene, ale pouze v něm, na rozdíl od zbylých materiálů. Vzorky s MCH a Siloxanem dosáhly nejhorších vlastností. Oba zcela shořely, na rozdíl od čistého HIPS však za třikrát delší čas.

Díličí výsledky byly prezentovány na konferencích PPS 2009 a Plastko 2010 a jako článek v časopisu *Plasty a kaučuk*. Souhrnné výsledky pak v roce 2013 vyšly v impaktovaném časopisu *Journal of Thermoplastic Composite Materials*: **Dujkova Z., Merinska D., Slouf M.**; Fire retardation of polystyrene/clay nanocomposites: Initial study on synergy effect; *J Thermoplast Compos*; 2013; Vol. 26; p. 1278–1286.



Obrázek 25. XRD spektra vybraných vzorků, čisté matrice a plniv.



Obrázek 26. TEM snímky vzorků HIPS/TPP/Nanofil 5 (A) a HIPS/TPP/Nanofil SE3010 (B).

6.5. Plynopropustnost

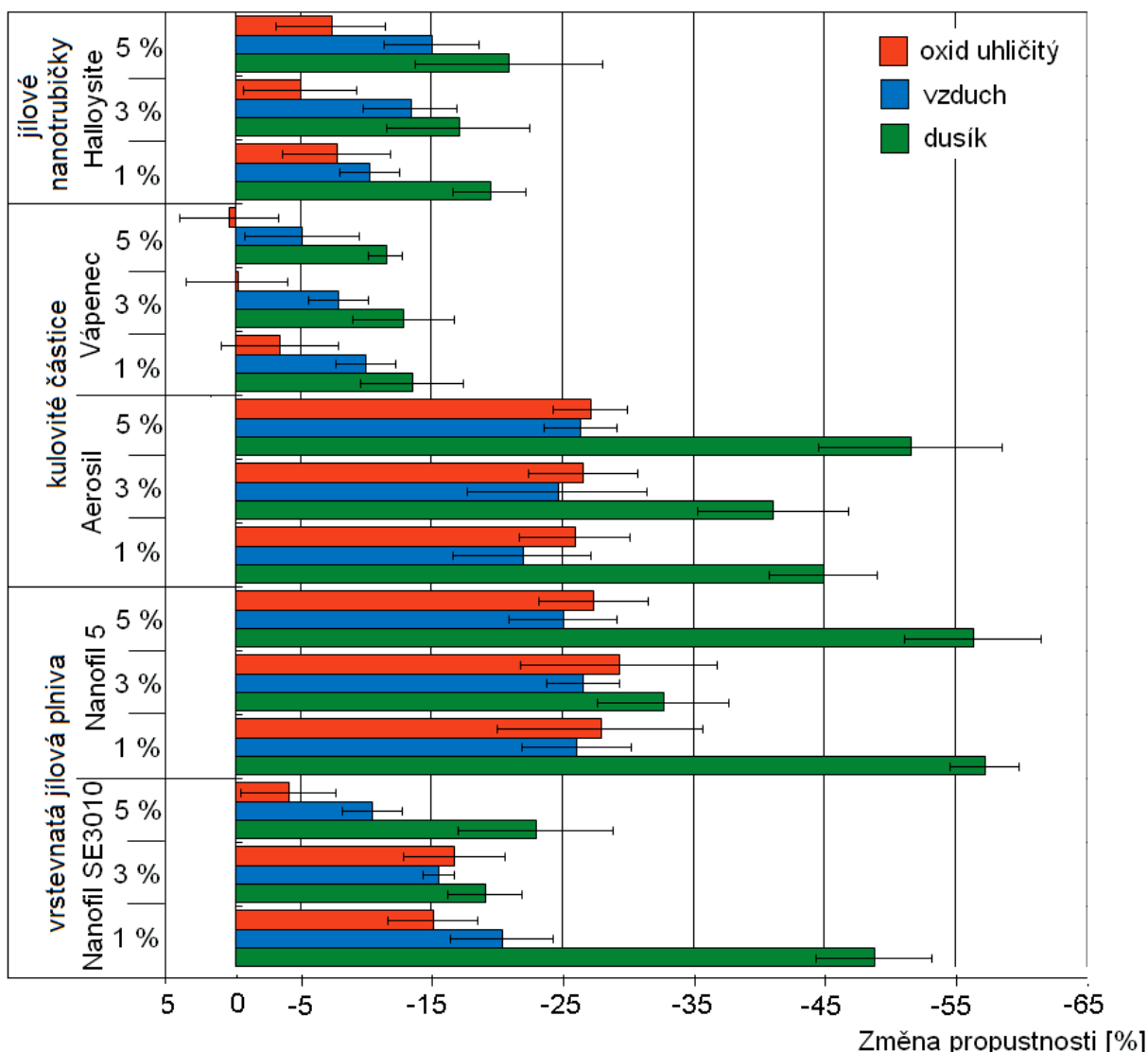
Styrenové polymery mají velké uplatnění v obalovém průmyslu. Z důvodu funkčnosti obalu hraje velkou roli při výběru materiálu jeho propustnost pro plyny. Tato vlastnost polymerů je závislá na tloušťce materiálu, hustotě a struktuře. Struktura hraje velkou roli i v případě plynopropustnosti jílových nanokompozitů, neboť pokud je jíla v matrici dobře rozdispergován, tvoří jeho částice v matrici „křivolakou cestu“ pro prostupující molekuly plynu a snižují tak plynopropustnost materiálu [7,15]. Pokud je však plnivo ve formě agregátů mohou mít takové materiály vyšší propustnost pro plyny než čistá matrice.

Plynopropustnost pro technický vzduch, oxid uhličitý a dusík byla měřena na vzorcích HIPS s plnivem Nanofil SE3010, Nanofil 5, Aerosil, Halloysite a vápenec, v plnění 1, 3 a 5 %. Hodnoty permeačních koeficientů jsou v Tab. 7. Pro lepší srovnání byla pro graf (Obr. 27) zvolena hodnota změny propustnosti, která udává změnu plynopropustnosti plněných vzorků vůči čistému HIPS. V určitém smyslu může být pro obalové materiály důležitá i tvrdost a odrazová pružnost, proto tyto byly dalšími porovnávanými vlastnostmi.

Permeační koeficient měřených plynů u většiny vzorků klesla, což znamená snížení plynopropustnosti, tedy zlepšení bariérových vlastností. Největších snížení bylo dosaženo u měření dusíku – o více než 40 % v případě nanoplňiv Nanofil 5 a Aerosil. U vzduchu a oxidu uhličitého činí snížení zhruba 25 %. Závislost plynopropustnosti na procentu plnění (nano)plnivo není zcela patrná.

Tabulka 7. Plynopropustnost připravených materiálů.

	Podíl plniva	Pe [$\times 10^{-16}$ mol/m.s.Pa]		
		Dusík	Vzduch	Oxid uhličitý
Čistý HIPS	0 %	8,8 ± 0,2	9,7 ± 0,2	92,4 ± 3,6
Nanofil 5	1 %	3,8 ± 0,1	7,2 ± 0,3	66,6 ± 5,2
	3 %	5,9 ± 0,3	7,1 ± 0,2	65,3 ± 4,9
	5 %	3,9 ± 0,2	7,3 ± 0,3	67,1 ± 2,8
Nanofil SE3010	1 %	4,5 ± 0,2	7,7 ± 0,3	78,4 ± 2,7
	3 %	7,1 ± 0,2	8,2 ± 0,1	76,9 ± 3,0
	5 %	6,8 ± 0,4	8,7 ± 0,2	88,6 ± 3,2
Vápenec	1 %	7,6 ± 0,3	8,7 ± 0,2	89,2 ± 4,0
	3 %	7,7 ± 0,3	8,9 ± 0,2	92,2 ± 3,6
	5 %	7,8 ± 0,1	9,2 ± 0,4	92,8 ± 3,5
Aerosil	1 %	4,9 ± 0,2	7,6 ± 0,4	68,4 ± 2,9
	3 %	5,2 ± 0,3	7,3 ± 0,5	67,8 ± 2,8
	5 %	4,3 ± 0,3	7,1 ± 0,2	67,3 ± 1,9
Halloysite	1 %	7,1 ± 0,2	8,7 ± 0,2	85,2 ± 3,5
	3 %	7,3 ± 0,4	8,4 ± 0,3	87,8 ± 3,8
	5 %	7,0 ± 0,5	8,2 ± 0,3	85,6 ± 3,6

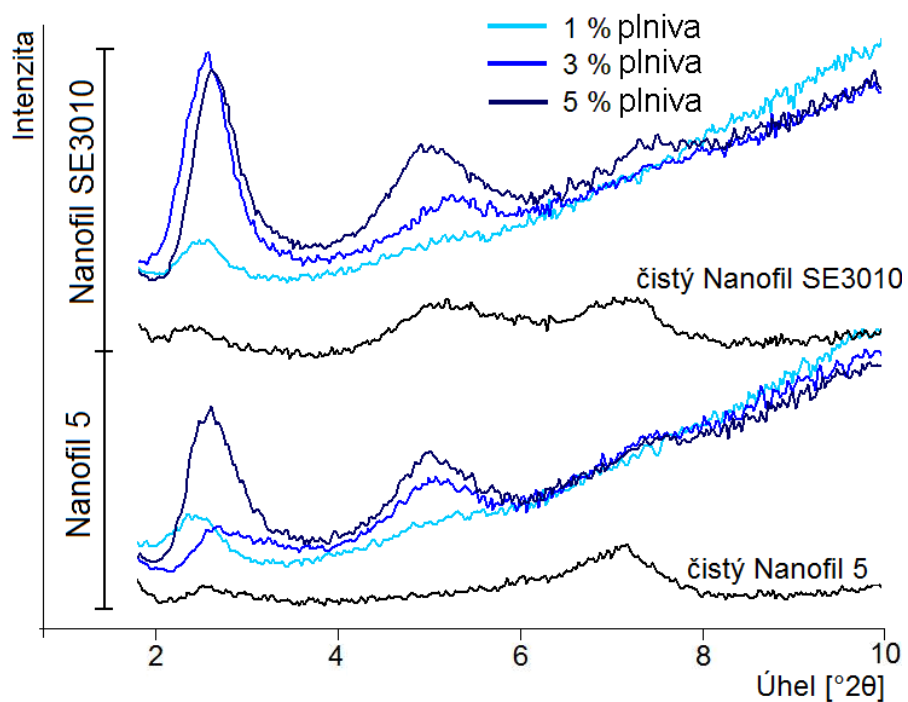


Obrázek 27. Graf snížení plynopropustností oproti hodnotám čistého HIPS.

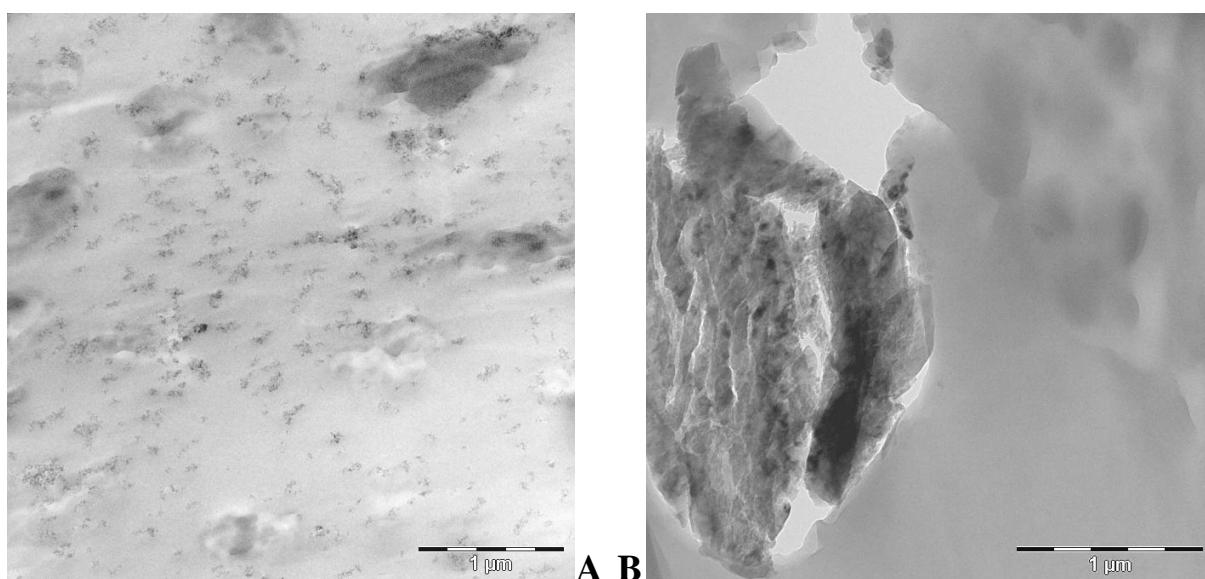
Důvod rozdílnosti výsledků u dvou vrstevnatých jílových nanoplňiv je zřejmě dán rozdílností disperze plniv. Dle hodnocení disperze v Kapitole 6.2 mají zřejmě vzorky s Nanofilem 5 lepší strukturu než ty s Nanofilem SE3010. Pro přehlednost jsou spektra s jílovými plnivami použitými pro hodnocení plynopropustnosti na Obr. 28. Na spektrech se odráží procento plnění – výška píků roste s procentem plnění (především se jedná o druhý charakteristický pík), jejich pozice zůstává stejná. Dle TEM snímků (Obr. 18C a 19C) mají částice jílového plniva složené z vrstviček v případě Nanofilu 5 menší tloušťku a jejich disperze je lepší než v případě druhého nanoplňiva. Struktura vzorků s Nanofilem 5 tedy zřejmě vytváří lepší „křivolakou cestu“ pro molekuly pronikajícího plynu a snižuje tak plynopropustnost více než u vzorků s druhým jílovým plnivem.

Přesto že má jiný tvar částic, podobný efekt pravděpodobně způsobuje i silika Aerosil, jejíž dobrou disperzi rozptýlení částic v matrici HIPS ukazuje Obr. 29A.

Výjimkou v zlepšení plynopropustnosti je mikrometr vápenec, jehož hodnoty pro oxid uhličitý jsou srovnatelné s čistou HIPS matricí a propustnosti pro ostatní plyny jsou horší než u zbylých vzorků. Plnivo má dle výrobce částice o velikosti 1,5 μm , ty pravděpodobně narušují strukturu kompozitu a dovolují jen omezené snížení plynopropustnosti (Obr. 29B). Je možné, že adheze polymeru k plnivu je špatná a plnivo tak v tenkém vzorku použitým k měření tvoří trhlinky.



Obrázek 28. XRD spektra jilových nanoplňiv a vzorků s nimi.



Obrázek 29. TEM snímky HIPS a plnivem Aerosil (A) a vápenec (B).

Vzhledem k výsledkům měření, pro které byla použita široká škála plniv s různým tvarem a velikostí částic, lze říci, že plynopropustnost a tedy bariérové vlastnosti jsou závislé na disperzi plniva v polymerní matrici a pravděpodobně i na velikosti a tvaru částic.

Dalšími vlastnosti, které byly porovnávány na těchto vzorcích, byly tvrdost a odrazová pružnost (Tab. 8). U tvrdosti je rozdíl hodnot plněných vzorků a čisté matrice zanedbatelný, plniva tedy tvrdost ovlivňují jen minimálně.

Odrazová pružnost všech připravených (nano)kompozitů je nižší než čisté matrice. U některých plniv je patrná závislost hodnot na procentu plnění. U jílových nanoplňiv hodnoty s procentem plnění rostou, v případě plniv Aerosil a Halloysite pak klesají.

V případě tvrdosti a odrazové pružnosti není patrná závislost těchto vlastností na velikosti a tvaru částic plniva, ani jejich disperzi v polymerní matrici.

Tabulka 8. Výsledky měření tvrdosti a odrazové pružnosti.

Plnivo	Podíl plniva	Tvrdost Shore D	Odrazová pružnost [%]
Čistý HIPS	0 %	26,88 ± 0,13	35,7 ± 0,4
Nanofil 5	1 %	25,12 ± 0,10	30,3 ± 0,8
	3 %	26,28 ± 0,10	31,3 ± 0,4
	5 %	26,04 ± 0,11	31,7 ± 0,4
Nanofil SE 3010	1 %	25,66 ± 0,06	31,3 ± 0,4
	3 %	26,10 ± 0,10	31,6 ± 0,4
	5 %	25,80 ± 0,06	32,0 ± 0,1
Vápenec	1 %	25,86 ± 0,06	32,3 ± 0,4
	3 %	26,04 ± 0,25	31,3 ± 0,4
	5 %	26,74 ± 0,08	32,3 ± 0,4
Aerosil	1 %	27,34 ± 0,06	32,7 ± 0,4
	3 %	26,70 ± 0,19	32,3 ± 0,8
	5 %	27,92 ± 0,07	31,0 ± 0,7
Halloysite	1 %	27,02 ± 0,10	33,3 ± 0,4
	3 %	26,22 ± 0,04	32,3 ± 0,4
	5 %	25,30 ± 0,04	31,3 ± 0,4

Díličí výsledky z této části byly prezentovány na konferenci MATERIALS'10 s výstupem dohledatelným v databázi Scopus:

Dujkova Z., Merinska D., Slouf M., Pistek D.; Barrier properties of filled high-impact polystyrene; *Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10*; Faro, Portugal; 2010; p. 23–25. ISBN: 978-960-474-286-6.

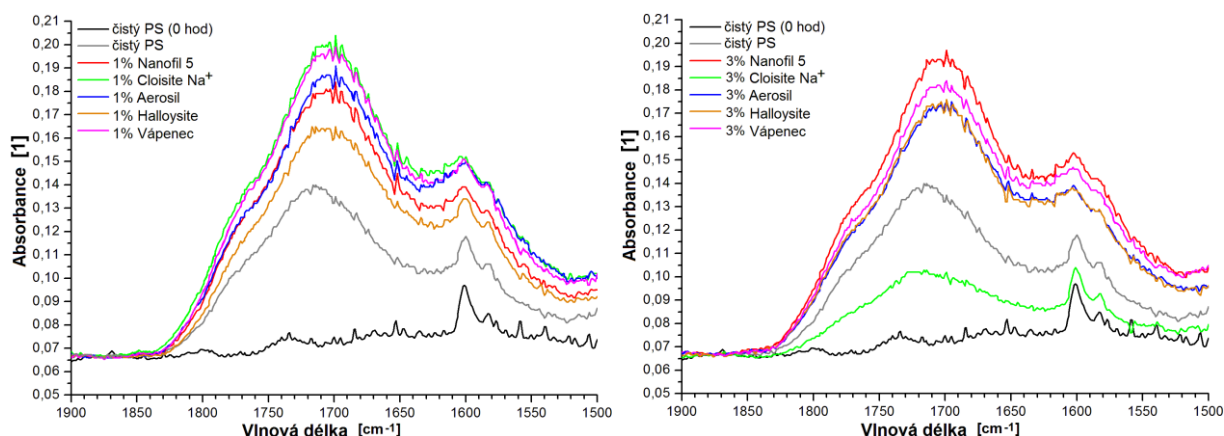
6.6. Posouzení fotodegradace

Mnoho studií se věnuje jílovým nanokompozitům v oblasti mechanických i bariérových vlastností, ale málo jich věnuje pozornost tomu, jak materiály obsahující tato nanoplniva stárnou účinkem UV části světelného spektra [92]. Tato skutečnost je důležitá při uvažování o využití materiálů v exteriérech.

Přestože polystyren a jeho fenylová skupina neabsorbují sluneční záření, je na něj polystyren citlivý a poměrně hodně žloutne. K iniciaci dojde odloučením vodíkového atomu a vytvořením radikálu. První radikál je pravděpodobně vytvořen nějakými nečistotami citlivými na fotony, které jsou v materiálech vždy přítomny. Při fotodegradaci PS dochází k fotolytickým a fotooxidačním reakcím. Žloutnutí pak může být způsobeno vznikem dvojných vazeb nebo důsledkem souboru reakcí počínajících makroradikálem PS a končících deriváty quinometanu [105,122]. Degradace UV zářením dosahuje u PS do hloubky 2 μm od povrchu vzorku, přičemž největší efekt je ve vrstvě do 0,6 μm [123].

Tato část práce se zabývala zhodnocením a porovnáním stárnutí plněného PS a HIPS, kdy vzorky byly připraveny ve dvoušneku respektive v hnětiči. Použita byla široká škála plniv s různým tvarem částic – Nanofil 5, Cloisite Na⁺, Aerosil, Halloysite, vápenec, v koncentraci 1 a 3 %. Porovnávanými veličinami byly karbonylový poměr (KP) [107] vypočtený dle Rovnice (1), index žlutosti (YI) dle normy ASTM E313 a propustnost pro světlo (LT). Pro lepší porovnání byly pro grafy použity procentuální změny dvou posledních veličin, tedy změna indexu žlutosti a změna propustnosti pro světlo vypočtené dle Rovnic (2) a (3).

Naměřené výsledky ukazují rozdíly stárnutí jak mezi plněnými materiály a čistou maticí, tak mezi oběma maticemi (PS a HIPS). Obr. 30 ukazuje konečný vzrůst píku v karbonylové oblasti po 560 hodinách fotodegradace. U všech plněných vzorků je tento pík vyšší než v případě neplněného PS.



Obrázek 30. Karbonylová oblast FTIR spektra po 560 hodinách fotodegradace pro PS a plněné vzorky.

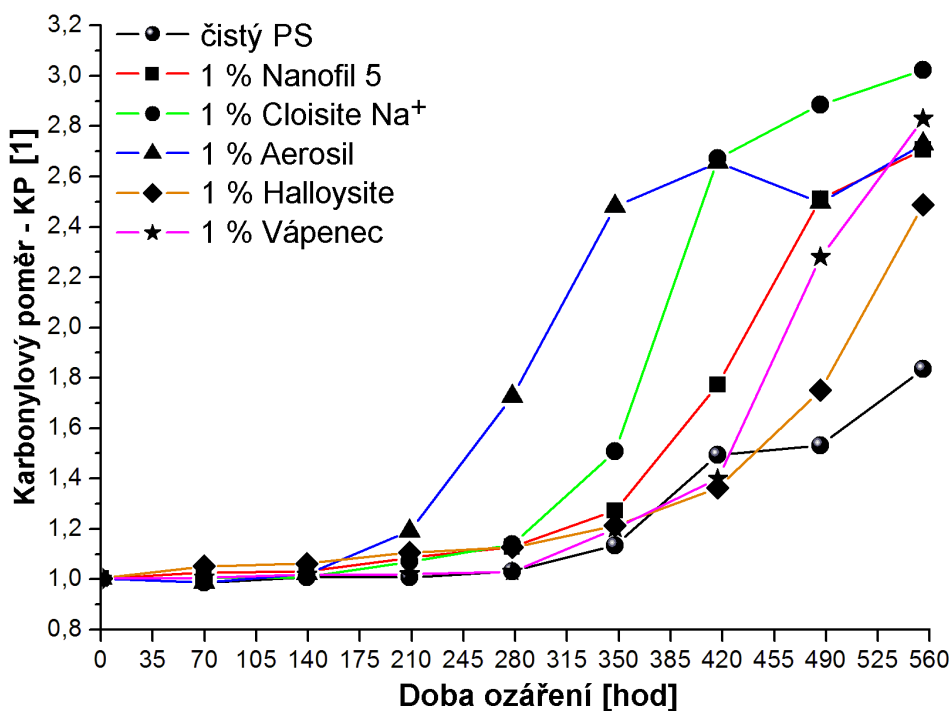
Karbonylový poměr PS (nano)kompozitů znatelně vzrostl a to u téměř všech plněných vzorků více než u čistého PS (Tab. 9). Připravené (nano)kompozity jsou tedy zřejmě náchylnější k fotodegradaci než neplněný polymer. Možným

vysvětlením je, že částice plniva působí jako nečistoty a iniciují tak proces degradace. Jak lze vidět na Obr. 31, prvních 140 hodin ozáření, u některých vzorků až 210 hodin, nedochází téměř k žádným změnám v hodnotě KP, tato doba by se tedy dala označit jako počáteční plató. Vzorky s matricí HIPS (Obr. 32) však vykazují jiné chování. Čistý houževnatý polystyren je ve srovnání s polystyrenem daleko méně odolný UV záření. To by mohlo být způsobeno nenasyčenými dvojnými vazbami na řetězcích kaučuku obsaženém v jeho struktuře, neboť dvojně vazby jsou náchylné k oxidačním reakcím. Zajímavé je, že i když konečné hodnoty KP jsou pro všechna plniva i koncentrace velmi podobné, vývoj hodnot a tedy průběh stárnutí je poměrně rozdílný. Většina HIPS (nano)kompozitů během doby ozáření dosahovala nižších hodnot KP, konečné hodnoty jsou však velmi podobné KP čistého HIPS, maximálně o 15 % nižší, sklon k fotodegradaci v dlouhodobějším pohledu je tedy pro plněný i neplněný HIPS podobný.

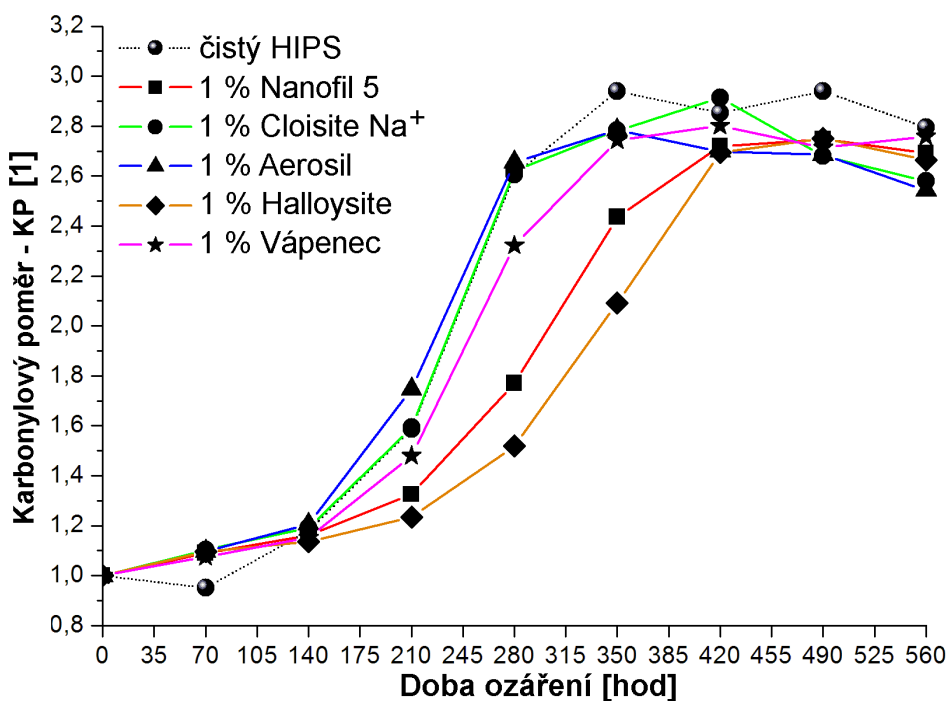
Pokud vzorek s Cloisite Na⁺ v 3 % plnění je v případě PS matrice jediný, který má konečný karbonylový poměr nižší než samotný PS, v případě HIPS matrice je pak jediný, který alespoň prodloužil počáteční plató a lze u něj mluvit o zpomalení průběhu fotodegradace.

Tabulka 9. Hodnoty KP pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace.

Doba ozáření	Čistá matrice	Nanofil 5		Cloisite Na ⁺		Aerosil		Halloysite		Vápenec	
		1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %
	PS	Karbonylový poměr - KP [1]									
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
70	0,98	1,02	1,01	1,00	1,03	0,99	1,01	1,05	1,00	1,00	1,02
140	1,01	1,03	1,03	1,01	1,04	1,02	1,02	1,06	1,04	1,01	1,03
210	1,01	1,08	1,09	1,07	1,02	1,19	1,08	1,10	1,12	1,02	1,16
280	1,03	1,12	1,26	1,14	1,05	1,72	1,33	1,12	1,51	1,03	1,64
350	1,13	1,27	2,13	1,50	1,13	2,47	2,10	1,21	2,54	1,20	2,65
420	1,49	1,76	2,68	2,66	1,25	2,64	2,55	1,36	2,66	1,39	2,59
490	1,53	2,50	2,88	2,87	1,40	2,48	2,76	1,74	2,54	2,27	2,72
560	1,83	2,69	2,81	3,00	1,47	2,71	2,48	2,47	2,47	2,81	2,65
	HIPS	Karbonylový poměr - KP [1]									
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
70	0,95	1,09	1,08	1,10	1,06	1,10	1,10	1,10	1,12	1,08	1,11
140	1,18	1,16	1,21	1,19	1,08	1,21	1,16	1,14	1,21	1,15	1,23
210	1,59	1,33	1,69	1,59	1,15	1,75	1,31	1,23	1,59	1,48	1,84
280	2,61	1,77	2,45	2,62	1,25	2,66	1,67	1,52	2,37	2,32	2,62
350	2,94	2,44	2,73	2,78	1,49	2,78	1,82	2,09	2,40	2,74	2,60
420	2,85	2,72	2,65	2,91	2,05	2,70	2,61	2,69	2,81	2,80	2,64
490	2,94	2,75	2,49	2,68	2,77	2,68	2,47	2,75	2,64	2,71	2,76
560	2,79	2,69	2,45	2,58	2,53	2,54	2,76	2,66	2,68	2,76	2,64



Obrázek 31. KP během fotodegradace pro vzorky PS s plněním 1 %.



Obrázek 32. KP během fotodegradace pro vzorky HIPS s plněním 1 %.

Změna barvy vzorků během fotodegradace byla hodnocena pomocí indexu žlutosti (Tab. 10). Pro lepší posouzení je pro grafy (Obr. 33,34) použita veličina změna indexu žlutosti, která udává procentuální změnu žlutosti vzorku po fotodegradaci vůči hodnotě před fotodegradací. Rozsah osy y byl stanoven do 2800% z důvodu lepšího porovnání PS a HIPS vzorků.

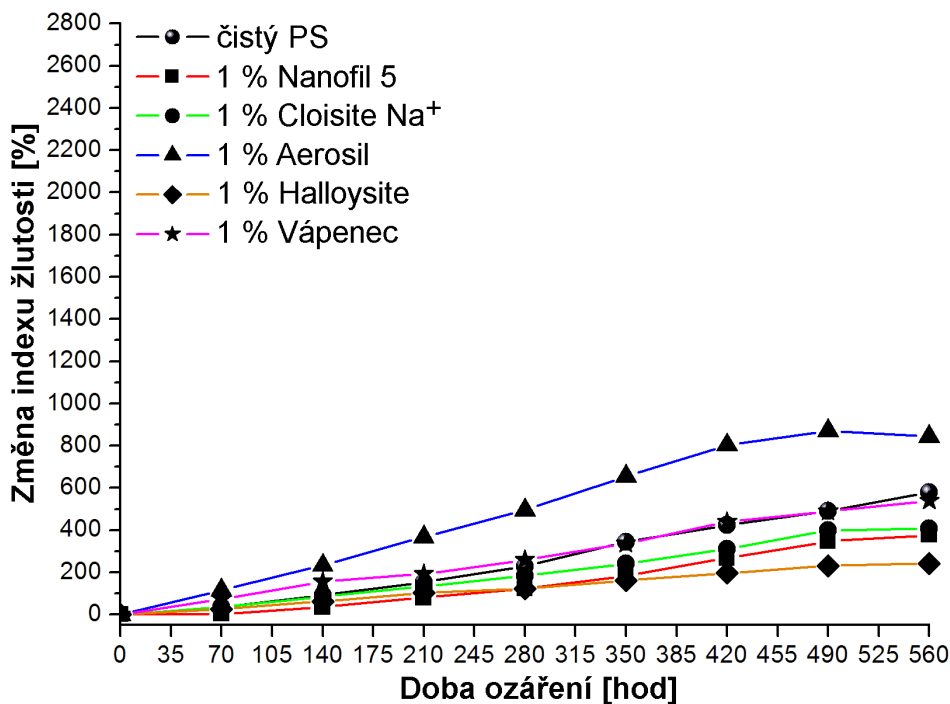
Na počátku je důležité říci, že přidáním všech vybraných plniv do polymerní matrice došlo ke zvýšení YI oproti neplněným polymerům. Plniva tedy zabarvují matrice, tento fakt je markantnější u HIPS než u PS.

PS během fotodegradace žloutne (nejen) z důvodu tvorby dvojných vazeb, jak bylo řečeno v úvodu. Průběh hodnot plněných materiálů je podobný pro obě plnění daného plniva. Většina plněných vzorků má konečnou změnu YI nižší než čistý PS, zežloutly tedy v průběhu fotodegradace méně. Jedinou výjimkou je Aerosil. Je možné, že toto nanoplnivo zapříčiňuje vyšší tvorbu dvojných vazeb na řetězcích PS. Druhou možností by mohl být vliv modifikačního činidla této modifikované siliky, pokud by bylo náchylné ke žloutnutí, výrobce však druh modifikace neuvádí.

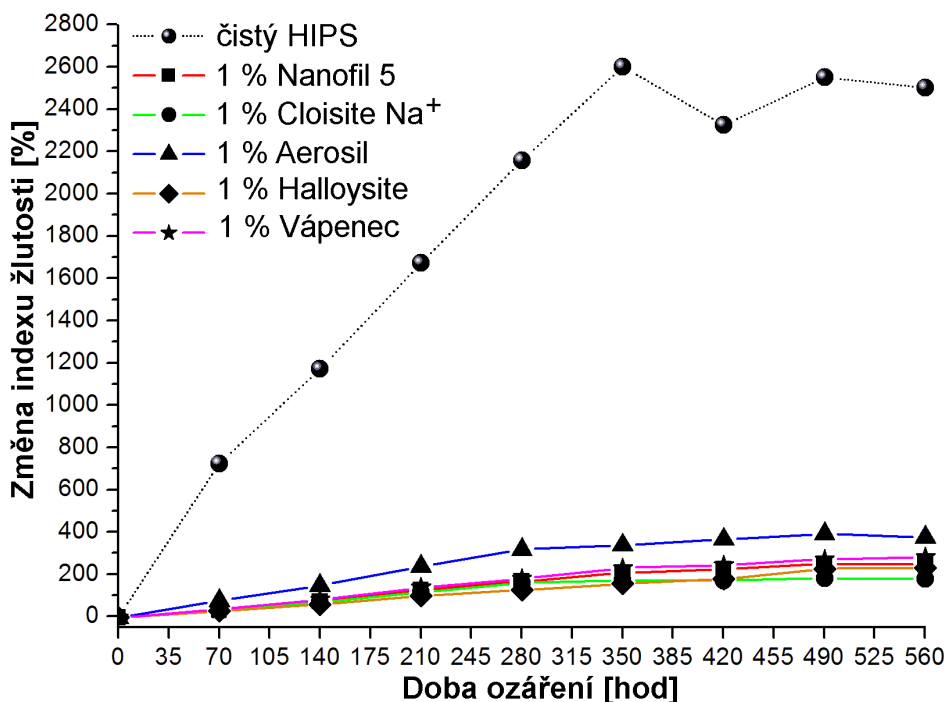
Jak lze vidět na Obr. 34, čistý HIPS zežloutl o téměř 2600 % oproti původní hodnotě YI, reálná konečná hodnota indexu žlutosti po fotodegradaci je však jen 2,5 krát vyšší než u čistého PS. Jednoznačné však je, že HIPS žloutne více než PS, neboť se u něj zřejmě kombinuje efekt žloutnutí (tvorba dvojných vazeb) PS a kaučukové složky. Důležitým výsledkem je, že všechny hodnocené (nano)kompozity dosáhly znatelně nižších hodnot změny YI než HIPS.

Tabulka 10. Hodnoty YI pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace.

Doba ozáření	Čistá matrice	Nanofil 5		Cloisite Na ⁺		Aerosil		Halloysite		Vápenec	
		1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %
	PS	Index žlutosti - YI [1]									
0	3,9	10,5	19,9	12,7	31,1	6,6	8,5	16,0	29,1	7,3	14,4
70	5,4	10,8	23,9	17,3	50,7	14,2	17,0	20,1	44,0	12,7	23,5
140	7,6	14,2	30,1	23,6	60,6	22,0	26,3	26,1	50,8	18,7	33,7
210	10,0	18,8	33,8	29,8	63,2	30,9	35,9	32,5	57,7	21,4	43,5
280	13,0	23,2	41,2	36,0	68,4	39,6	43,2	35,5	63,2	26,2	51,4
350	17,5	29,7	52,8	43,5	72,4	49,9	51,9	42,0	69,5	31,9	60,7
420	20,6	38,5	68,1	52,5	78,1	59,7	60,3	47,6	78,2	39,5	67,8
490	23,3	46,7	69,5	63,5	81,5	64,2	64,4	53,1	80,6	43,0	70,8
560	26,8	49,9	71,6	64,7	80,2	62,4	64,0	54,9	81,0	46,8	70,9
	HIPS	Index žlutosti - YI [1]									
0	2,6	22,0	31,3	27,2	44,0	15,8	17,3	23,1	35,0	19,1	23,8
70	21,4	29,5	36,6	37,6	41,7	28,4	26,3	30,3	44,6	26,5	32,5
140	32,9	38,7	46,5	47,2	49,4	39,5	35,3	37,7	53,2	35,4	42,9
210	45,8	50,8	59,2	59,6	56,1	53,8	45,9	46,6	64,1	46,3	55,5
280	58,4	59,5	70,6	72,0	60,3	66,5	55,0	53,1	74,4	54,4	67,0
350	69,8	68,6	79,6	75,8	66,4	69,7	55,6	60,1	72,0	64,2	64,1
420	62,7	72,2	80,6	75,0	70,8	74,1	64,9	65,3	78,5	66,8	70,5
490	68,5	78,0	80,9	77,8	79,5	78,1	70,5	76,3	81,1	72,0	76,9
560	67,3	77,1	80,3	77,4	81,2	75,5	70,4	77,7	82,5	73,9	74,4



Obrázek 33. Změna YI během fotodegradace pro vzorky PS s plněním 1 %.



Obrázek 34. Změna YI během fotodegradace pro vzorky HIPS s plněním 1 %.

Stejně jako u indexu žlutosti, mají plniva negativní vliv na počáteční hodnotu i u propustnosti pro světlo (Tab. 11). Plniva zřejmě odráží část viditelného světla pod takovými úhly, že neprochází vzorkem a dalo by se tedy říci, že určitým způsobem pohlcují či odstiňují část světla. Pro grafy byla opět použita veličina změny hodnoty LT, která udává procentuální změnu hodnoty propustnosti pro světlo vzorku po fotodegradaci vůči hodnotě před fotodegradací. Jak je pak

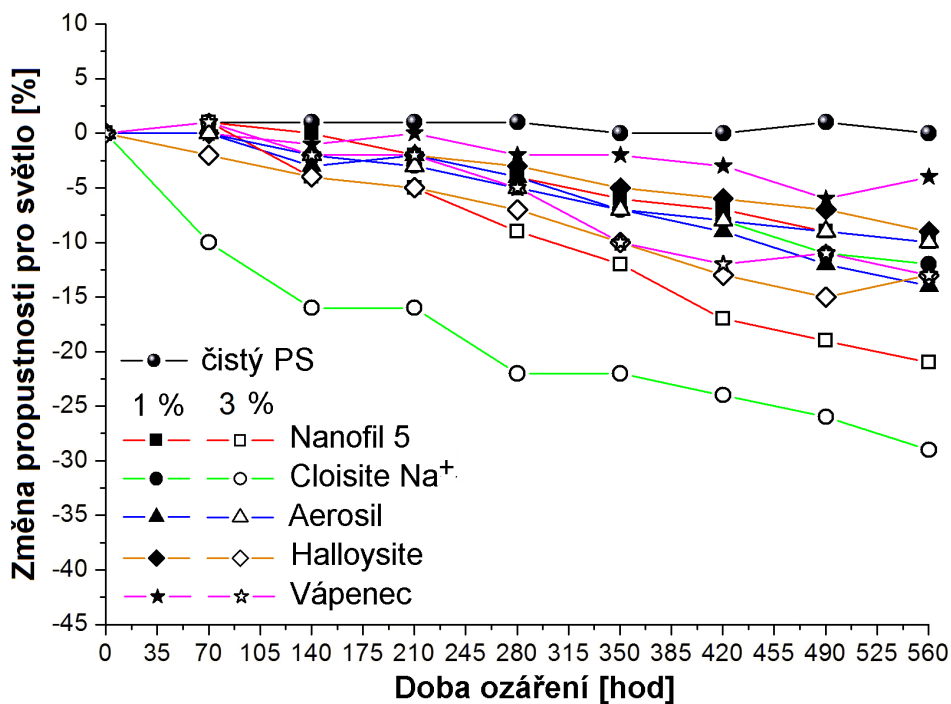
patrné na Obr. 35, u většiny PS (nano)kompozitů došlo k většímu snížení propustnosti pro světlo než u čistého PS. Ve srovnání koncentrací (nano)plniv, horších výsledků dosahují vždy 3 % plněné materiály, což je zřejmě důsledek právě vyšší koncentrace. Zajímavým výsledkem je, že hodnota LT u čistého PS se po fotodegradaci téměř nezměnila.

Zatímco k snížení LT u (nano)kompozitů s PS dochází pozvolně, u většiny HIPS materiálů je prvních 210 hodin změna jen malá a pak hodnoty klesají strměji (Obr. 36). Zvýšení hodnot LT v určité době průběhu fotodegradace u některých vzorků je pravděpodobně způsobeno nějakou chybou měření. Nejmarkantnější je tato chyba u čistého HIPS, kde kdyby pokračoval nastavený trend snižování, jeho výsledky by byly horší než výsledky (nano)kompozitů.

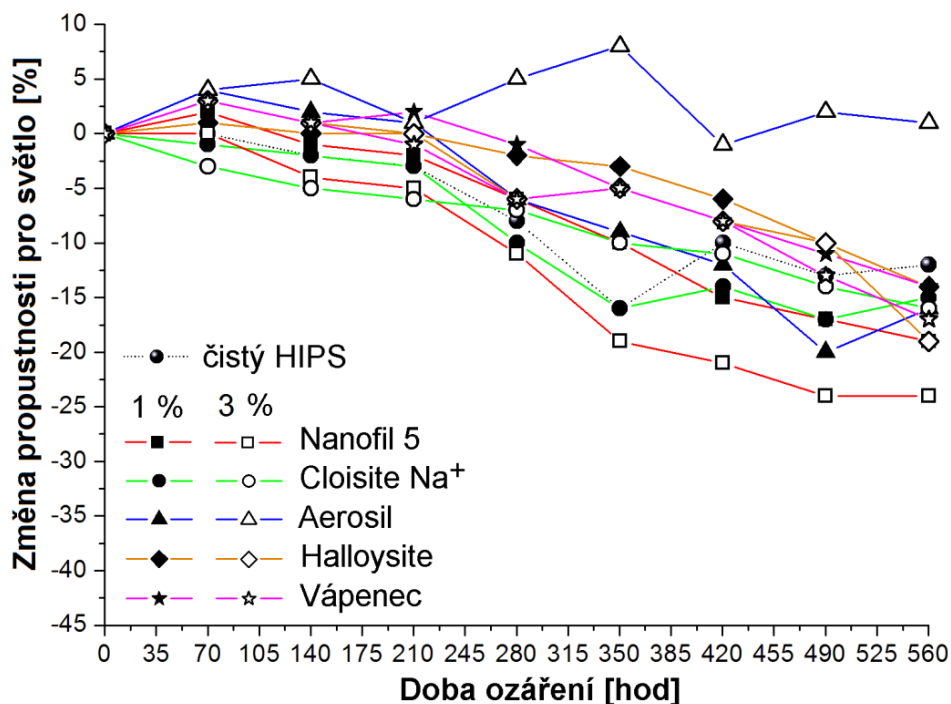
Z výsledků je patrná souvislost mezi měřeními YI a LT. Čím menší vzrůst indexu žlutosti tím vyšší snížení propustnosti pro světlo. Tato de facto nepřímá úměrnost naznačuje, že čím více (nano)plnivo pohlcuje či odstiňuje část procházejícího světla, tím lépe působí na snížení fotodegradace projevující se žloutnutím.

Tabulka 11. Hodnoty LT pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace.

Doba ozáření	Čistá matrice	Nanofil 5		Cloisite Na ⁺		Aerosil		Halloysite		Vápenec	
		1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %	1 %	3 %
	PS	Propustnost pro světlo - LT [%]									
0	87,6	81,1	74,4	83,8	66,8	85,5	79,4	85,3	79,6	84,1	76,5
70	88,9	82,3	75,4	83,7	60,3	85,5	79,4	85,2	77,9	84,4	77,1
140	88,4	80,8	71,3	82,0	55,9	82,7	77,5	83,9	76,2	83,2	75,3
210	88,6	79,4	70,6	81,7	56,0	83,8	77,4	83,4	75,7	83,9	75,3
280	88,5	77,9	67,8	79,9	52,3	82,4	75,2	82,5	73,7	82,7	73,0
350	87,3	76,1	65,1	78,2	51,9	79,8	73,8	81,3	71,4	82,0	69,1
420	87,8	75,6	61,5	77,3	50,6	77,5	72,7	80,5	69,6	81,8	67,6
490	88,1	74,1	60,1	74,6	49,6	75,2	72,1	79,3	67,9	79,3	68,0
560	87,2	73,1	59,1	73,7	47,6	74,0	71,6	78,0	69,0	81,0	66,8
	HIPS	Propustnost pro světlo - LT [%]									
0	50,4	46,9	42,7	44,7	40,5	49,2	44,5	49,6	45,9	47,7	46,9
70	50,2	47,6	42,9	44,3	39,5	51,3	46,5	50,2	47,2	49,1	48,1
140	49,3	46,2	41,1	43,9	38,3	50,0	46,7	49,6	46,2	48,4	47,1
210	48,8	45,7	40,4	43,2	38,0	49,5	45,0	49,8	45,9	48,6	46,4
280	46,4	43,9	38,1	40,4	37,6	46,2	46,7	48,7	43,2	47,0	44,0
350	42,2	42,0	34,8	37,6	36,4	44,9	48,2	48,2	43,8	45,5	44,6
420	45,4	40,0	33,7	38,7	36,0	43,1	44,2	46,6	42,1	43,8	43,0
490	43,9	39,0	32,3	37,3	34,8	39,6	45,5	44,6	41,1	42,6	40,9
560	44,2	38,0	32,4	38,1	34,2	41,2	44,9	42,8	37,3	40,9	39,1



Obrázek 35. Změna LT během fotodegradace pro vzorky PS.



Obrázek 36. Změna LT během fotodegradace pro vzorky HIPS.

Zhodnocení vlivu kompatibilizátorů na disperzi jílových nanoplňiv v matrici houževnatého polystyrenu v Kapitole 6.2 ukázalo pozitivní výsledky. Z tohoto důvodu byly vzorky obsahující Nanofil 5 a dva rozdílné typy kompatibilizátorů podrobeny také urychlenému UV stárnutí, aby bylo možné posoudit, zda přidavek kompatibilizátorů nebo zlepšení disperze jílových nanoplňiv působí

nějaké změny fotodegradace. Obsah jílového plniva byl 1 a 3 % přičemž obsah kompatibilizátorů byl vždy 5 %.

Výsledky měření jsou zpracovány v Tab. 12. Hodnoty karbonylového poměru po 560 hodinách urychleného UV stárnutí jsou velmi podobné v případě vzorků s i bez kompatibilizátorů, přestože průběh vzrůstu se liší. U vzorku s 1 % Nanofil 5 a 5 % SMA 3000P by se dalo mluvit alespoň o zpomalení rychlosti stárnutí.

Tabulka 12. Hodnoty KP, YI, LT pro vzorky HIPS s N 5 a kompatibilizátory.

Doba ozáření	Čistá matrice	1 % Nanofil 5			3 % Nanofil 5		
		-	SMA 1000P	SMA 3000P	-	SMA 1000P	SMA 3000P
	HIPS	Karbonylový poměr - KP [1]					
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
70	0,95	1,09	1,06	1,05	1,08	1,12	1,18
140	1,18	1,16	1,11	1,13	1,21	1,20	1,18
210	1,59	1,33	1,22	1,22	1,69	1,94	1,57
280	2,61	1,77	1,65	1,30	2,45	2,76	2,56
350	2,94	2,44	1,83	1,59	2,73	2,74	2,80
420	2,85	2,72	2,47	2,10	2,65	2,89	2,77
490	2,94	2,75	2,66	2,53	2,49	2,68	2,65
560	2,79	2,69	2,69	2,69	2,45	2,57	2,44
	HIPS	Index žlutosti - YI [1]					
0	2,6	22,0	42,4	36,2	31,3	55,4	46,9
70	21,4	29,5	39,2	30,4	36,6	48,4	40,9
140	32,9	38,7	45,6	36,4	46,5	55,9	47,2
210	45,8	50,8	54,0	46,3	59,2	66,5	57,2
280	58,4	59,5	60,8	51,6	70,6	76,8	68,0
350	69,8	68,6	64,3	54,9	79,6	75,6	73,5
420	62,7	72,2	73,3	64,3	80,6	82,7	73,4
490	68,5	78,0	80,0	75,0	80,9	86,9	80,0
560	67,3	77,1	77,2	72,8	80,3	84,7	80,9
	HIPS	Propustnost pro světlo - LT [%]					
0	50,4	46,9	46,3	48,1	42,7	39,9	36,9
70	50,2	47,6	46,9	48,3	42,9	39,7	35,6
140	49,3	46,2	46,4	46,9	41,1	39,1	35,0
210	48,8	45,7	45,9	47,9	40,4	38,3	34,4
280	46,4	43,9	44,3	45,1	38,1	36,3	32,9
350	42,2	42,0	43,4	44,6	34,8	35,5	31,0
420	45,4	40,0	42,2	44,0	33,7	34,7	30,5
490	43,9	39,0	40,5	43,0	32,3	33,2	29,5
560	44,2	38,0	41,0	42,0	32,4	33,8	29,2

V případě indexu žlutosti je třeba v první řadě konstatovat, že vzorky obsahující jílové plnivo i kompatibilizátory mají počáteční YI vyšší než vzorky jen s jílem. Rozdíl hodnot je výrazný. Kompatibilizátory tedy zvyšují zabarvení matrice polymeru. Konečné hodnoty YI jsou však velmi podobné v případě vzorků s i bez kompatibilizátorů, dá se tedy říci, že v průběhu stárnutí vzorky obsahující jíl i kompatibilizátory zežloutly výrazně méně než vzorky jen s jílovým plnivem. Vykazují tedy během stárnutí větší barevnou stálost.

Propustnost pro světlo však přidavek kompatibilizátorů příliš nezměnil. A to jak v případě počátečních hodnot, tak hodnot po stárnutí. V obou případech jsou výsledky měření velmi podobné u vzorků jen s jíly i s kombinací jílu a kompatibilizátoru. Dalo by se tedy říci, že veličinu propustnosti pro světlo kompatibilizátory ovlivňují jen zanedbatelně.

Z celkového pohledu zhodnocení fotodegradace vzorků s kombinací jílu a kompatibilizátorů, které mají pravděpodobně lepší disperzi plniva v polymerní matrici než vzorky obsahující jen jíly, lze říci, že disperze plniva má jen malý vliv na projevy stárnutí hodnocené karbonylovým poměrem a propustností pro světlo. U indexu žlutosti je otázkou, do jaké míry je zlepšení barevné stálosti během fotodegradace způsobeno lepší disperzí nanoplňiva nebo přítomností kompatibilizátoru.

Dílní výsledky z této části práce byly prezentovány na konferenci IDS 2012. Souhrnné výsledky jsou pak zpracovány v článku pro impaktovaný časopis, který je v současné době ve formě manuskriptu:

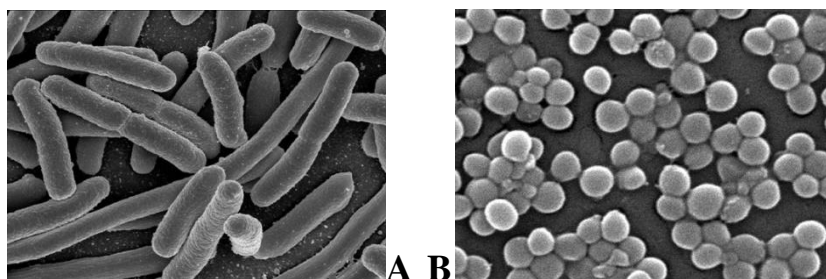
Dujkova Z., Hanulíková B., Merinská D.; Photodegradation of Polystyrene Composites and Nanocomposites; *manuskript*; 2014.

6.7. Antibakteriální vlastnosti

Některé ze styrenových plastů mají využití v oblasti obalového průmyslu. Pro rozšíření jejich využití jako obalů např. potravinářských výrobků by mohlo být přínosné, pokud by měly antibakteriální vlastnosti. Toho se u polymerů dá dosáhnout přidáním plniv s antibakteriálními vlastnostmi, jako jsou například částice stříbra, oxid zinku nebo oxid titaničitý.

Pokud jde o antibakteriální vlastnosti způsobené přidáním stříbra, literatura se věnuje převážně tomu ve formě nanočástic [124-132]. Tato část práce však byla zaměřena na posouzení možnosti přípravy polystyrenu s antibakteriálními vlastnostmi pomocí různých typů stříbra – ať už v podobě prášku s velikostí částic do 100 nm, acetátu stříbra nebo fosfátu stříbra. Použito bylo také komerční antibakteriální plnivo Irguard B5000, což by měl být zeolitový nosič se stříbrnými ionty (zeolit je hlinitokřemičitý minerál, u něhož je stejně jako u vrstevnatých jílu, možná výměna iontů a absorpce různých molekul). Posuzován byl také nanokompozit s Nanofilem 5. Obsah plniva byl vždy 3 %.

Použitými mikroorganismy byly *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* (Obr. 37). *Staphylococcus aureus* se nachází přibližně u jedné třetiny lidí na sliznici a kůži a nevyvolává žádné potíže, dokud není narušena přirozená odolnost člověka. V takovém případě pak působí jako patogen – proniká do tkání a způsobuje onemocnění od kožních infekcí přes záněty vnitřních orgánů až po smrtelně probíhající systémová onemocnění. Jeho rezistence je poměrně vysoká, odolává některým dezinfekčním přípravkům a většina jeho kmenů je rezistentní vůči penicilinu. Naopak *E.coli* je citlivá na většinu antibiotik. Je přirozenou součástí střevní mikroflóry teplokrevných živočichů, kde znemožňuje průnik patogenů a podílí se na tvorbě vitamínů, především vitamínu K. Mimo střevo se ovšem *E. coli* stává patogenem a je prvním indikátorem fekálního znečištění pitné vody. Některé kmeny vyvolávají u člověka infekci močových cest, infekce ran s hnisavými procesy a průjemová onemocnění [133].

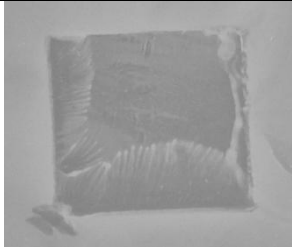
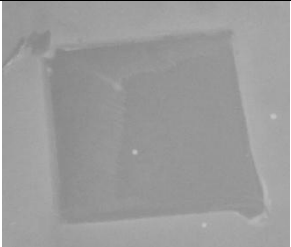

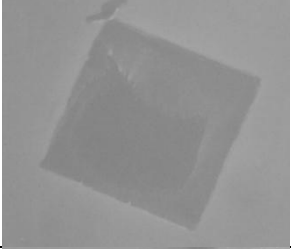
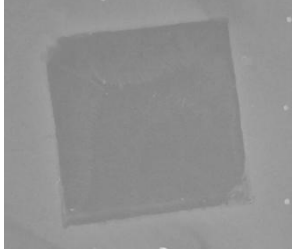
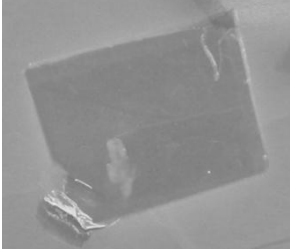
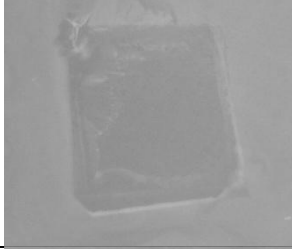
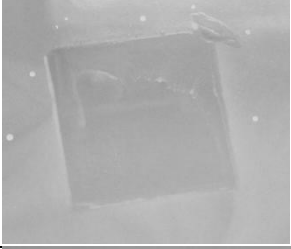
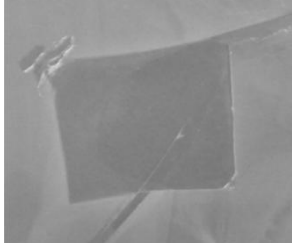
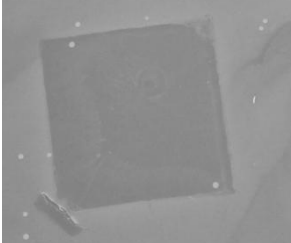


Obrázek 37. *Escherichia coli* (A) a *Staphylococcus aureus* (B)[134,135].





Výsledky mikrobiologických testů ukázaly, že ani jedno ze zvolených plniv nemá vliv na antibakteriální vlastnosti PS. Z obrázků v Tab. 13 je patrné, že bakteriální zárust na místě po vyjmutí vzorku je téměř stejný v případě čistého i plněného PS. Připravené vzorky tedy nemají antibakteriální vlastnosti. Možným vysvětlením nenaplnění předpokladu účinku částic stříbra jako

antibakteriálního plniva v tomto případě může být to, že částice plniv jsou uzavřeny v matrici polymeru a nemají tak šanci přijít do styku s bakteriemi a projevit účinek. Toto vysvětlení potvrzují i fotografie z testů, při nichž byla přímo na živné půdy aplikována samotná plniva obsahující stříbro v různé podobě (Tab. 14). Lze na nich vidět oblast kolem nanosení plniva, kde se pravděpodobně projevuje inhibující účinek na růst bakterií. To naznačuje, že možností přípravy PS s antibakteriálními vlastnostmi by mohla být metoda povlakování nebo jiného povrchového nanášení.

Tabulka 13. Fotografie některých výsledků mikrobiologických testů.

	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Čisté PS		
Acetát stříbra		
Fosfát stříbra		
Irgaguard B5000		
Nanofil 5		

Tabulka 14. Fotografie některých výsledků mikrobiologických testů plniv.

	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Acetát stříbra		
Fosfát stříbra		

U jílového nanopliva Nanofil 5 se antibakteriální účinek nečekal, byl použit z důvodu posouzení, zda tento druh plniv nepodporuje růst bakterií. Z výsledků testů lze říci, že tomu tak není.

Některé výsledky z této části práce byly použity v příspěvku na konferenci MATERIALS'11.

7. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Mnoho studií se v současnosti zabývá nanokompozity s jílovými plnivými s různými typy polymerních matic. Ty s maticí polystyrenu nebo jiných styrenových plastů však tvoří jen nevelkou část. Široké rozpětí vlastností a velká škála plniv zkoumaných a použitých v této disertační práci tedy tvoří kamínky do mozaiky dosud provedeného výzkumu.

Některé části práce byly koncipovány v ohledu na využití styrenových plastů, např. posouzení plynopropustnosti důležité v obalovém průmyslu, nebo možnosti zlepšení jejich negativních vlastností, např. hořlavosti v části o synergickém efektu retardace hoření. Výzkum byl tedy směřován tak aby bylo možné jeho případné budoucí využití. To by mohlo být snazší i tím, že pro přípravu (nano)kompozitů byla použita metoda mísení v tavenině, jejíž využití v průmyslu je nejjednodušší.

K využití výsledků je však ještě daleko. Nejdříve je potřeba zhodnotit, zda jsou dosažená zlepšení dostatečná a pak je ověřit dalšími měřeními. Výzkum v rámci disertační práce tedy spíše otevřel cestu k výzkumu dalšímu.

ZÁVĚR

V teoretické části této disertační práce jsou v první řadě představena jílová nanoplňiva a nanokompozitní materiály je obsahující. Popsána je problematika disperze jílových plniv v polymerní matrici, která je většinou velmi důležitá pro zlepšení vlastností jílových nanokompozitů oproti čisté matrici. Dosažení co nejlepší disperze je kombinací několika faktorů, především výběru vhodně upraveného jílového plniva pro daný polymer a metody přípravy, případně použití vhodných kompatibilizátorů.

Kromě seznámení se styrenovými polymery, především polystyrenem a houževnatým polystyrenem, které jsou dále použity v praktické části, je nastíněna současná situace nanokompozitů na bázi styrenových plastů s jíly. Nejčastěji zkoumanými a posuzovanými vlastnostmi jsou samozřejmě ty mechanické, vzhledem k aplikacím styrenových plastů v obalovém průmyslu ty bariérové a vzhledem k vysoké hořlavosti těchto polymerů pak vliv plniv na retardaci hoření. I těmto oblastem je věnována experimentální část disertační práce, která je tematicky rozdělena do několika kapitol.

Zkoumána byla v první řadě disperze plniv a to konkrétně vliv výrobního zařízení a vliv kompatibilizátorů. V prvním případě bylo zjištěno, že mezi výsledky dvou vybraných zařízení – dvoušnekového vytlačovacího stroje a hnětiče – není téměř rozdíl. V druhém případě byl prokázán pozitivní efekt použití kompatibilizátorů na disperzi jílových nanoplňiv v matrici houževnatého polystyrenu.

Pokud se týká mechanických vlastností, měření potvrdila výsledky nalezené v literatuře, tedy že u styrenových polymerů nedochází přidavkem nanoplňiva vždy ke zlepšení. Avšak jedním z výsledků dynamické mechanické analýzy bylo, že u plněných vzorků vzrostla teplota skelného přechodu, což znamená možné využití těchto materiálů do vyšších teplot než je samotný polystyren.

Důležitým výsledkem týkajícím se hořlavosti, je prokázání synergického efektu konvenčního retardéru hoření TPP a jílového nanoplňiva Nanofil 5.

Dobré výsledky ukázaly také testy bariérových vlastností. Jílová plňiva a nanosilika mají pozitivní vliv na plynopropustnost, tedy snižují propustnost houževnatého polystyrenu pro plyny.

Další část výzkumu byla věnována porovnání fotodegradace (nano)kompozitů s matricí polystyrenu a houževnatého polystyrenu během urychleného stárnutí. Výsledky ukázaly, že v případě HIPS mají plňiva účinek na zmírnění stárnutí, patrné zejména výrazně nižší změnou indexu žlutosti. Závěrem provedených testů však také je, že samotná plňiva ovlivňují barevnost a propustnost pro světlo PS a HIPS.

V poslední části byla posuzována možnost přípravy PS s antibakteriálními vlastnostmi a to přidavkem různých forem částic stříbra. Přestože mikrobiologické testy ukázaly, že samotná plňiva pravděpodobně inhibují růst

vybraných bakterií, připravené plněné materiály tuto vlastnost nemají, neboť plnivo je pravděpodobně uzavřeno v matrici a nemůže projevit účinek, který má v přímém styku s bakteriemi. I tento negativní závěr však otevírá možnost k dalšímu výzkumu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **Reusch W.**; *Polymers* ; In: Virtual Textbook of Organic Chemistry [online]; 2010 [cit.2014-04-17]; <<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/polymers.htm>>.
- [2] **Autor –AB–**; *Výroba plastů ve světě roste*; MM Průmyslové spektrum, komerční příloha – Plasty [online]; 2005 [cit. 2011-08-18]; <<http://www.mmspektrum.com/clanek/vyroba-plastu-ve-svete-roste>>.
- [3] **Abušínov A.**; *Od plastů se v roce 2010 očekávalo více*; MM Průmyslové spektrum, Trendy – Plasty [online]; 2011 [cit. 2011-08-18]; <<http://www.mmspektrum.com/clanek/od-plastu-se-v-roce-2010-ocekavalo-vice>>.
- [4] **Plastics**; *Plastics – The Facts*; online publikace [online]; 2011 [cit. 2011-11-24]; <<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2011.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2>>.
- [5] **Vilčáková J.**; materiály z přednášek předmětu *Polymerní kompozity přírodní a syntetické*; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Fakulta technologická; 2007.
- [6] **Eckold G.**; *Design and Manufacture of Composite Structures*; Woodhead; Cambridge; 1994; 397 s.
- [7] **Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F.**; *Mat Res*; 2009; Vol. 12; p. 1–39.
- [8] **Kandola B.K.**; *Nanocomposites*; In: Horrocks and Price; Fire retardant materials; 2001; 204 s.; ISBN: 1-85573-419-2.
- [9] **Měřínská D.**; teze habilitační práce – *Jílové nanokompozity s polyolefinickou maticí* (Clay nanocomposites with polyolefinic matrix); Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Fakulta technologická; 2006; ISBN: 80-7318-499-0.
- [10] **Weiss Z.**; *Jílové materiály*; Univerzita Karlova; Praha; 2005; 281 s.; ISBN: 80-246-0868-5.
- [11] **Wypych G.**; *Handbook of Fillers - A Definitive User's Guide and Databook* (2nd Edition); ChemTec Publishing; 2000; 909 s.; el. ISBN: 978-1-59124-706-7.
- [12] **Utracki L.A.**; *Clay-containing polymeric nanocomposites Volume 1.*; Rapra Technology Limited; Shawbury; 2004, 786 s.; ISBN: 978-1-85957-487-4.
- [13] **Ciullo P.A.**; *Industrial Minerals and Their Uses - A Handbook and Formulary*; William Andrew Publishing/Noyes; New Jersey; 1996; 689 s.; ISBN: 978-0-8155-1408-4.
- [14] *Minerals by clas*; [online]; [cit. 2014-05-05]; <http://www.galleries.com/minerals/by_class.htm>.
- [15] **Ray S.S., Okamoto M.**; *Prog Polym Sci*; 2003; Vol. 28; p. 1539–1641.
- [16] **Svoboda a kol.**; *Encyklopedický slovník geologických věd*; Academia; Praha; 1983; s. 596-597.
- [17] **Alexandre M., Dubois P.**; *Mat Sci Eng*; 2000; Vol. 28; 1-2; p. 1–63.
- [18] **Fleischmanová L., Borsig, E.**; *Štruktúra, príprava a vlastnosti polymérov s obsahom anorganického nanoplňiva*; Vlákna a Textil; 2005; Vol. 12; p. 68–72.
- [19] **Kiliaris P., Papaspyrides C.D.**; *Prog Polym Sci*; 2010; Vol. 35; p. 902–958.
- [20] **Ray S.S., Bousmina S.**; *Prog Mater Sci*; 2005; Vol. 50; p. 962–1079.
- [21] **Cauvin L., Kondo D., Brieu M., Bhatnagar M.**; *Polym Test*; 2010; Vol. 29; p. 245–250.
- [22] **Kormann X.**; *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites*; Luleå, 2004. 29 s.
- [23] **Čapková P., Pospíšil M.**; *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*; 2001; Vol. 8; special issue.

- [24] **Hay J.N., Shaw S.J.**; *Clay-Based Nanocomposites*; A Review of Nanocomposites 2000 [online]; 2001 [cit. 2014-04-18]; <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=936>>.
- [25] **Okamoto M., Sinha Ray S.**; *Prog Polymer Sci*; 2003; Vol. 28; p. 1539–1641.
- [26] **Park Ch., Connell J.W., Smith J.G.**; *Organic/Inorganic Hybrid Polymer/Clay Nanocomposites* [online]; Langley Research Center; Hampton; Virginia; [online]; 2003 [cit. 2011-08-17]; <<http://www.nasatech.com/Briefs/Dec03/LAR16216.html>>.
- [27] **Zheng X., Juany D.D., Wilkie Ch.A.**; *Polym Degrad Stab*; 2006; Vol. 91; p. 108–113.
- [28] **Dong Y., Bhattacharyya D.**; *Composites: Part A*; 2008; Vol. 39; p. 1177–1191.
- [29] **Utracki L.A.**; *Commercial Polymer Blends*; Springer; Verlag; 1998; 720 s.; ISBN: 978-0-412-81020-6.
- [30] **Wang D., Wilkie Ch. A.**; *Polym Degrad Stab*; 2003; Vol. 80; p. 171–182.
- [31] **Bhiwankar N. N., Weiss R. A.**; *Polymer*; 2006; Vol. 47, p. 6684–6691.
- [32] **Panwar A., Choudhary V., Sharma D.K.**; *J Reinf Plast Comp*; 2013; Vol. 32; p. 740–757.
- [33] *Montmorillonite*; [online]; [cit. 2014-05-09]; <<http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/montmorillonite.pdf>>.
- [34] **Garea S.A.; Ghebaour A., Vasile E.**; *Mater Plast*; 2014; Vol. 51; p. 12–16.
- [35] *Halloysite Mineral Data*; [online]; [cit. 2014-05-09]; <<http://webmineral.com/data/Halloysite.shtml>>.
- [36] **Stoklasa K.**; materiály z přednášek předmětu *Makromolekulární chemie II*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; 2009.
- [37] **Osswald T.A.; Baur E.**; *International Plastics Handbook - The Resource for Plastics Engineers* (4th Edition); Hanser Publishers; 2006; 972 s.; el. ISBN: 978-1-61583-753-3
- [38] **James D.H., Castor W.M.**; *Styrene*; In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH; Weinheim; 2005; el. ISBN: 9783527306732.
- [39] **Švec P., Rosík L., Horák Z., Večerka F.**; *Polystyren a jeho modifikace*; Makromolekulární látky – svazek 33; SNTL-Státní nakladatelství technické literatury; Praha; 1985; 366 s.; ISBN: 04-633-85.
- [40] **Stoklasa K.**; materiály z přednášek předmětu *Makromolekulární chemie I*; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Fakulta technologická; 2009.
- [41] **Gibello H.**; *Styren a jeho polymery*; Makromolekulární látky – svazek 7; SNTL-Státní nakladatelství technické literatury; Praha; 1960; 216 s.
- [42] **Görtz H.-H.**; *Polystyrene: Syndiotactic*; In: Buschow et al.; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier; 2001; p. 7742–7744; el. ISBN: 978-0-08-052358-3.
- [43] **Gausepohl H., Niesser N.**; *Polystyrene and Styrene Copolymers*; In: Buschow et al.; *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier; 2001; p. 7735–7742; el. ISBN: 978-0-08-052358-3.
- [44] **Baker A.-M.M., Mead J.**; *Thermoplastics*; In: HARPER C. A.; *Modern Plastics Handbook*; McGraw-Hill; 2000; 1298 s.; el. ISBN: 978-1-59124-703-6.
- [45] **Brydson J.**; *Plastics Materials*; Elsevier; 1999; 920 s.; el. ISBN: 978-0-0805-1408-6.
- [46] **Ducháček V.**; *Polymery-výroby, vlastnosti, zpracování*; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; Praha; 2006; 280 s.; ISBN: 80-7080-617-6.
- [47] *Polystyrene Packaging Council*; [online]; [cit. 2014-05-11]; <<http://www.polystyrenepackaging.co.za/polystyreneapplications.htm>>.
- [48] **Mleziva J.**; *Polymery- výroba, struktura, vlastnosti a použití*; Sobotáles; Praha; 1993; 525 s.; ISBN: 80-90157041.
- [49] **Koplast** [online]. 2008 [cit. 2011-08-12]; <<http://www.koplast.cz/ostatni-plasty.html>>.
- [50] **Kong Q., Ruibin L., Zhang S.**; *J Polym Res*; 2008; Vol. 15; p. 453–458.

- [51] Mauroy H., Plivelic T.S., Hansen E.L., Fossum J.O., Helgesen G.; *J Phys Chem C*; 2013; Vol. 117; p. 19656–19663.
- [52] Akbari B., Bagheri R.; *Polym-plast Technol*; 2014; Vol. 53; p. 156–161.
- [53] Chang I-T., Sancaktar E.; *J Appl Polym Sci*; 2013; Vol. 130; p. 2336–2344.
- [54] Carastan D.J., Amurin L.G., Craievich A.F., do Carmo Goncalves M., Demarquett N.R.; *Polym Int*; 2014; Vol. 63; p. 184–194.
- [55] Paul P.K., Hussain S.A, Bhattacharjee D., Pal M.; *Bull Mater Sci*, 2013; Vol. 36; p. 361–366.
- [56] Greesh N., Ray S.S., Bandyopadhyay J.; *Ind Eng Chem Res*; 2013; Vol. 52; p. 16220–16231.
- [57] Kotomin S.V., Chang I-T., Sancaktar E., Yarikov D.; *Mech Compos Mater*; 2014; Vol. 49; p. 651–658.
- [58] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie Ch.A; *Polym Degrad Stab*; 2006; Vol. 91; p. 358–366.
- [59] Zhang J., Jiang D.D., Wang D., Wilkie C.A; *Polym Degrad Stab*; 2006; Vol. 91; p. 2665–2674.
- [60] Zheng X., Wilkie C.A; *Polym Degrad Stab*; 2003; Vol. 82; p. 441–450.
- [61] Su S., Jiang D.D., Wilkie C.A; *Polym Degrad Stab*; 2004; Vol. 84; p. 279–288.
- [62] Hwang S., Hsub P.P., Jui-ming Y. et al.; *Int Commun Heat Mass*; 2009; Vol 36; p. 799–805.
- [63] Nayak S.K., Mohanty S.; *J Appl Polym Sci*; 2008; Vol. 10; pp. 777–787.
- [64] Zhang J., Jiang D.D., Wang D., Wilkie C.A.; *Polym Adv Technol*; 2005; Vol. 16; p. 800–806.
- [65] Su S., Jiang D.D., Wilkie C.A.; *Polym Degrad Stab*; 2004; Vol. 83; p. 333–346.
- [66] Chigwada G., Wilkie C.A.; *Polym Degrad Stab*; 2003; Vol. 80; p. 551–557.
- [67] Yeh J.M., Chen C.L., Huang C.C.; *J Appl Polym Sci*; 2006; Vol. 99; p. 1576–1582.
- [68] Joseph P., Ebdon J.R.; *Recent developments in flame-retarding thermoplastics and thermosets*; In: Horrocks and Price; Fire retardant materials; 2001; 220 s.; ISBN: 1-85573-419-2.
- [69] Levchik S.V., Weil E.D.; *Polym Int*; 2008; Vol. 57; p. 431–448.
- [70] Kaspersma J., Doumen C., Munro S., Prins A.-M.; *Polym Degrad Stab*; 2002; Vol. 77; p. 325–331.
- [71] Larsen E.R., Ecker E.L.; *J Fire Sci*; 1986; Vol. 4; p. 261–275.
- [72] Barontini F., Cozzani V., Cuzzola A., Petarca L.; *Rapid Commun Mass Spectrom*; 2001; Vol. 15; p. 690–698.
- [73] Jang B.N., Wilkie C.A.; *Thermochim Acta*; 2005; Vol. 433; p. 1–12.
- [74] Wang J., Du J., Zhu J., Wilkie C.A.; *Polym Degrad Stab*; 2002; Vol. 77; p. 249–252.
- [75] Chigwada G., Wang D., Jiang D. D, Wilkie C.A.; *Polym Degrad Stab*; 2006; Vol. 91; p. 755–762.
- [76] Shan X.Y., Tai Q.L., Hu Y., Song L., Yuen R.C.K.K.; *Chem J Chinese U*; 2013; Vol. 34; p. 2431–2436.
- [77] Qilong T., Xueying S., Lei S., Siuming L., Richard K.K.Y., Yuan H.; *Polym Compos*; 2014; Vol. 35; P.167–173.
- [78] Janga B.N., Wilkie C.A.; *Polymer*; 2005; Vol. 46; p. 2933–2942.
- [79] Wang S., Hu Y., Zong R. et al.; *Appl Clay Sci*; 2004; Vol. 25; p. 49–55.
- [80] Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Camino G., Manero O.; *International Journal of Polymer Science*; 2008; Vol. 57, p. 245–257.
- [81] Chang S., Xie T., Yang G.; *J Appl Polym Sci*; 2008; Vol. 110; p. 2139–2144.
- [82] Braun U., Schartel B.; *Macromol Chem Phys*; 2004; Vol. 205; p. 2185–2196.

- [83] **Pant B.G., Kulkarni S.S., Panse D.G., Joshi S.G.;** *Polymer*; 1994; Vol. 35; p. 2549–2553.
- [84] **Dobiáš J., Čurda D.;** provizorní učební text – *Balení potravin*; [online]; 2004 [cit. 2011-08-13]; <http://www.vscht.cz/ktk/www_324/studium/B/B.pdf>.
- [85] **Giannakas A., Spanos C.G., Kourkoumelis N. et al.;** *Eur Polym J*; 2008; Vol. 44; p. 3915–3921.
- [86] **Nazarenko S., Meneghetti P., Julmon P. et al.;** *J Polym Sci: Part B*; 2007; Vol. 45; p. 1733–1753.
- [87] **Bourbigot S., LeBras M., Dabrowski F. et al.;** *Fire Mater*; 2000; Vol. 24; p. 201–208.
- [88] **Guo Z., Lee L.J., Tomasko D.L.;** *Ind Eng Chem Res*; 2008; Vol. 47; p. 9636–9643.
- [89] **Nazarenko S., Meneghetti P., Julmon P., Olson B. G., Qutubuddin S.;** *J Polym Sci Pol Phys*; 2007; Vol. 45; p. 1733–1753.
- [90] **Arona A., Padua G.W.;** *J Food Sci*; 2010; Vol. 75; p. 43–49.
- [91] **Hu D., Chen J., Sun S., Liu T., Zhao L.;** *Ind Eng Chem Res*; 2014; Vol. 53; p. 2673–2683.
- [92] **Bottino F.A., Di Pasquale G., Fabbri E., Orestano A., Pollicino A.;** *Polym Degrad Stab*; 2009; Vol. 94; p. 369–374.
- [93] **Oliveira C.F.P., Cremm S.R., Cruz G.H.S., Fechine G.J.M.;** *J Appl Polym Sci*; 2013; Vol. 128; p. 188–198.
- [94] **Synthos Kralupy a.s.;** materiálové listy výrobce *Polystyren KRASTEN 174*; 2009.
- [95] **Synthos Kralupy a.s.;** materiálové listy výrobce *Houževnatý polystyren KRASTEN 552M*; 2009.
- [96] **SÜD-CHEMIE AG Plastic Additives;** propagační materiály výrobce *Nanofil®*; 2010.
- [97] **Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K.;** *X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems*; Springer-Verlag; 2011; ISBN: 978-3-642-16634-1.
- [98] **Ramachandran V.S., Beaudin J.J.;** *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, principles, techniques and applications*; William Andrew Publishing/Noyes; 2001; ISBN: 0-8155-1437-9.
- [99] **Guinebretiere R.;** *X-ray diffraction by polycrystalline materials*; ISTE Ltd.; 2007; ISBN: 978-1-905209-21-7.
- [100] **Vondráček P.;** skripta *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*; VŠCHT Praha, 1988.
- [101] **Konečný P.;** disertační práce – *Gas permeability in rubber matrix*; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Fakulta technologická; 2007.
- [102] **ČSN ISO 868;** *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*; Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [103] **Horáček J.;** *Nauka o materiálu (návody na cvičení)*; Praha: Česká zemědělská Univerzita v Praze; 2004; 58 s.
- [104] **ČSN 62 1480;** *Stanovení odrazové pružnosti pryže*; Federální úřad pro normalizaci a měření; 1992.
- [105] **Wypych G.;** *Handbook of Material Weathering (4th Edition)*; ChemTec Publishing; 2008; 902 s.; el. ISBN: 978-1-60119-486-2
- [106] **Leroux F., Meddar L, Mailhot B.;** *Polymer*; 2005; Vol. 46; p. 3571–3578.
- [107] **Bottino F. A., Cinquegrani A. R., Di Pasquale J.;** *Polymer Testing*; 2004; Vol. 23; p. 779–789.
- [108] **Kong Q., Ruibin L., Zhang S.;** *J Polym Res*; 2008; Vol. 15, p. 453–458.
- [109] **Beyer G.;** *Polym Polym Compos*; 2005 Vol. 13; p. 529–538.
- [110] **Zhang J., Zhang H.P.;** *J Fire Sci*, 2005; Vol. 23; p. 193–208.

- [111] **Cinausero N., Azema N., Lopez-Cuesta J.-M., Cochez M., Ferriol M.**; *Polym Degrad Stab*; 2011; Vol.96; p. 1445–1454.
- [112] **Ma H.Y., Song P.A., Fang Z.P.**; *Science China Chemistry*; 2011; Vol. 54; p. 302–313.
- [113] **Katancic Z., Travas-Sejdi J., Hrnjak-Murgic Z.**; *Polym Degrad Stab*; 2011; Vol. 96; p. 2104–2111.
- [114] **Wang L., He X., Wilkie C.A.**; *Materials*; 2010; Vol. 3; p. 4580–4606.
- [115] **Porter D., Metcalf E., Thomas M.J.K.**; *Fire Mater*, 2000; Vol. 24; p. 45–52.
- [116] **Wang S., Hu Y., Zong R., Tang Y.**; *Applied Clay Science*; 2004; Vol. 25; p. 49–55.
- [117] **Luay H., Wilkie C.A.**; *Polym Adv Technol*; 2011; Vol. 22; p. 14–21.
- [118] **Isitman N.A., Kaynak C.**; *Polym Degrad Stab*; 2010; Vol. 95; p. 1523–1532.
- [119] **Lu H., Wilkie C.A.**; *Polym Degrad Stab*; 2010; Vol. 95; p. 2388–2395.
- [120] **Isitman N.A., Kaynak C.**; *Polym Degrad Stab*; 2010; Vol. 95; p. 1759–1768.
- [121] **Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Manero O.**; *International Journal of Polymeric Materials*; 2008; Vol. 57; p.245–257.
- [122] **Wypych G.**; *Handbook of UV Degradation and Stabilization*; ChemTec Publishing; 2011; 388 s.; el. ISBN: 978-1-61583-629-1
- [123] **Nagai N., Matsunobe T., Imai T.**; *Polym Degrad Stab*; 2005; Vol. 88; p. 224–233.
- [124] **Lischer S., Koerner E., Balazs D.J.**; *J. of the Royal Society Interface*; 2011; Vol. 60; p. 1019–1030.
- [125] **Stara H., Stary Z., Muenstedt H.**; *Macromol Mater Eng*; 2011; Vol. 296; p. 423–427.
- [126] **Prozorova G.F., Korzhova S.A, Kon'kova T.V.**; *Doklady Chem*; 2011; Vol. 437; p. 47–49.
- [127] **Triebel Ch., Vasylyev S., Damm C.**; *J Mat Chem*; 2011; Vol. 21; p. 4377–4383.
- [128] **Kudryashov M.A., Mashin A.I., Tyurin A.S.**; *Tech Phys*; 2011; Vol. 56; p. 92–96.
- [129] **Dallas P., Sharma V.K., Zboril R.**; *Adv in Colloid and Interface Sci*; 2011; Vol. 166; p. 119–135.
- [130] **Mamaghani M.Y., Pishvaei M., Kaffashi B.**; *Macromol Res*; 2011; Vol. 19; p. 243–249.
- [131] **Shi Q., Vitchuli N., Nowak J.**; *J Mat Chem*; 2011; Vol. 21; p. 10330–10335.
- [132] **Melinte V., Buruiana T., Moraru I.D.**; *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*; 2011; Vol. 6; p. 213–223.
- [133] **Votava, M.**; *Lékařská mikrobiologie speciální*; Neptun; 2003; 495 s.; ISBN: 80-902896-6-5.
- [134] *Escherichia coli*; [online]; [cit. 2014-05-11]; <http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli>.
- [135] *Staphylococcus aureus*; [online]; [cit. 2014-05-11]; <http://en.wikipedia.org/wiki/Staphylococcus_aureus>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Základními strukturní jednotky fylosilikátů: tetraedr a oktaedr	11
Obr. 2. Struktura jílového plniva (fylosilikátu) skupiny 2:1	11
Obr. 3. Struktura kompozitů s jílovým plnivem.....	12
Obr. 4. Schéma ion-výměnné metody modifikace	14
Obr. 5. Schéma ion-dipólové metody modifikace.....	14
Obr. 6. Struktura styrenu a polystyrenu.....	17
Obr. 7. Naznačení průniku molekul plynu skrz jílový nanokompozit.	21
Obr. 8. FTIR spektrum polystyrenu s píkem v oblasti karbonylových skupin rostoucím během fotodegradace	29
Obr. 9. Rentgenová spektra pro porovnání dvou výrobních zařízení.	31
Obr. 10. TEM snímky PS s 3 % Nanofil 9	32
Obr. 11. TEM snímky PS s 3 % Nanofil 5	33
Obr. 12. TEM snímky PS s 3 % Cloisite Na ⁺	34
Obr. 13. TEM snímky PS s 3 % Aerosil	34
Obr. 14. TEM snímky PS s 3 % vápenec	35
Obr. 15. TEM snímky PS s 3 % Halloysite.....	35
Obr. 16. XRD porovnání vlivu kompatibilizátorů pro Nanofil 5.....	38
Obr. 17. XRD porovnání vlivu kompatibilizátorů pro Nanofil SE3010.	38
Obr. 18. TEM snímky HIPS s 3 % Nanofil 5 bez a s kompatibilizátory	39
Obr. 19. TEM snímky HIPS s 3 % Nanofil SE3010 bez a s kompatibilizátory	40
Obr. 20. TEM snímky HIPS/SMA 3000P/1 % Nanofil5 nebo Nanofil SE3010	40
Obr. 21. Graf pevnosti v tahu porovnávaných vzorků.	43
Obr. 22. Rentgenová spektra vzorků PS s jílovými plnivými.	44
Obr. 23. Graf tahových a elastických modulů porovnávaných vzorků.	45
Obr. 24. Závislost elastického modulu na teplotě pro vybrané vzorky.	45
Obr. 25. XRD spektra vybraných vzorků, čisté matrice a plniv.	49
Obr. 26. TEM snímky vzorků HIPS/TPP/Nanofil 5 nebo Nanofil SE3010	49
Obr. 27. Graf snížení plynopropustností oproti hodnotám čistého HIPS.	51
Obr. 28. XRD spektra jílových nanoplniv a vzorků s nimi.....	52
Obr. 29. TEM snímky HIPS a plnivem Aerosil a vápenec.....	52
Obr. 30. Karbonylová oblast FTIR spektra po 560 hodinách fotodegradace pro PS a plněné vzorky.	54
Obr. 31. KP během fotodegradace pro vzorky PS s plněním 1 %.	56
Obr. 32. KP během fotodegradace pro vzorky HIPS s plněním 1 %.	56
Obr. 33. Změna YI během fotodegradace pro vzorky PS s plněním 1 %.	58
Obr. 34. Změna YI během fotodegradace pro vzorky HIPS s plněním 1 %.	58
Obr. 35. Změna LT během fotodegradace pro vzorky PS.	60
Obr. 36. Změna LT během fotodegradace pro vzorky HIPS.	60
Obr. 37. Escherichia coli a Staphylococcus aureus.....	63

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vlastnosti použitého PS a HIPS	24
Tab. 2. Modifikace plniv a jejich mezivrstevné vzdálenosti	25
Tab. 3. Výsledky měření ITT pro HIPS a Nanoplňivy a kompatibilizátory.	41
Tab. 4. Výsledky tahových zkoušek a měření DMA.	42
Tab. 5. Složení vzorků pro posouzení synergického efektu.	47
Tab. 6. Výsledky testů hořlavosti a LOI.	48
Tab. 7. Plynopropustnost připravených materiálů.	50
Tab. 8. Výsledky měření tvrdosti a odrazové pružnosti.	53
Tab. 9. Hodnoty KP pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace.	55
Tab. 10. Hodnoty YI pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace.	57
Tab. 11. Hodnoty LT pro vzorky s matricí PS i HIPS během fotodegradace. ...	59
Tab. 12. Hodnoty KP, YI, LT pro vzorky HIPS s Nanofilem 5 a dvěma typy kompatibilizátorů.....	61
Tab. 13. Fotografie některých výsledků mikrobiologických testů.	64
Tab. 14. Fotografie některých výsledků mikrobiologických testů plniv.	65

SEZNAM ROVNIC

(1) Rovnice pro výpočet karbonylového poměru (KP).....	29
(2) Rovnice pro výpočet změny indexu žlutosti.....	30
(3) Rovnice pro výpočet změny propustnosti pro světlo.....	30

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

°C	stupně Celsia
ABS	akrylonitril-butadien-styren
ASA	akrylonitril-styren-akrylát
DMA	dynamická mechanická analýza
E'_{25}	elastický modul při teplotě 25 °C
EPS	expandovaný polystyren
FTIR	Furierova transformační infračervená spektroskopie
g	gram
HBCD	hexabromocyklododekan
HIPS	houževnatý polystyren
Hz	hertz
ITT	index toku taveniny
kJ	kilojoule
KP	karbonylový poměr
l	litr
LOI	limitní kyslíkové číslo
LT	prostupnost pro světlo
m, cm, mm, μ m, nm	metr, centimetr, milimetr, mikrometr
$Mg(OH)_2$	magnesium hydroxid
MCH	magnesium karbonát hydroxid hydrát
min	minuta
MMT	montmorillonit
N	newton
N5	Nanofil 5
N9	Nanofil 9
N SE3010	Nanofil SE3010
ot.	otáčky
Pa, kPa, MPa	pascal, kilopascal, megapascal
Pe	permeační koeficient
PS	polystyren
s	sekunda
SAN	styren-akrylonitril
SB	styren-butadien
SBS	styren-butadien-styren
SMA	styren-malein anhydrid
TBBP-A	tetrabromobisfenol A
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
T_g	teplota skelného přechodu
TPP	trifenyl fosfát
UV	ultrafialový
W	watt
XRD	rentgenová difrakce
YI	index žlutosti
θ	úhel dopadu paprsku rentgenového záření

PUBLIKACE AUTORA

Články v impaktovaných časopisech:

1. **Dujkova Z., Merinska D., Slouf M.**; Fire retardation of polystyrene/clay nanocomposites: Initial study on synergy effect; *J Thermoplast Compos*; 2013; Vol. 26; p. 1278–1286.

Články ve formě manuskriptu:

Dujkova Z., Lapcikova B., Merinska D., Gargulak T., Slouf M., Malac J.; Thermal stability and mechanical properties of polystyrene composites and nanocomposites; *manuskript*; 2014.

Dujkova Z., Hanulikova B., Merinska D.; Photodegradation of Polystyrene Composites and Nanocomposites; *manuskript*; 2014.

Články v neimpaktovaných časopisech:

1. **Dujkova Z., Merinska D., Slouf M., Pistek D.**; Barrier properties of filled high-impact polystyrene; *Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10*; Faro, Portugal; 2010; p. 23–25. ISBN: 978-960-474-286-6.
2. **Merinska D., Dujkova Z., Kubisova H., Svoboda P., Slouf M.**; Shape and size of filler vs. mechanical properties and flammability of polystyrene nanocomposites; *Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10*; Faro, Portugal; 2010; p. 18–22. ISBN: 978-960-474-286-6.
3. **Pistek D., Merinska D., Dujkova Z., Tupy M.**; The mechanical and optical properties of the PVB nanocomposites with modified nanofiller. *Advances in Sensors, Signals and Materials The 3rd WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '10*; Faro, Portugal; 2010; p. 26–29. ISBN: 978-960-474-286-6.

Konferenční příspěvky:

1. **Dujková Z.**; Využití jílových nanoplňiv v plastech na bázi styrenových plastů; *V. Slovensko-Česká konference, POLYMÉRY 2008*; Stará Lesná, Slovensko; 2008. ISBN: 978-80-968433-5-0.
2. **Dujkova Z., Měřinská D.**; Evaluation of synergy between conventional fire retardants and others fillers for polystyrene; *Europe/Africa Regional Meeting of the Polymer Processing Society*; Larnaca, Cyprus; 2009.
3. **Pistek D., Dujkova Z., Tupy M., Merinska D.**; The light transmission of the polyvinyl butyral nanocomposites with modified nanofillers. *Konference Plastko10*; Zlín, ČR; 2010. ISBN: 978-80-7318-909-9.

4. **Dujková Z.**; Polyesterens and Nanocomposites; *Konference Plastko10*; Zlín, ČR; 2010. ISBN: 978-80-7318-909-9.
5. **Dujková Z., Merinska D., Slouf M.**; Polystyrene/clay nanocomposites with compatibilizers; *The 4th WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '11*; Catania, Sicily, Italy; 2011. ISBN: 978-1-61804-046-6.
6. **Merinska D., Dujkova Z.**; Polystyrene (nano)composites with possible antibacterial effect; *The 4th WSEAS International Conference on Materials Science MATERIALS '11*; Catania, Sicily, Italy; 2011. ISBN: 978-1-61804-046-6.
7. **Dujkova Z., Hanulikova B., Merinska D.**; Photodegradation of polystyrene nanocomposites: Initial study; *IDS – International doctoral seminar*; Smolenice, SK; 2012.
8. **Merinska D., Kalendova A., Dujkova Z., Slouf M., Simonik J.**; Nanocomposites of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Clay; *The 3rd European Conference of Chemical Engineering ECCE'13*; Paris, France; 2013. ISBN: 978-960-474-342-1.

Další publikace:

1. **Dujková Z., Měřinská D., Šlouf M.**; Posouzení synergie mezi klasickými retardéry hoření a dalšími plnivy pro polystyren; *Plasty a kaučuk*; č. 7-8; 2011; s. 196-198.

CURRICULUM VITAE

Osobní informace:

Jméno: Zuzana Dujková
Datum narození: 2. Července 1984
Adresa: Mlýnská 817, Zlín
E-mail: zuzana.dujkova@email.cz
Národnost: česká

Zaměstnání:

2013 - 2014 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Junior researcher
2012 - 2013 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Výzkumný projektový pracovník a Odborný pracovník inovovaného předmětu
2011 - 2012 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Odborný pracovník pro řešení výzkumného záměru

Vzdělání:

Od září 2008 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů
• Doktorský studijní program – Chemie a technologie materiálů, studijní obor – Technologie makromolekulárních látek
2006 - 2008 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
• Navazující magisterský studijní program – Chemie a technologie materiálů, studijní obor – Inženýrství polymerů
2003 - 2006 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
• Bakalářský studijní program – Chemie a technologie materiálů

Zapojení na projektech:

Řešitel:

- Grant Akademie věd České republiky, Nanotechnologie pro společnost, *KAN100400701 – Hybridní nanokompozitní materiály*
- Grant Technologické agentury České republiky, Program pro podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA, *TA03010799 – Využití nanomateriálů a přírodních extraktů jako funkčních látek ve vývoji aktivních obalových materiálů s bariérovým efektem, antimikrobiálním, protektivním a kyslík pohlcujícím efektem*
- Projekty interní grantové agentury UTB – *IGA/16/FT/10/D, IGA/23/FT/11/D, IGA/FT/2012/040*