

Interkalační činidla a jejich využití pro přípravu PVC/jíl nanokompozitů

Jitka Hrnčíříková

Bakalářská práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 16. 06. 2005

.....

podpis

Děkuji Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce, poskytování rad a materiálových podkladů k práci.

RESUMÉ

Tématem této bakalářské práce je problematika přípravy interkalačních činidel a jejich využití pro přípravu PVC/jíl nanokompozitů.

Teoretická část, ve které jsou stručně charakterizovány jíly, jejich stavba, způsoby interkalace, nejpoužívanější interkalační činidla s příklady jejich řešených struktur a přehled polymerů zkoumaných z hlediska možnosti vytvoření nanokompozitů.

Nejzajímavější byla struktura montmorillonitu interkalovaného rhodaminem B, protože tento materiál vykazuje velmi zajímavé optické vlastnosti.

Předmětem praktické části jsou vypracované a vyhodnocené dva typy modifikací montmorillonitu s polyethylenglykolem (PEG+MMT) a s ethylen glykol-diacetátem (EGDAC+MMT) včetně jejich grafů a XRD záznamů.

Z RTG analýzy plyne, že jak v případě PEG tak v případě EGDAC dochází k interkalaci a je možné dané látky použít do systémů PVC/jíl nanokompozitů. Lepší výsledek byl dosažen s PEG, který se používá jako změkčovadlo do PVC směsí. Z tohoto důvodu bych doporučila další testování této látky v PVC/jíl polymerních systémech.

RESUME

The theme of this bachelor work is the problem intercalates preparation and their suitability for PVC/organoclay nanocomposites.

The theoretical part deals with the characterization of the minerals especially particular kinds of organoclay. Next the method of intercalation is described. The most common intercalating agents and polymers are shown as well. The most interesting intercalation agent is rhodamin B, which demonstrate attractive optical properties.

In the practical part are demonstrated two types of modification with polyethyleneglycol (PEG+MMT) and with ethylene glycol-diacetate (EGDAC+MMT) including the XRD patterns.

From the XRD analysis resulted that both of the intercalants show successful intercalation and they can be used into polymer/clay nanocomposites. The better results were obtained in the case of PEG, which is PVC plasticizer. Therefore I recommended the further testing this intercalant in PVC/clay systems.

OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1	Plniva	8
1.1.1	Zlevnění výsledného materiálu	8
1.1.2	Vylepšení mechanických vlastností	8
1.1.3	Dosažení speciálních vlastností	9
1.2	Minerály	9
1.2.1	Třída Silikáty	10
1.2.2	Oddíl Fylosilikáty	11
1.2.3	Skupina smektitů	16
1.3	Typy polymerů používané pro přípravu nanokompozitů s vrstevnatými křemičitany	23
1.3.1	Vinylové polymery	23
1.3.2	Polykondenzované polymery	24
1.3.3	Polyolefiny	24
1.3.4	Speciální polymery	24
1.3.5	Biodegradovatelné polymery (tzv. „zelené polymery“)	24
1.4	Modifikace montmorillonitu	25
	Typy chemických modifikací montmorillonitu a ostatních smektitů	25
1.5	Definice interkalace	25
1.5.1	Způsoby interkalace	26
1.5.2	Ion-výměnná reakce v roztoku	26
1.5.3	Ion-dipólová reakce v tavenině	27
1.6	Vyřešené struktury interkalátů	28
1.6.1	Interkaláty na bázi kvartérních amoniových solí	28
1.6.2	Interkaláty na bázi neutrálních molekul alkylaminů	31
1.6.3	Jiné typy interkalačních činidel	33
1.6.4	Přehled nejužívanějších činidel s amoniovými kationty podle [13]	39
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
2.1	Materiály	40
2.1.1	Jíl	40
2.1.2	Interkalační činidla	40
2.2	Připravené interkaláty:	41
2.3	Metody přípravy interkalátů	42
2.4	Metody hodnocení vzorků	43
2.4.1	Rentgenová strukturní analýza (XRD)	43
3	DISKUZE VÝSLEDKŮ	44
	ZÁVĚR	47
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
	PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK:	52
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK	54
	SEZNAM PŘÍLOH	55

ÚVOD

V posledních letech nanokompozity na bázi polymer/vrstevnatých křemičitanů přitahují velký zájem, jak v průmyslu, tak v akademickém světě, protože často dokáží pozoruhodně zlepšovat vlastnosti materiálu ve srovnání s čistým polymerem či ve srovnání s běžnými mikro- a makro-kompozity. Nabízí neobvyklé kombinace tuhosti a houževnatosti, což lze obtížně docílit pouze kombinací jednotlivých složek systému. Do těchto zlepšení můžeme zahrnout také vyšší moduly pružnosti, vyšší pevnost a ohnivzdornost, snížení plynové propustnosti, hořlavosti a zvýšení biologické odbouratelnosti u polymerů schopných rozkladu.

Nanokompozity jsou definované jako směsice částic o nanometrických rozměrech složené z anorganické a organické složky. Kvůli vlivům jako je velikost nanočástic, obrovská plocha povrchu a silné vzájemné působení jílu s matricí polymeru, dosahují nanokompozity již zmiňovaných jedinečných vlastností.

Nejlépe a úspěšně jsou připravovány typy polymer/jíl nanokompozitů s montmorillonitem. Tato metoda využívá možnost polymerní interkalace pro širokou paletu monomerů a polymerací. Až doposud, byly k tomuto účelu nejvíce využívány: polyamid (PA6), polyester (PET - polyethylentereftalát, PBT - polybutylentereftalát), polystyren (HIPS - houževnatý) a polyetylen (UHMWPE – s ultravysokou molekulovou hmotností).

Mým úkolem v praktické části je vyzkoušet přípravu zvoleného interkalátu s MMT. A vyhodnotit, zda-li došlo ke změně mezivrstevné vzdálenosti, případně jak moc byla ovlivněna. V teoretické části uvedu problematiku interkalace, nanokompozitů a témat s nimi spjatými.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Plniva

Plniva jsou nízkomolekulární látky, které se přidávají do matrice polymerů. Důvody pro jejich použití jsou - zlevnění výsledného materiálu, vylepšení mechanických a dosažení speciálních vlastností. Tyto důvody rozhodují o použití konkrétní druhu použitého plniva. [1]

1.1.1 Zlevnění výsledného materiálu

Jsou vyhledávána pro svou nízkou cenu. Další požadavky jsou, aby byla netoxická, nedráždivá, bez zápachu, snadno barvitelná, snadno mísitelná ve směsích nebo usnadňující míchání ostatních přísad. Musí také být stabilní v širokém rozsahu teplot. Většinou se jedná o velmi jemně rozemleté horniny. Nejčastěji jsou užívány uhličitan vápenatý (CaCO_3), kaolin, živec, mastek.

Při jejich nadměrném použití se ukrývá nebezpečí nechtěného snížení mechanických vlastností pod únosnou mez. [1]

1.1.2 Vylepšení mechanických vlastností

Použití těchto plniv umožňuje dosažení vyšších mechanických vlastností než by měl čistý polymer. Upravují například pevnost v tahu, rázovou pevnost, smršťování, propustnost, odolnost vůči kyselinám a teplotě, ochrannou funkci nebo je možno použít jako lehká plniva pro snížení hmotnosti, atd. K těmto účelům jsou používány například skelná či uhlíkatá; dlouhovlákná nebo krátkovlákná plniva jako výztuha. Jiným příkladem je použití aktivovaných sazí jako plniva do pryží.

Po konečných mechanických vlastnostech soustavy polymer-plnivo rozhodují vlastnosti obou složek, prostorové uspořádání plniva (dispergace), struktura a vlastnosti hraničních fází. [1]

1.1.3 Dosažení speciálních vlastností

Některá s široké škály plniv umožňují při svém použití ovlivnit u výsledného materiálu některé neobvyklé vlastnosti. Jako například zvýšení tepelné vodivosti, snížení teplotní roztažnosti, zvýšení bariérových vlastností, dosažení požadované hodnoty elektrické vodivosti, atd.. [1]

Příkladem lze uvést přídavek sazí do podlahovin pro dosažení antistatických vlastností.

Pro určení jejich použití jsou ještě podrobněji rozděleny podle tvaru na prášková, vláknitá nebo útržková [2] a podle jejich chemického složení na: saze, organická, čedičová, minerální, kovová, skleněná, kulovitá plniva [1].

V další kapitole jsem se zaměřila především na minerální plniva, které se týkají tématu mé bakalářské práce.

1.2 Minerály

Minerál je homogenní přírodní fáze s přesně definovatelným chemickým složením (ne vždy stálým) a s vysoce uspořádanou stavbou částic (atomů, ionů, molekul). Většinou vzniká v anorganických procesech. Uspořádaná stavba atomů v minerálu odpovídá geometricky definovatelné struktuře. To znamená, že minerály jsou látky krystalické. Jejich stavební částice (atomy, iony, molekuly) jsou spojovány do stavebních jednotek a tyto jsou v prostoru rozmístěny pravidelně periodicky. [3]

Existuje řada mineralogických systémů, které jsou členěny na základě chemického složení minerálů. Chemické složení však není zcela postačující pro úplnou charakterizaci minerálu. Proto je dalším kritériem pro klasifikaci minerálů jejich struktura. Kombinace chemického složení a známé struktury minerálu charakterizují i jeho fyzikální vlastnosti.

Nejpoužívanější klasifikace minerálů zahrnuje tyto třídy a oddělení:

1. Třída prvků (slitiny, karbidy, nitridy, fosfidy)
2. Třída halogenidů
3. Třída oxidů a hydroxidů (arsenitů, selenitů, telluritů, jodátů)

4. Třída nitrátů, karbonátů a sulfitů
5. Třída borátů
6. Třída sulfátů, chromátů, molybdátů, wolframátů
7. Třída fosfátů (arsenátů, vanadátů)
8. Třída silikátů (fylosilikáty, cyklosilikáty, zeolity)
9. Třída organických minerálů (organoidů) [3]

1.2.1 Třída Silikáty

Silikáty obecně tvoří drtivou převahu minerálů v horninách zemské kůry a svrchního pláště. Mezi silikáty patří převážná část hlavních horninotvorných minerálů (křemen, živce, amfiboly, pyroxeny, slídy a další). Skládají se převážně z jemných minerálů fylosilikátů (tj. silikáty s vrstevnatou strukturou) a jiných součástí (krystalické a nekystalické modifikace SiO_2 , oxidy a hydroxidy železa a hliníku, zeolity, živce, aj.). [3]

Obecný vzorec skupiny: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - x\text{H}_2\text{O}$

Mezi důležité charakteristiky jílu patří barva, lesk, velikost krystalů, tvrdost, barva vrypu. Níže jsou popsány tyto charakteristické vlastnosti jílu.

- Barva bývá obvykle bílá, šedá či růžová s nádechem žluté nebo zelené.
- Matný lesk.
- Krystaly jsou průsvitné a ve hmotě jsou neprůhledné.
- Krystalografická soustava je jednoklonná.
- Tvar krystalů: nikdy se nenachází ve velkých samostatných krystalech, obvykle představuje kompaktní nebo vrstevnatý materiál. Lze také nalézt jako vměstky v křemenu.
- Rozvrstvování je snadné v jednom bazálním směru (nelze pozorovat u kompaktních vzorků).
- Lom je nepravidelný až destičkový.

- Tvrdost dosahuje hodnot 1-2 (někdy může zanechávat stopy na papíře).
- Vryp je bílý.
- Ostatní charakteristiky: materiál mnohonásobně nabývá na objemu ve vodném prostředí.
- Jíly jsou plastické při přiměřeném obsahu vody a tvrdnou při vysušení či vypálení.
- Přidružené minerály: jiné jíly, granáty, biotit, křemen.
- Významná naleziště: Francie, Itálie, USA a mnoho jiných lokalit po celém světě.

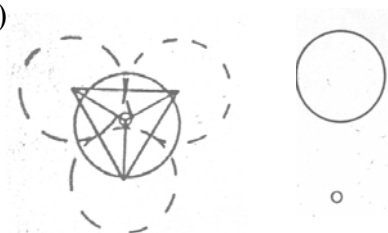
Mezi nejlepší ukazatele vlastností bychom tedy mohli řadit měkkost, barvu, „mýdlový pocit“, lesk a rozpínavost ve vodném prostředí. [4]

1.2.2 Oddíl Fylosilikáty

Většina fylosilikátů má destičkovitý nebo lístkovitý habitus s dokonalou štěpností, což je dáno přítomností nekonečných sítí ve struktuře, jejichž součástí jsou i Si tetraedry. Jednotlivé sítě jsou pak mezi sebou vázány zpravidla poměrně slabými silami.

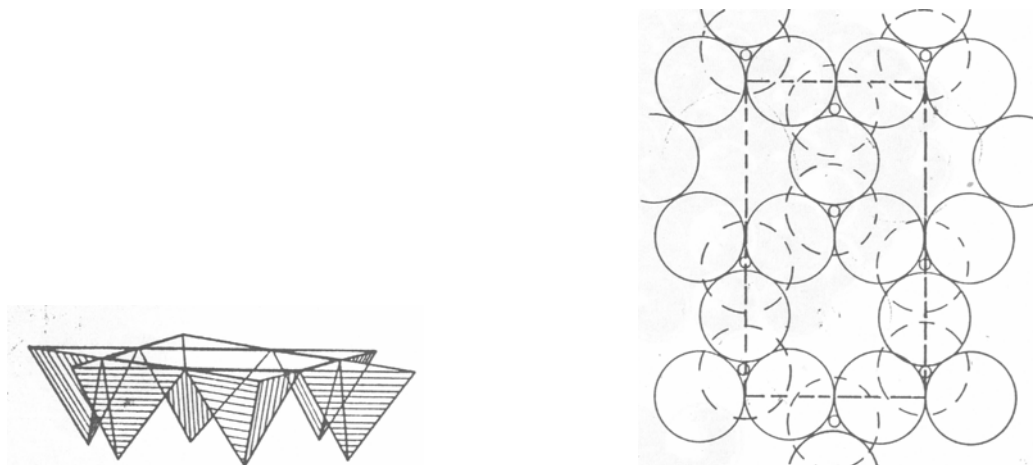
Hlavními stavebními elementy fylosilikátů jsou dvojrozměrné mřížky, které se skládají z křemíko-kyslíkových tetraedrů a z hliníko-kyslíkových oktaedrů [5]. Centrální kationty v tetraedrech představují, kromě nejčastěji se vyskytujícího kationtu Si^{4+} , také kationty Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Centrální kationty v oktaedrech mohou být zastoupeny například Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^{+} . [6]

Ve vrstvě křemíko-kyslíkové jsou křemíkové atomy koordinovány čtyřmi atomy kyslíku. Tyto kyslíkové atomy jsou umístěny ve čtyřech rozích tetraedru se silikonovým atomem ve středu (viz obr. 1)



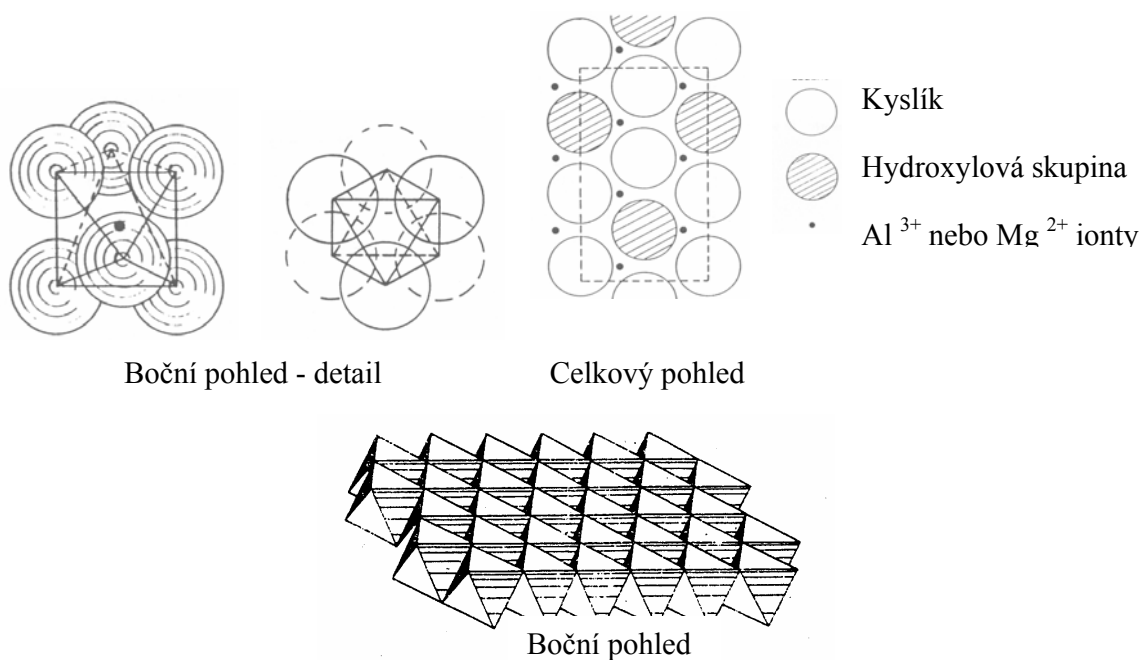
Obr. 1 Prostorová struktura tetraedrál ní jednotky ve vrstvě.

Ve vrstvě se tři ze čtyř kyslíkových atomů každého tetraedru účastní vazby se sousedícím tetraedrem. Zbývající čtvrtý kyslík tetraedru směřuje kolmo na rovinu sítě tetraedrů jak vypovídá obr. 2. Tímto způsobem vzniká tetraedrická síť. [5]



Obr. 2 Jednotka tetraedrické sítě (pohled horizontální) a již vytvořená síť (pohled vertikální).

Oktaedr představuje druhý základní stavební prvek struktury fylosilikátů. V Al- nebo Mg-O-OH vrstvách [5], je hliník či hořčík koordinován šesti atomy kyslíku nebo -OH skupinami, které jsou umístěny v šesti rozích kolem tohoto centrálního hliníku či hořčíku a vytvářejí strukturu oktaedru (viz obr. 3). Jednotlivé oktaedry tedy spolu sdílí nejen vrcholy, ale i polovinu hran (obr. 3).



Obr. 3 Prostorová struktura oktaedrál ní jednotky ve vrstvě.

Atomy kyslíku a hydroxylové skupiny leží ve dvou rovnoběžných rovinách s atomy hliníku či hořčíku. Jejich uspořádání v hexagonálním tvaru zachycuje obr.3.

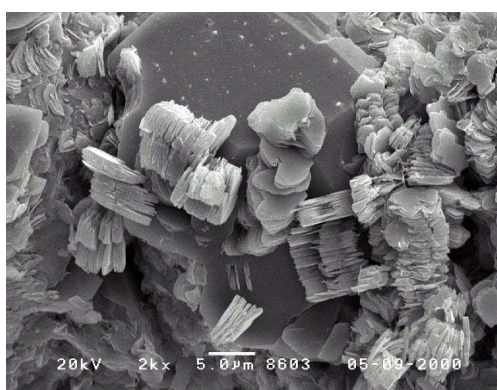
Ve skutečnosti neexistují samostatné sítě tetraedrů a oktaedrů, ale tyto sítě jsou vždy navzájem těsně spojeny přes rovinu vrcholových kyslíků. Tímto způsobem se vytváří vrstvy. Toto spojení může být realizováno systémem vodíkových vazeb a nebo pomocí kationtů. Dalším důležitým parametrem charakterizujícím struktury jílu je mezivrstevní prostor mezi jednotlivými vrstvami. V mezivrství mohou být přítomné jednomocné či dvojmocné kationty především K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , dále samostatné tetraedrické sítě (na místech aniontů vystupují OH vazby), nebo hydratované vyměnitelné kationty. Existují však i minerály bez mezivrstevního materiálu. Jedna vrstva plus mezivrství tvoří strukturní jednotku fylosilikátu, která představuje jeho úplné složení. [7]

V klasifikaci fylosilikátů (např. Weaver, 1989) se používá nejrůznějších symbolů pro zjednodušení popisu struktur. Pokud je ve struktuře kombinována jedna tetraedrická a jedna oktaedrická síť je tato vrstva označována jako 1:1 nebo t-o vrstva (t=tetraedrická, o=oktaedrická). Nesdílená rovina aniontů oktaedrické sítě je tvořena výhradně OH anionty. Je-li ve struktuře jedna oktaedrická síť mezi dvěma tetraedrickými, označujeme ji jako 2:1 nebo t-o-t vrstva. V případě, že by všechny tetraedrické pozice byli obsazeny Si, v dioktaedrických sítích byl pouze Al a v trioktaedrických sítích pouze Mg, potom by jakákoliv výsledná vrstva byla elektroneutrální. V reálných strukturách tato situace většinou nenastává, takže každý komplex (1:1 nebo 2:1) má vždy částečný zbytkový náboj, který umožňuje různé typy vazeb mezi vrstvami.

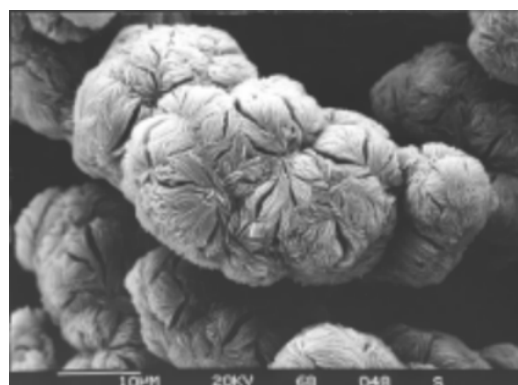
Fylosilikáty či vrstevnaté jíly představují důležitou skupinu minerálů, do které jsou zahrnuty slídy, chloridy, serpentiny, mastky a jílové minerály. [7]

Tab. I. Souhrn vlastností fylosilikátů.

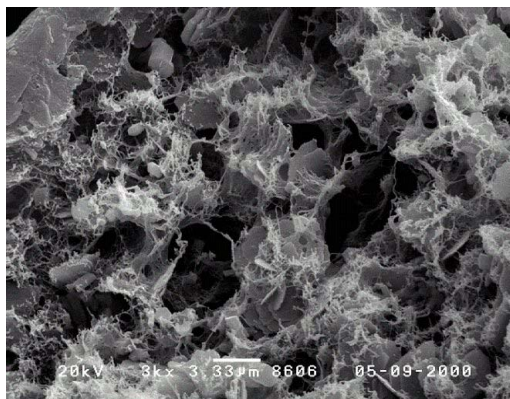
Skupina	Typ vrstev	Mezivrstevní poměry/interkalace	CEC [cmol/kg]	Botnání	Měrný povrch [m ² /g]	Mezirovinná vzdálenost [nm]
Kaolinit	1 : 1 (neexpandující)	Prázdný mezivrstevní prostor, silné interakce	3 - 15	Téměř nebotná	5 - 20	0.72
Montmorillonit	2 : 1 (expandující)	Velmi slabé interakce, silně expandující	80 - 150	Vysoké	700 - 800	0.98 - 1.8
Vermiculit	2 : 1 (expandující)	Slabé interakce, dobře expandující	100 - 150	Vysoké	500 - 700	1.0 - 1.5
Křehká slída	2 : 1 (neexpandující)	Silné interakce částečná ztráta K ⁺ mezirovinných kationtů	10 - 40	Nízké	50 - 200	1.0



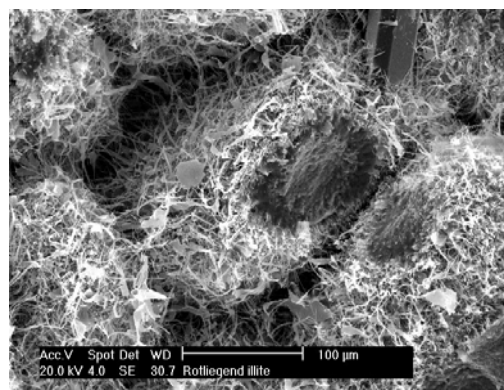
Obr. 4 SEM (skenovací elektronová mikroskopie), kaolinit.



Obr. 5 SEM, magadiit.



Obr. 6 SEM, původní krystal
illitu v pískovci.



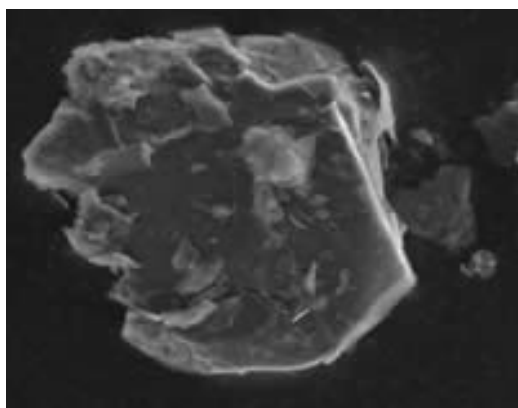
Obr. 7 SEM, vláknitý illit.



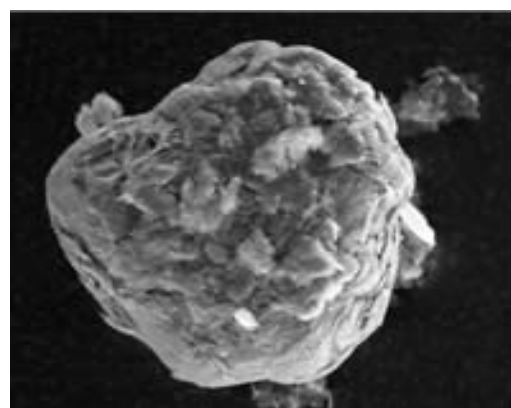
Obr. 8 Vermikulit.



Obr. 9 Slída.



Obr.10 Makro-krystalický mastek.



Obr. 11 Mikro-krystalický mastek.

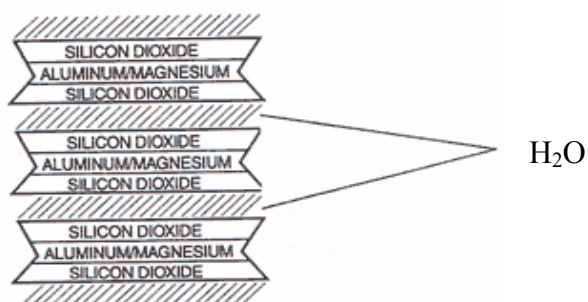
Využití těchto minerálů je velmi různé. Vede od obličejového prášku (mstek), náplně pro barvy a gumy, tepelně a kyselinovzdorného porcelánu až po změkčovadla v hnětení píscin, přísady do ropných výplachů, k likvidace jaderných odpadů a jako plniva polymerních systémů. [3]

1.2.3 Skupina smektitů

Jedná se o fylosilikáty 2:1 podobné illitu s různým stupněm krystalinity [3]. Liší se většinou v chemickém obsahu. Jejich hlavní vzorec je $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 - xH_2O$, kde x reprezentuje proměnné množství vody, které členové této skupiny mohou obsahovat. Struktura této skupiny se skládá z vrstvy křemičitanu proložené gibbsitem. Ve struktuře se skládají jednotlivé vrstvy v pořadí vrstva-gibbsit-vrstva (viz obr. 12). Proměnné množství molekul vody leží mezi vrstva-gibbsit-vrstva. U jednotlivých minerálů skupiny kolísá zbytkový náboj vrstev a zpravidla je zde přítomen mezivrstevní kationt.

Smektity jsou běžně přítomny v jílech a půdách, tvoří i ložiska. Zpravidla se vyskytují ve formě zemitých agregátů a velmi jemně zrnitých mas. Mají schopnost výměny mezivrstevního iontu za nejrůznější typy iontů, molekuly a celé sloučeniny a proto se používají při interkalaci i jako iontoměniče. Tyto minerály mají obrovský význam v půdách, kdy ze svých mezivrstevných prostor postupně uvolňují prvky potřebné k výživě rostlin. Mezivrstevní vzdálenost je $14 \cdot 10^{-10}$ m a více, v závislosti na vlhkosti. [3]

Mezi nejběžnější smektity patří montmorillonit, nontronit, hectorit a saponit.



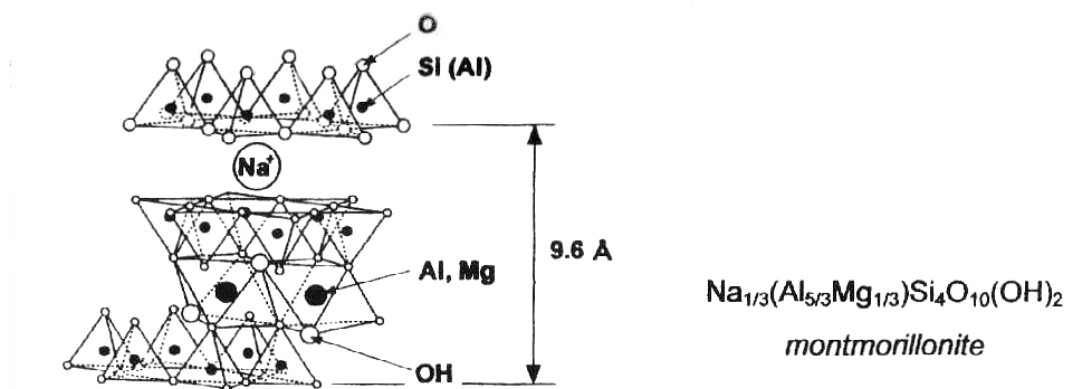
Obr. 12 Idealizovaná struktura smektitu ve složení vrstva-gibbsit-vrstva. Gibbsit je zde definován jako vrstva oxidů a hydroxidů hliníku či hořčíku.

1.2.3.1 Montmorillonit

Pro přípravu polymerních nanokompozitů se nejčastěji používají vrstevnaté minerály příbuzné slíďě, zejména montmorillonit. Tento složitý hlinitokřemičitanový jílový

minerál přítomný v bentonitech je dle své struktury řazen mezi tzv. 2:1 silikáty (třívrstvá struktura).

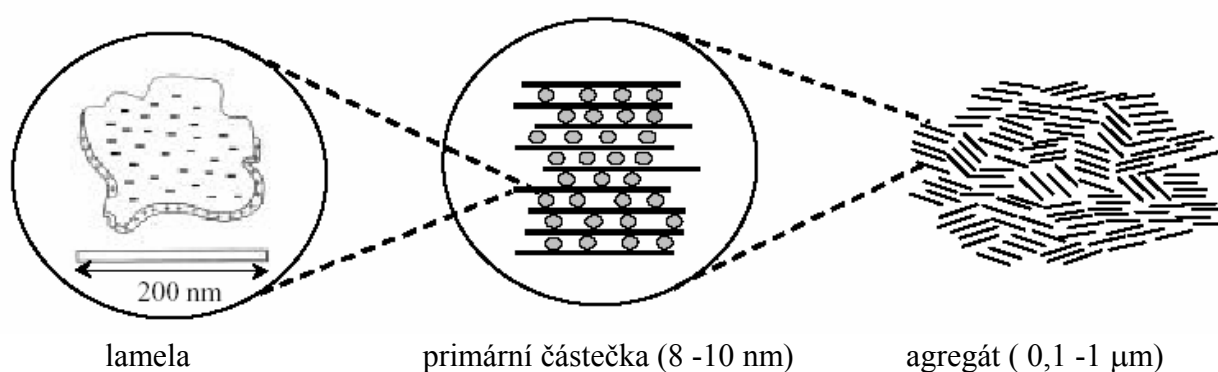
Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálu periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvy je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} , ... za Al^{3+} v oktaedrech kompenzují vzniklou disbalanci náboje v mřížce (viz obr.13). [8]



Obr.13 Model MMT podle Hoffmanna se skládá ze 2 tetraedrických vrstev jejichž centrálním kationtem je Si^{4+} a 1 oktaedrické vrstvy s centrálním kationtem Al^{3+} . Mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí působí Van der Waalsova síla.

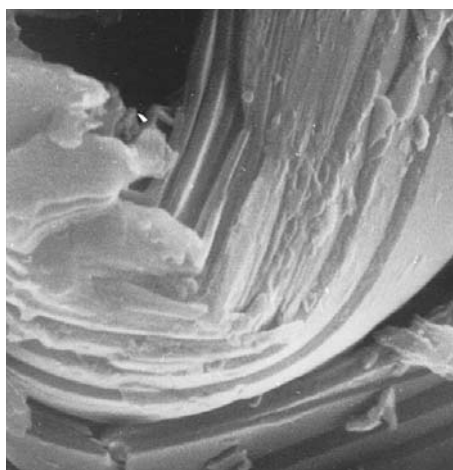
1.2.3.1.1 Morfologie montmorillonitu

Jednotlivé vrstvy montmorillonitu (viz obr.14) můžeme popsat jako lamely mající přibližně 100-200 nm v průměru a tloušťkou 1 nm. Pět až deset lamel je přidruženo mezivrstevními kationty v primárních částech (o velikosti 8-10 nm), které se střídavě sdružují ve větší nepravidelné agregáty tzv. taktoidy (0,1-10 μm v průměru). [9]



Obr. 14 Mikrostruktura montmorillonitu. Šedé kruhy v primární částice reprezentují vložený kationt (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ...).

Nákres morfologie je potvrzen SEM (viz obr.15).



Obr. 15 Zobrazení montmorillonitu podle SEM při zvětšení 5 000x.

Chemické složení montmorillonitu se liší v závislosti na nalezišti. Podle složení tedy rozlišujeme několik typů montmorillonitu:

- Typ Wyoming - nízký náboj vrstvy 2:1
- Typ Otay - střední náboj vrstvy 2:1
- Typ Chambers - vysoký náboj vrstvy 2:1
- Typ Fe-montmorillonit - obsah Fe v oktaedrech přesahuje hodnotu 0,3 iontu v jednotkové cele minerálu [6]

Příklad chemického složení montmorillonitu znázorňuje tabulka II.

Tabulka II. Chemické složení montmorillonitu.

prvek	%
O	48,38 – 48,70
Na	3,21 – 4,76
Mg	1,65 – 2,97
Al	11,06 – 12,35
Si	29,30 – 29,82
P	0,01 – 0,03
S	0,06 – 0,13
K	0,04 – 0,18
Ca	0,19 – 0,21
Ti	0,10 – 0,20
Mn	0,02
Fe	2,25 – 3,99

1.2.3.1.2 Vlastnosti montmorillonitu

- Částice mají tvar vloček o velikosti menší než 2 mikrony
- Struktura „balíčku karet“ (využitelnost v hybridních systémech polymer-montmorillonit)
- Vysoká schopnost vyměňovat kationy v mezivrstvi [8]

1.2.3.2 Aplikace jílových minerálů

1.2.3.2.1 Selektivní sorbety

Tzn. látky zachycující jen určitý typ nečistot. Tyto látky jsou založeny na interkalaci velkých komplexních kationů v mezivrstevním prostoru silikátů. Kationy působí v tomto prostoru jako pilíře a mezi nimi vznikají dutiny, které umožňují sorpci molekul, např. nečistoty z vodního prostředí (jako jsou aromatické uhlovodíky nebo polychlorované bifenylly). Rozměry interkalovaného celku určují, které látky bude sorbent pohlcovat. Je však třeba dbát na pravidelnou síť kanálů, které nám zaručí dobrou poréznost v mezivrstevním prostoru. [11]

1.2.3.2.2 Využití v léčivech

Do mezivrstevního prostoru jílu interkalujeme biochemicky účinnou látku. Tato látka se z hostitelské struktury jílu uvolňuje pozvolna a v rovnoměrném množství. Tímto způsobem jsme schopni zvyšovat účinek léků. [11]

1.2.3.2.3 Použití jílu v optoelektronice

Při interkalaci do vrstevnaté struktury jílu se molekuly ukotví k vrstvám a vzájemné působení mezi hostem a hostitelem i mezi jednotlivými hosty může mít vliv na strukturu (konformaci) interkalovaných molekul, a tudíž i na elektronové vlastnosti interkalátu. Silikátové vrstvy ve struktuře jílových minerálů slouží tedy jako nosiče opticky aktivních látek. V mezivrstvích pak vzniká organizovaný uspořádaný supramolekulární systém. Fotofyzikální a fotochemické vlastnosti tohoto systému se mohou oproti původní látce podstatně zvýraznit. Tak je možné vytvořit supramolekulární systém fotoluminiscenční, fotochronní nebo vykazující nelineární optické efekty. Navíc fotofunkce interkalovaných jílu lze řídit vhodnou kombinací hostitele a hosta. [11]

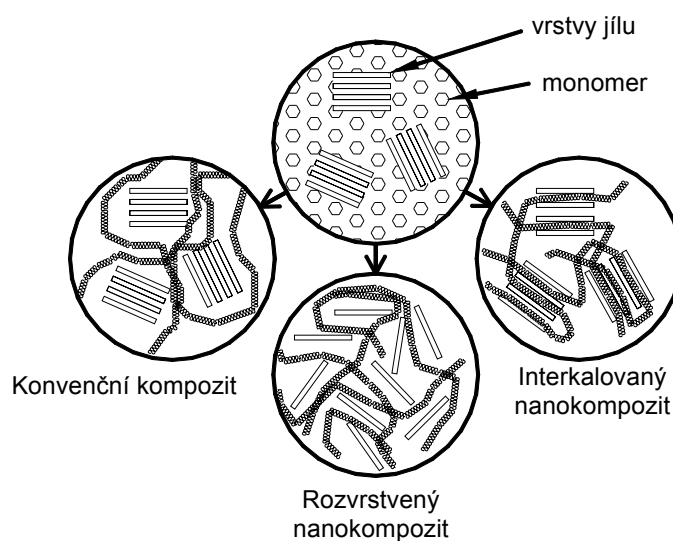
1.2.3.3 Nanokompozity s jílovými minerály

Poměrně novou aplikací jsou nanokompozitní systémy polymer/jíl. Uplatnění fylosilikátů v této oblasti souvisí s jejich vrstevnatou strukturou. Nejmenší dosažitelná základní strukturní jednotka má tloušťku 1nm. [12]

Nanokompozit je dvoufázový materiál, přičemž jedna z fází dosahuje rozměru nanometrů v našem případě to jsou rozvrstvené částice jílu. Druhá fáze je zastoupena polymerem. To znamená, že nanokompozitní materiál se skládá stejně jako běžný kompozit z více složek, které se navzájem doplňují a společně vytvářejí požadované fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Tyto materiály nám mohou poskytnout výborné fyzikální vlastnosti jako např. mechanické - pevnost, pružnost, tvrdost, menší hořlavost, tepelná stabilita, tvarová stálost. [12]

V závislosti na složkách (vrstvený silikát, organický kation, polymerní matrice), stupně rozvolnění struktury jílu se mohou vytvořit tři typy struktur polymer – jíl: (viz. obr 16):

- a) mikrokompozit (konvenční) – jedná se o prosté zamíchání nepravidelných částecek anorganického plniva do polymerní taveniny. Uspořádání fází a interakce mezi nimi je mnohem volnější a pro řadu vlastností kompozitu je dominující samostatná polymerní matrice.
- b) interkalovaný nanokompozit – natažené polymerní řetězce jsou interkalovány mezi vrstvami jílu (o tloušťce 1 nm) – vznikne struktura pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev.
- c) exfoliovaný (delaminovaný, rozvrstvený) nanokompozit – původní orientace destiček interkalovaného nanokompozitu je narušena dalším zpracováním. To znamená, že vrstevnatá struktura jílu je narušena a silikátové destičky (destičky o tloušťce 1 nm) jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matrici. Již při nízkém plnění (okolo 5 %) nastává prudké zlepšení fyzikálních vlastností jako např. E-modulů, bariérových vlastností – např. snížení absorpcí plynů a kapalin. [12]



Obr. 16 Typy idealizovaných struktur polymer – jílových nanokompozitů.

V případě polymer/jíl nanokompozitních systémů mohou být zdroj nanoplňiva v podstatě všechny vrstevnaté silikáty. V současnosti je nejintenzivněji zkoumán montmorillonit a kaolinit, ale mezi vhodné kandidáty se řadí také hectorit, saponit, vermikulit a mastek [3].

Známé jsou 3 možné způsoby přípravy nanokompozitů. Jedná se o roztokovou polymeraci, polymeraci in-situ a míchání taveniny polymeru.

a) In-situ polymerizace

Neupravené nebo organicky upravené plnivo (organojíl) je nabobtnáno kapalným monomerem (nebo jeho roztokem). Tento krok vyžaduje určité množství času, které závisí na polaritě molekul monomeru, na povrchovém působení monomeru s organojílem a na teplotě bobtnání. Teprve pak reakci zahájíme. Polymerace je v tomto případě iniciována teplem, zářením, difúzí nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomerem. Polymer vniká mezi destičky jílu. Během fáze nabobtnání se zvyšuje povrchová energie v jílu, která přitahuje polární molekuly monomeru tak, že se rozptýlí mezi jeho vrstvy. Když dosáhneme určité rovnováhy, rozptylování se zastaví a jíl je v monomeru nabobtnalý. Když je polymerizace zahájena, monomer začíná reagovat s interkalárním činidlem. Tato reakce sníží celkovou polaritu interkalovaných molekul a přemístí termodynamickou rovnováhu tak, že více polárních molekul směřuje mezi vrstvy jílu. Jakmile tento mechanismus nastane, organické molekuly mohou posléze rozštípnout jíl na vrstvy. [9] Používá se pro ϵ -kaprolaktam [13].

b) Roztoková polymerizace

Nejprve se organojíl rozptýlí v polární rozpouštědle (např. toluen). Jíl upravený alkyl-amonným iontem značně nabobtná v tomto organickém polárním rozpouštědle a vytvoří se gelová struktura. Pak se polymer rozpustí v rozpouštědle, přidá se k roztoku a začne se vsouvat mezi vrstvy jílu. Poslední krok spočívá v odstranění rozpouštědla vypařováním obvykle pod tlakem. Při odstranění rozpouštědla (odpařením či srážením) se buď zachová delaminovaná (exfoliovaná) struktura v polymerní matici nebo se vytvoří uspořádaná interkalovaná struktura. Delaminace nastává pomalým sušením vlhkého vzorku ve vzduchu. Intenzivním sušením ve vakuu vzniká uspořádaná interkalovaná struktura. [9] Používá se pro PEO, PVA a PVP [13].

c) Míchání taveniny v polymeru

Tato technika spočívá v míchání plniva s roztavenou polymerní matricí za účelem optimalizovat vzájemné interakce polymer-jílu. Pokud se povrch vrstev dostatečně shoduje ve vzájemných interakcích s polymerní matricí, polymer vnikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. V tomto procesu – polymer nejprve obklopuje primární částice plniva a posléze proniká do struktury jílu. Dobu interkalace lze zkrátit mícháním. [9] Využívá se např. u PS, EVA, PA, PVC. [13]

Nanokompozitní systémy polymer/jíl pomalu nacházejí uplatnění ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, v obalovinách, leteckém průmyslu, elektronice. [12]

1.3 Typy polymerů používané pro přípravu nanokompozitů s vrstevnatými křemičitany

1.3.1 Vinylové polymery

Mezi ně patří polymery odvozené od běžných monomerů jako styren, akrylamid, metylmetakrylát a jiné akryláty, akrylonitril, PVA, PVC, PEG, atd. [11].

1.3.1.1 Polyvinylchlorid (PVC)

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}_n$ Polyvinylchlorid (PVC) je jedním z nejvíce vyráběným termoplastů na světě a patří tedy k nejčastěji užívaným polymerům vůbec.

Základní surovinou pro výrobu PVC je $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ vinylchlorid, který se připravuje reakcí ethenu a chloru. Tento plyn $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ polymeruje snadno za různých podmínek (radikálovým a aniontovým mechanismem). V průmyslu probíhá výroba PVC radikálovým mechanismem. V praxi se používají 4 typy výrob: suspenzní, emulzní, mikrosuspenzní a bloková polymerace.

PVC má dobré elektroizolační vlastnosti. Pod teplotou -20°C je křehký a praská. Je samozhášivý a nenasákavý, dobře odolává povětrnostním vlivům i mikroorganismům [14].

Zpracovává se téměř všemi výrobními postupy jako je vytlačování, válcování, vstřikování, vyfukování, natírání, lisování. Zpracování PVC není jednoduché, protože teplota degradace je blízká zpracovatelské teplotě. Vedle nízké tepelné stability ovlivňují zpracovatelnost PVC i nevýhodné tokové vlastnosti taveniny. Do směsi PVC je tedy nutné přidávat aditiva jako jsou stabilizátory, změkčovadla, maziva a další pomocné přísady. [15]

Podle složení PVC směsi rozlišujeme na tvrdý PVC, měkčený PVC, lehčený PVC a houževnatý PVC.

1.3.2 Polykondenzované polymery

Polyamidy, polykarbonát (PC), polybutadien, polyuretany (PU), polyimidy, atd. [11].

1.3.3 Polyolefiny

Polypropylen (PP), polyetylene (PE), polyetylenové oligomery, kopolymery například poly(etylen-co-vinyl acetát) (EVA) [11].

1.3.4 Speciální polymery

Kromě výše uvedených konvenčních polymerů, se vyskytlo několik zajímavých vývojových trendů v přípravě nanokompozitů. Příkladem jsou polyaromatické individua jako polyanilin (PANI) [11].

1.3.5 Biodegradovatelné polymery (tzv. „zelené polymery“)

Mezi tzv. zelené polymery patří např. polylaktid (PLA), či polyvinylalkohol [11].

1.4 Modifikace montmorillonitu

Typy chemických modifikací montmorillonitu a ostatních smektitů

- Iontová výměna s organickými kationy
- Iontová výměna s anorganickými kationy i kationickými komplexy
- Adsorpce
- Vazba s organickými i anorganickými anionty zejména na hranách mřížky
- Vazba s organickými látkami (grafting - roubování, coating – povrchová úprava)
- Fyzikální a jiné úpravy (ultrazvukem, plasmou, lyofilizací,..)
- Reakce s kyselinami
- Expanze (vyztužení) mezivrstevního prostoru pomocí různých kationtů typu poly(hydroxykov) - (pillared clays)
- Polymerizace (interlamelární, interčásticová, intračásticová) [8]

Nejstarší je iontová výměna jak anorganická (natrifikace, úprava minerální kyselinou, tak i organická (s kvarterními amoniiovými bázemi – příprava organobentonitů), která je označována termínem interkalace.

1.5 Definice interkalace

Jedná se o modifikaci struktury, při níž se do mezivrstevního prostoru vhodné hostitelské struktury (jálu) vpraví atomy, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky - interkalantu výměnou za alkalické kovy, respektive kovy alkalických zemin. Tím vzniká tzv. jíl-chemický komplex, v němž je interkalant upoután vložením svých iontů k povrchu jálu. Dochází ke změně rozestupu mezi jednotlivými rovnoběžnými vrstvami destiček jálu – tzv. galeriemi. [16]

S rostoucím stupněm hydratace jálu roste mezivrstevní vzdálenost d (také nazývaná d -spacing nebo d_{001}). Tuto iontovou výměnu umožňuje přebytek záporného náboje vrstvy jálu. [16]

Úprava jálu je nutná, protože vrstevnatý křemičitan MMT je hydrofilní, zatímco polymer je hydrofobní. Pro vyřešení tohoto problému je MMT vždy modifikován alkylamonnými nebo alkylfosfoniovými ionty. (viz. kapitola 1.6) Tyto ionty modifikují povrch jálu tak, aby jej přeměnily z hydrofilního na organofilní, tzn. hydrofobní. [17]

1.5.1 Způsoby interkalace

Jsou známy 2 způsoby chemické modifikace povrchu destičkového plniva.

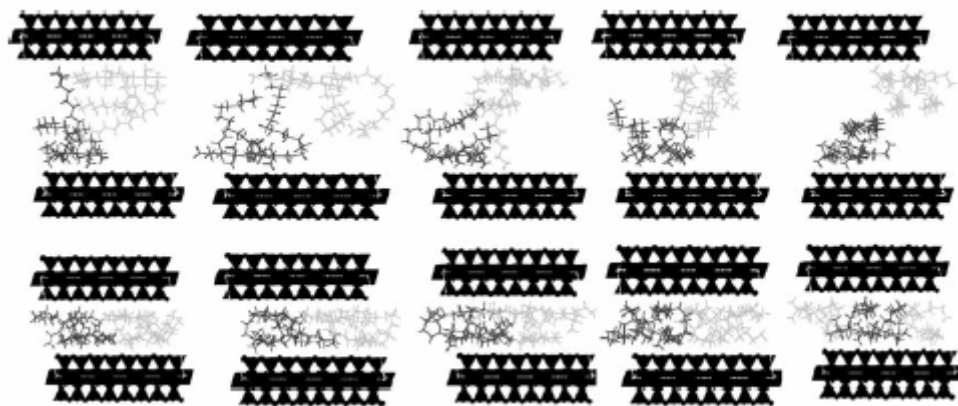
1.5.2 Ion-výměnná reakce v roztoku

Tato technika je založená na sorpci určitého kationtu a schopnosti udržet si jej ve vyměňném postavení. Celý proces probíhá ve vodném prostředí. Nejběžnějšími vyměnitelnými kladnými ionty jsou Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , a NH_4^+ či hydratované kationty. [18]

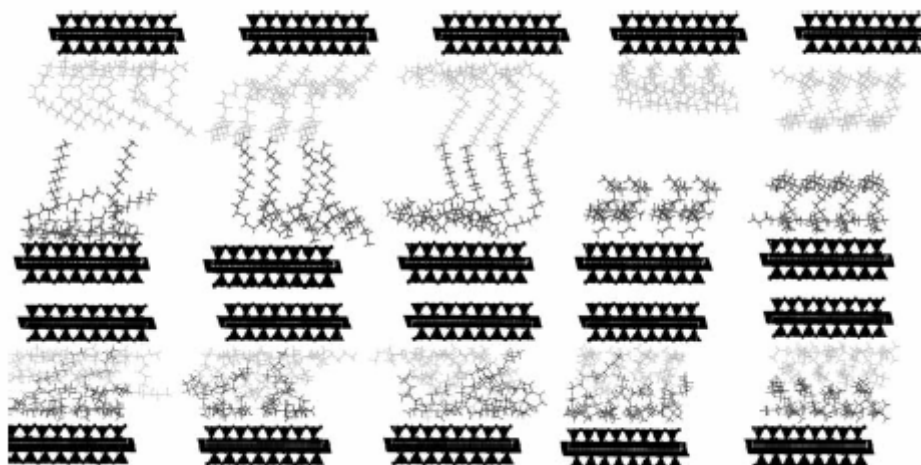
Kdyby se ve skutečnosti jíl umístil do roztoku daného elektrolytu, výměna by nastala mezi ionty v mezivrstvách (X^+) a ionty elektrolytu (Y^+):



Níže jsou znázorněny možné struktury jílu modifikovaného pomocí ion-výměnné metody.



Obr. 17 Modely interkalovaného montmorillonitu s nízkou kation výměnnou kapacitou (CEC). Jako interkalát byl použit MHTL (dimethyl, 2-ethyl hexyl octadecyl ammonium). Černé vrstvy odpovídají vrstvám montmorillonitu, tmavě šedé a světle šedé řetězce znázorňují interkalační činidlo umístěné funkční skupinou na horní a dolní vrstvě jílu.



Obr. 18 Modely interkalovaného montmorillonitu s vysokou kation výměnnou kapacitou. Jako interkalát byl použit MHTL (dimethyl, 2-ethyl hexyl octadecyl ammonium). Černé vrstvy odpovídají vrstvám montmorillonitu, tmavě šedé a světle šedé řetězce znázorňují interkalační činidlo umístěné funkční skupinou na horní a dolní vrstvě jílu.

Z obr. 17 a 18 je vidět, že kationtová skupina je lokalizována na povrchu vrstvy, organická část uspořádána ve vrstvě. Ve skutečnosti vzniká nižší uspořádanost, zvláště při nízkých teplotách. Kationtová výměna je závislá na hustotě náboje vrstvy jílu (CEC). V mezivrství jílu mohou vznikat monovrstvy, dvojité vrstvy, pseudotrimolekulární vrstvy a parafinový typ monovrstev. Na základě této struktury se volí další vhodné modifikační činidla a proces míchání. [18]

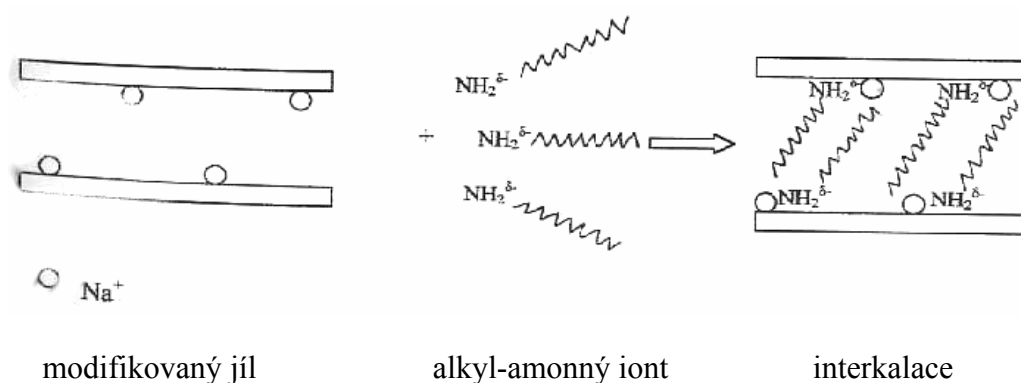
Pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce (WAXD – wide angle x-ray diffraction) lze určit orientaci a uspořádání alkyl-řetězců v mezivrství jílu. Uložení řetězců závisí na koncentraci, délce alkylových řetězců, době interkalace a teplotě přípravy. [19]

1.5.3 Ion-dipólová reakce v tavenině

Druhou metodou modifikace povrchu jílového plniva je ion-dipólová interkalace. Tato technika probíhá v tavenině organické látky. Výsledný produkt interkalace není potřeba čistit ani ho sušit či jinak upravovat.

Tato technika je založena na fyzikálních interakcích dipólů mezi organickým modifikátorem a kationy přítomnými v mezivrství jílu (viz. obr. 19). To znamená, že

vyměnitelný kation zůstane v mezivrstevním prostoru a polárně neutrální molekuly jsou interkalovány do prostoru mezi křemičitanové vrstvy. [9]



Obr. 19 Ion-dipólová reakce.

1.6 Vyřešené struktury interkalátů

1.6.1 Interkaláty na bázi kvartérních amoniových solí

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.4, jsou nejpobulárnějším interkalačním činidlem alkyl-amonné soli, protože jejich kationty mohou být snadno vyměnitelné za kationty umístěné ve vrstvě jílu. Tyto látky vznikají z primárních alkylaminů jejich vložením do kyselého prostředí. [9]

Uspořádání amonných kationtů má silný dopad na vzniklou strukturu nanokompozitů. Například alkyl-amonný kationt s řetězcem se vzdáleností větší než osm atomů uhlíku v polymerním řetězci preferuje uspořádání exfoliovaného nanokompozitu, kdežto alkyl-amonný kationt s kratšími řetězci vede ke struktuře interkalovaného nanokompozitu. [9]

- a) Montmorillonit/vermikulit interkalovaný tetramethylamoniovými kationy (TMA^+)
[20]

Typ MMT: Montmorillonit použitý v tomto experimentu byl SAZ-1, Ca montmorillonit (Cheto typ), Apache County, Arizona, U.S.A. a Swa-1, Na montmorillonit (Wyoming typ), Wyoming, U.S.A.

Interkalační činidlo: Tetramethylamoniový kationt (TMA) výrobce neuveden. Příslušné vzorky byly pojmenovány M1 (Cheto typ) a M2 (Wyoming typ).

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Vodný roztok tetramethylamoniového chloridu soli byl přidán k suspenzi montmorillonitu a byl odstaven na 4 a 24 hodiny. Následovalo vymývání produktu, aby se odstranily zbytky solí. Poté byla směs uložila při pokojové teplotě. Množství organických kationtů přidanych k montmorillonitu bylo zjištěno pomocí kationt výměnné kapacity (CEC). CEC příslušných vzorků M1 a M2 montmorillonitů byla 110 a 97 mEq/100 g. Vyšší CEC M1 je podmíněn vyšší shodou substituentu ve struktuře, ve které byl Al^{3+} nahrazen za Mg^{2+} .

Výsledné vlastnosti interkalátu: Velikosti mezivrstevních rozestupů d pro M1 a M2 montmorillonity byly 1,3 nm až 1,49 nm. Interkalací TMA kationtu do montmorillonitu se změnil d rozestup v rozsahu 1,371 až 1,487 nm. Podle Lagaly [18] je alkyl-amonný kationt, jako TMA, uspořádaný ve formě monovrstvy. Obecně lze říci, že zvětšení základního rozestupu bylo pozorované u montmorillonitů s vyšší koncentrací interkalačního činidla. Vyšší d rozestup u organických M1 než u organických M2 vzorků by mohl být přisuzován většímu nahromadění organické hmoty v mezivrstvě.

- b) Montmorillonit interkalovaný okta decylamoniem a okta decyltrimethylamoniem [21]

Typ MMT: Na^+ forma montmorillonitu z Nanocor Inc.

Interkalační činidlo: Interkalační činidla byla okta decylamoniový kationt (z Nanocor Inc., ODA), okta decyltrimethylamoniový kationt (od Hojun Yoko Co., ODTMA).

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Bohužel bez informací, autoři uvedli pouze přípravu nanokompozitů.

Výsledné vlastnosti interkalátu: Zaznamenaný mezivrstevní rozestup ODA-MMT byl 2,31 nm. V případě nanokompozitu bylo $d=2.82$ nm. Tato hodnota naznačuje, že formace vložená struktury není dobře uspořádána. Charakteristiku jílu založeného na ODTMA byla 2,88 nm.

- c) Montmorillonit interkalovaný hexadecyltrimethylammonium bromidem, benzalkonium chloridem a vinylbenzylalkyldimethylammonium chloridem a octadecylaminem [22]

Typ MMT: Montmorillonite (MMT) firmy Southern Clay Products pod jménem Mineral Colloid BP, který obsahuje výměnný kationty Na^+ , CEC 90 mEq/100 g.

Interkalační činidlo: Komerční činidla octadecylamin (ODA), hexadecyltrimethylammonium bromid (HTAB), benzalkonium chlorid (BAC) a iniciátor azobis-isobutyronitril (AIBN) byly získány z Aldrich Chemical Company. Styren byl zakoupen v Aldrich Chemical Company a čištěný destilací pod sníženým tlakem v 30 °C. Vinylbenzylalkyldimethylammonium chlorid (VDAC) byl syntezován, bohužel bez bližších informací.

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Přírodní Na-MMT byl čištěn rozptýlením se v destilované vodě, kdy se po několika hodinách usadily nečistoty. Suspenze byla slita a upravena 0,1 M NaCl. Tato směs pak byla filtrována a opět byla promyta destilovanou vodou, aby se odstranily zbytky chloridových iontů. Poté byla sušena ve vakuu při 120 °C nejméně jeden den. Čištěný MMT (25 g) byl rozptýlen a míchán několik hodin v 2,5 litru destilované vody. Vodný roztok 30 mmol organické amonné soli byl přidán do suspenze jílu. Po 30 minutách míchání bylo

přidáno přibližně 6 ml koncentrované HCl kvůli zneutralizování směsi a pak ještě míchán další 3 h. Tato směs byla promyta destilovanou vodou, aby se odstranily zbytky chloridových iontů.

Výsledné vlastnosti interkalátu:

MMT a organojíly	Délka alkylových řetězců	2θ (deg.)	XRD d_{001} vzdálenost (nm)	Mezivrstevní vzdálenost (nm)
MMT	0	8,9	0,99	0,33
ODA-NaMMT	18	4,1	2,16	1,5
HTAB-NaMMT	16	4,6	1,92	1,26
BAC-NaMMT	8 - 18	4,8	1,84	1,18
VDAC-NaMMT	12	4,6	1,91	1,25

1.6.2 Interkaláty na bázi neutrálních molekul alkylaminů

- a) Montmorillonit interkalovaný molekulami dodecylaminu a tetraethylorthosilikátu [23]

Typ MMT: Montmorillonit firmy YAGURI (Japonsko). Bližší specifikace neudána. Komerční montmorillonit byl čištěný sedimentační metodou. Suspenze 2 wt % montmorillonitu byla míchaná přes noc při pokojové teplotě, pak se usazovala 2 hodiny. Sediment byl odstraněn sléváním. Takto upravený montmorillonit byl pak obnoveným odstředováním sceděním horní části suspenze, vyprán a sušen 5 h v 100 °C v sušičce.

Interkalační činidlo: HCl, acetaldehyd, dodecylamine, tetraethylorthosilikát (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: H-montmorillonit byl připravený iontovou výměnou. Proces probíhal v 0,1 N HCl roztoku. Suspenze se skládala z vyčištěného montmorillonitu (40 g) a deionizované vody (500 ml), která byla pomalu titrována s 0,1 N HCl roztokem na konečné pH 1,8 a pak tato hodnota byla udržována dalších 24 h. Následně byl vzorek filtrován, promyt deionizovanou vodou od chloridů, a pak sušen vzduchem při 100 °C po dobu 5 h.

Směs H-montmorillonitu, dodecylaminu a TEOS v molárních procentech v poměru 1:2-6:20 a 1:10:15-30 reagovaly mezi sebou 5 h při pokojové teplotě. Za těchto podmínek se dodecylamin rozpínal v galeriích TEOSu. Mezilamelární hydrolyzy interkalovaného TEOSu probíhala v čistém vodném roztoku. Reakce probíhala při rozptýlení dodecylaminu/TEOS interkalovaného pastami z H-montmorillonitu (obsahovaly 0,5 g H-montmorillonitu) v 10 ml deionizované vody, vše se míchalo po dobu 30 min při pokojové teplotě. Viskózní šedé gely se změnilly na bílou pevnou látku. Vzorky byly filtrovány, vyprány třikrát s acetaldehydem a usušeny při 90 °C. Sušené prášky byly žhánuty na vzduchu při 500 °C po dobu 4 hodin (odstranění vody).

Výsledné vlastnosti interkalátu: Základní rozestup komerčního montmorillonitu byl 1,23 nm, kdežto u modifikovaného H-montmorillonitu se zvýšila na 1,74 nm. Základní rozestup pro vzorky, které byly připravené reakcí H-montmorillonitu:dodecylaminu:TEOS v poměrech 1:2:15 a 1:4:20 vyšly 4,7 a 5,02 nm. [23] Z tohoto faktu plyne, že se podařilo připravit MMT s velmi dobrou úrovní interkalace.

b) Montmorillonit interkalovaný neutrálními molekulami oktadecylaminu [24]

Typ MMT: Byl použit průmyslově čištěný montmorillonit (CWC) poskytnutý Nanocor Inc. Kation výměnná kapacita jíl byla 140 mEq/100g.

Interkalační činidlo: Oktadecylamin byl poskytnut Aldrich chemicals.

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Bylo naváženo 15 g čistého CWC a ten byl rozptýlen ve 1200 ml destilované vody při 80°C. Dále byl připraven oktadecyl-amoniový chlorid $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ mícháním 5,66 g octadecylaminu CH_3NH_2 s 2,1 ml HCl roztokem (10 N) v 300 ml destilované vodě. Tento roztok byl vlit do horkého montmorillonit/vodného roztoku a důkladně míchán 1 hodinu při 80 °C.

Oktadecyl-amoniový kationt s montmorillonitem byly sušené několik dnů při 75 °C. Alkyl-amoniové kationty měly tendenci rozštípnout vrstvy nanokompozitu.

Výsledné vlastnosti interkalátu: Mezivrstevní vzdálenost jílu se zvedne z komerčního CWC 1,2 na 2,1 nm alkyl-amoniového CWC.

1.6.3 Jiné typy interkalačních činidel

a) Montmorillonit interkalovaný hexadecyl-pyridiniový kationty [20]

Typ MMT: Montmorillonit použitý v tomto experimentu byl SAZ-1, Ca montmorillonit (Cheto typ), Apache County, Arizona, U.S.A. a Swa-1, Na montmorillonit (Wyoming typ), Wyoming, U.S.A. Hexadecyl-pyridiniový kationt (HDP) výrobce neuveden. Příslušné vzorky byly pojmenovány M1 (Cheto typ) a M2 (Wyoming typ).

Interkalační činidlo: kationty hexadecyl-pyridinia (HDP)

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Příprava podobná jako u montmorillonitu interkalovaného tetramethylamoniovými kationty (TMA). Místo TMA byl použit HDP.

Výsledné vlastnosti interkalátu: Interkalace montmorillonitu s HDP kationtem měla za následek zvýšení základního rozestupu z 1,3-1,49 nm (čistého MMT), na rozsah 1,815-2,675 nm. HDP produkoval větší d rozestup, který byl podmíněn jeho

uspořádáním v mezivrstvách. Lagaly [18] se zmiňuje o n-alkylpyridiniovém kationtu (např. HDP) v souvislosti se vznikem dvojvrstvého uspořádání.

b) Montmorillonit interkalovaný cetyl pyridiniovými kationty [25]

Typ MMT: Čistý sodný montmorillonit (OMT, s kationtovou výměnnou kapacitou 96 mEq/100 g)

Interkalační činidlo: Cetyl pyridium chlorid (CPC) byl zakoupený ze Shanghai Chemicals čistotou větší než 99 %.

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Montmorillonit modifikovaný CPC byl připravený kationtovou výměnnou reakcí Na^+ a CPC (v poměru jílu: CPC = 1:1). Pět gramů MMT a 1,72 g CPC bylo přidáno k 400 ml destilované vody v 500 ml baňce. Směs byla důkladně míchaná po dobu 5 h v 80 °C. Tuhé látky byly postupně vyprány horkou destilovanou vodou a filtrovány, až do nepřítomnosti halogen-aniontu. Produkt byl umístěn ve vakuu v sušárně při 80 °C po dobu 12 h a pak rozmělněn.

Výsledné vlastnosti interkalátu: Průměrný základní mezivrstevnatý rozestup MMT se zvýší z 1,51 nm na 2,38 nm. Pro OMT-CPC. Díky aromatické kruhové struktuře CPC má pyridiniový kationt lepší tepelnou stálost než amonný kationt.

c) Montmorillonit interkalovaný rhodaminem 3B [26]

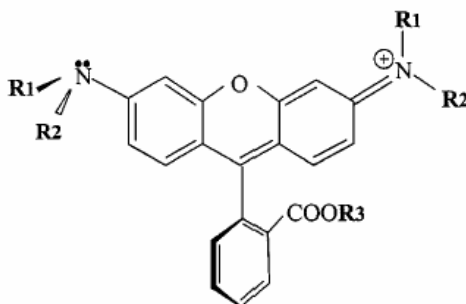
Typ MMT: Bohužel autoři tyto informace neuvedli.

Interkalační činidlo: Bohužel autoři tyto informace neuvedli.

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Bohužel autoři tyto informace neuvedli.

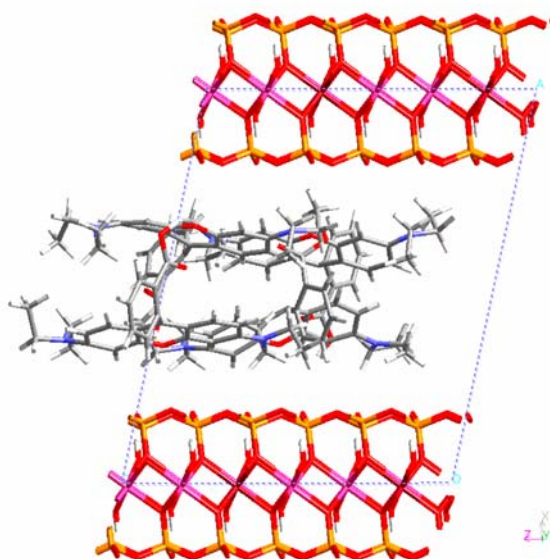
Výsledné vlastnosti interkalátu: Struktura montmorillonitu interkalovaná rhodaminem B vykazuje velmi zajímavé optické vlastnosti a to jak z hlediska uspořádání rhodaminu 3B (viz obr. 20) v mezivrstvích, tak jeho uspořádání na povrchu montmorillonitu.



Obr. 20 Všeobecná molekulární struktura rhodaminů. Rhodamin 3B potvrzuje dobrou shodu naměřených a vypočtených hodnot d_{001} .

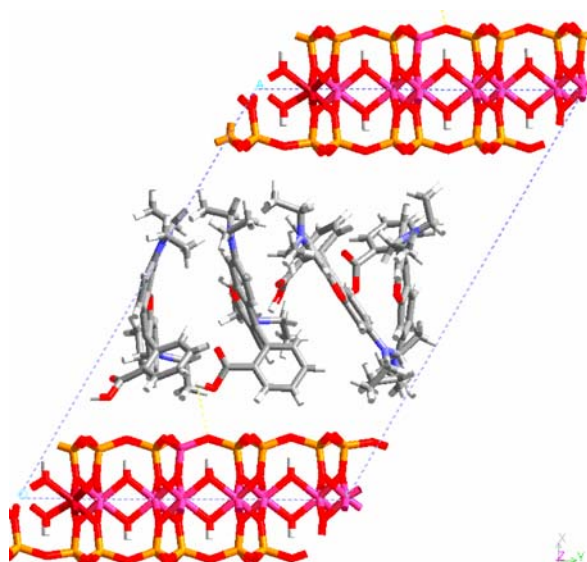
Rhodamin 3B je optimální modelovou látkou pro studium interkalace opticky aktivních molekul, neboť jeho optické vlastnosti se výrazně mění po zabudování do mezivrstev hostitelské struktury (změny v absorpčním spektru, tzv. metachromatický efekt). Protože struktura interkalovaných smektitů vykazuje turbostratickou neuspořádanost (tj. nepravidelnost vrstvení) a nepravidelnost v ukotvení molekul hosta k vrstvám, je nutné u tohoto typu látek kombinovat RTG práškovou difrakci s molekulárním modelováním a s dalšími doplňkovými experimenty (IR spektroskopie, AFM mikroskopie atd.).

Z měření infračervené spektroskopie v případě montmorillonitu interkalovaného rhodaminem B vyplývá, že silikátové vrstvy zůstávají neměnné v průběhu interkalace, u molekul rhodaminu 3B dochází k rotacím a náklonům karboxy-fenylové skupiny a ethylových skupin. Pro vysoké koncentrace rhodaminu v roztoku byly silné tendence k tvorbě dimerů již v roztoku a tyto dimery byly interkalovány do mezivrstev a uspořádány podle obr. 21. Vypočtená mezivrstevná vzdálenost d_{001} pro uspořádání s H-dimery $d_{001} = 1,81$ nm byla shodná s naměřenou hodnotou.



Obr. 21 Kationty rhodaminu B tvořící tzv. H-dimer v mezivrstvích montmorillonitu.

Pro nízké koncentrace rhodaminu v roztoku byly do mezivrstev interkalovány monomery, jejichž uspořádání je znázorněno na obr. 22. Monomerní struktura mezivrstev vykazovala větší neuspořádanost a rozptyl vypočtených mezivrstevních vzdáleností d_{001} byl v intervalu 2,07 - 2,27 nm. [26]



Obr. 22 Uspořádání rhodaminu B v mezivrstvích montmorillonitu

d) Interkalace montmorillonitu alkyl-fosfoniovými ionty [27]

Do popředí zájmu se také dostávají fosfoniové soli. V porovnání s amonnými solemi je jejich největší předností vyšší tepelná stálost. Této vlastnosti se začíná hojně využívat u příprav polymerů citlivých na vyšší teploty (např. u PVC).

Typ MMT: Přírodní montmorillonit (MMT) dodaný Shiraishi Ltd., Japonsko.

Interkalační činidlo:

n-hexadecyl tri-n-butyl phosphonium bromide $[(C_4H_9)_3P(C_{16}H_{33})]^+Br^-$ -
zkráceně C16

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Bohužel autoři neuvádějí informace.

Výsledné vlastnosti interkalátu: Rozestup galerií MMT se zvýšil z 1,2 na 2,13 nm pro typ C16-MMT. V tomto experimentu bylo zmíněno, že hodnota d byla zvyšována s délkou řetězce modifikátoru.

e) Interkalace montmorillonitu látkami na bázi glykolů [28]

Typ laponitu: Čistý Laponit (Laponite RD) byl darován Southern Clay Products. Jeho CEC byla 60 mEq/100 g.

Interkalační činidlo: Polyethylenglykol (B/b) - molární hmotnost = 220 g/mol, výrobce Aldrich.

Poly(ethylene glycol)methyl ether (C/c) - molární hmotnost = 350 g/mol, výrobce Ega Chemie.

Poly(ethylene glycol)bis (carboxymethyl)ether (D/d) - molární hmotnost = 250 g/mol, výrobce Aldrich.

Tetraethylene glycol dimethyl ether (E/e) - molární hmotnost = 222,3 g/mol, výrobce Aldrich.

Metoda interkalace: ion-výměnná

Příprava interkalátu: Čistý laponit byl smíchán (při pokojové teplotě) s různými roztavenými organickými modifikátory a tato směs byla žíhána pod dusíkem při kontrolované teplotě 1 hodinu. Modifikační procesy byly vykonané při zvýšené teplotě (120 °C) a také při pokojové teplotě (25 °C). Příslušná váhová procenta modifikátoru v upraveném laponitu byly závislé na molekulové váze čistého modifikátoru.

Vzorek	Váhová procenta [%]	Mezivrstevní hodnota [nm]
Čistý laponit	-	1
Polyethyleneglycol + laponit	10,7	1,52
Poly(ethylene glycol)methyl ether + laponit	17,1	1,93
Poly(ethylene glycol)bis (carboxymethyl)ether + laponit	13,0	nejnižší ze všech (hodnota neuvedena)
Tetraethylene glycol dimethyl ether + laponit	11,9	1,72

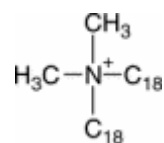
Výsledné vlastnosti interkalátu: Teplota modifikace se prokázala být nerozhodující faktor pro reakci, za předpokladu, že jí byl připravován při pokojové teplotě v inertním prostředí. Podle získaných mezivrstevních rozestupů, by mohlo být stanoveno následující pořadí efektivity různých modifikátorů: poly(ethylene glycol) methyl ether > tetraethylene glycol dimethyl ether > polyethylenglykol > poly(ethylene glycol)bis(carboxy methyl)ether.

Předpokládá se, že modifikátory byly v amorfni stavu.

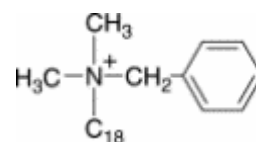
Dalším předpokladem byla dvouvrstevová konformace pro polyethylenglykol a Tetraethylene glycol dimethyl ether. Modifikátor poly(ethylene glycol)methyl ether byl svou konformací přítomen někde ve středu mezi 'dvojrstvou' a 'trojvrstvou'. Upravené jíly projevují dobrou tepelnou stálost v nanokompozitech.

1.6.4 Přehled nejužívanějších činidel s amoniiovými kationty podle [13]

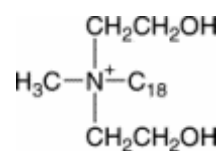
Dimethyl dioktadecyl amoniiový kationt (Ditalow)



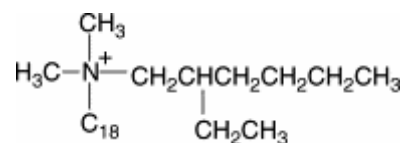
Benzyl dimethyl oktadecyl amoniiový kationt (BMC)



Bis(2-hydroxy-ethyl) oktadecyl amoniiový kationt (HET)



Dimethyl, 2-ethyl hexyl oktadecyl amoniiový kationt (MHTL)



2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

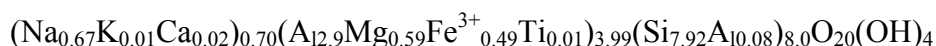
2.1 Materiály

Protože kvartérní amoniové soli urychlují degradační procesy v tepelně citlivých polymerech např. PVC, je nutné hledat jiné vhodné interkalační činidla.

Z tohoto důvodu byly k přípravě interkalátů v této práci zvoleny dva zástupci polyolů a to polyethylenglykol (PEG) a ethylen glykol-diacetát (EGDAC). Důvodem rozhodnutí pro PEG je jeho časté využití jako změkčovadla v přípravě PVC. EGDAC je zase polární jako PVC a jeho polarita zlepšuje provedení interkalace. Pro lepší porovnání výsledků byl zadán stejný hmotnostní poměr interkalačních činidel.

2.1.1 Jíl

Cloisite Na⁺MMT, od firmy Southern Clay Products, USA. Jeho krystalochemický vzorec vyplývající z chemické analýzy je následující:



$$d = 1,2 \text{ nm}$$

Jedná se o planární fylosikát ze skupiny smektitů. Tento minerál je nejčastějším zdrojem nanočástic. Elementární tloušťka vrstvy MMT je 1 nm. Cloisite Na⁺MMT je jemný prášek, který se vyznačuje se špinavě bílou barvou. [3]

2.1.2 Interkalační činidla

- PEG 6000, pocházející od firmy Ing. P. Lukáš, Uherský Brod.

Polyethylenglykol 6000 je směs polymerů s obecným vzorcem H-(OCH₂-CH)-OH a průměrnou relativní molekulovou hmotností 6 000. Bílá nebo téměř bílá tuhá látka voskovitého nebo parafinového vzhledu. Velmi snadno rozpustný ve vodě a v dichlormethanu. Téměř nerozpustný v alkoholu, v etheru a v mastných a minerálních olejích. Taje při 60 °C. [29]

- EGDAC 97% , pocházející od firmy Ing. P. Lukáš, Uherský Brod.

Jeho obecný vzorec je $C_6H_{10}O_4$ a průměrnou relativní molekulovou hmotností 146,14. Průhledná, jedovatá, olejovitá, sladce chutnající kapalina. Rozpustná ve vodě i v alkoholu, nikoliv v éteru. Používá se jako rozpouštědlo pro barviva, pro přípravu automobilových nemrznoucích směsí (směs s vodou 1:1 mrzne až při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) a jako surovina polyethylentereftalátu. Taje při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tuhne při -30 . Teplota varu $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. [30]

2.2 Připravené interkaláty:

V následující tabulkách III a IV jsou uvedeny přehledy připravených interkalátů, podmínky míchání a jednotlivé poměry komponentů.

Tabulka III. Připravené interkaláty na bázi PEG

Vzorek X	$w_1:w_2$ (g/g)	w_1 (g)	w_2 (g)	$T_{\text{připravy}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$t_{\text{inter. při T}}$ (hod)	Podmínky připravy
Na^+ MMT	-	3,000	-	-	-	-
PEG1	1:0,3	3,018	0,915	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
PEG2	1:0,5	3,048	1,502	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
PEG3a	1:1	3,007	3,002	pokojeová	192	-
PEG3b	1:1	3,002	3,009	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
PEG3c	1:1	3,001	3,002	150	6	sušeno ve vakuu
PEG4	1:1,5	3,002	4,500	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
PEG5	1:3	3,001	9,002	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu

POZN: w_1 – hmotnost Na^+ MMT (g). w_2 – hmotnost PEG (g)

Tabulka IV. Připravené interkaláty na bázi EGDAC

Vzorek X	$w_1:w_2$ (g/g)	w_1 (g)	w_2 (g)	$T_{\text{připravy}}$ (°C)	$t_{\text{inter. při T}}$ (hod)	Podmínky přípravy
Na ⁺ MMT	-	3,000	-	-	-	-
EGDAC1	1:0,3	3,004	0,946	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
EGDAC2	1:0,5	2,999	1,571	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
EGDAC3a	1:1	3,008	3,020	pokožová	192	-
EGDAC3b	1:1	3,003	3,018	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
EGDAC3c	1:1	3,001	3,050	150	6	sušeno ve vakuu
EGDAC4	1:1,5	3,008	4,668	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu
EGDAC5	1:3	3,009	9,053	80	24	od 4. dne po smíchání sušení ve vakuu

POZN: w_1 – hmotnost Na⁺ MMT (g). w_2 – hmotnost EGDAC (g)

2.3 Metody přípravy interkalátů

K navážení směsí bylo použito hliníkových kádinek. Do nich jsem pomocí kovové lžičky odměřila požadované množství montmorillonitu a přidala podle zadaného poměru předem na prášek rozdrcený polyethylenglykol. Ve druhém případě jsem po kapkách přidávala ethylen glykol-diacetát až do požadované hmotnosti směsi.

Za laboratorní teploty jsem důkladným mícháním směsi homogenizovala. Aby bylo možné směs s PEG homogenizovat, bylo nutné ji ohřívat půlhodiny při teplotě 80 °C a přitom stále promíchávat. EGDAC byl tekutý, proto toto činidlo nebylo zahříváno při homogenizaci.

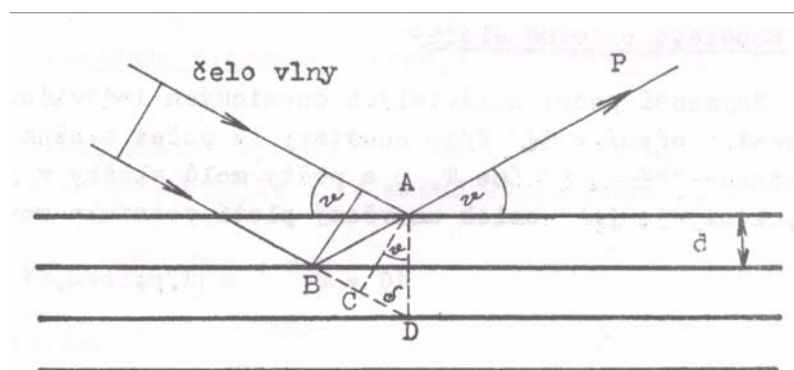
Nejlépe se míchala směs v s polyethylenglykolem u vzorků č. 4 a č. 5 (viz. tab. III). V případě ethylen glykol-diacetátu to také byly vzorky č. 4 a č.5 (viz. tab. IV). Ostatní směsi se míchaly hůře, bylo to způsobeno vyšší koncentrací MMT.

2.4 Metody hodnocení vzorků

2.4.1 Rentgenová strukturní analýza (XRD)

RTG je důležitou hodnotící metodou, která nám umožňuje sledovat interkalační proces a samotnou strukturu vzniklého interkalátu.

Rentgenová strukturní analýza je zabývající se studiem pevných krystalických vzorků pomocí rentgenového záření. Při průchodu tohoto záření krystalickým vzorkem dochází k difrakci (odrazu, interference...) záření. Z těchto difrakcí je možné na základě vysoké symetrie a vnitřního uspořádání krystalické fáze (pravidelné opakování vzájemného uspořádání částic - atomů, molekul, iontů, ... - jak ilustruje obrázek č. 23 zjistit strukturu zkoumané látky.



Obr. 23 Princip Braggovy metody

Základním matematickým vztahem popisujícím podmínky pro vznik difrakce je Braggova rovnice:

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

Pomocí této rovnice se vypočítala změna mezivrstevní vzdálenosti d . [31]

2.4.1.1 Použité zařízení

Měřilo se na přístroji RTG HZG 4 na odraz. Podmínky měření byly následující: katoda – Cuk α , krok 0.02, čas. výdrž : 2 s, vlnová délka $\lambda = 0,154$ nm.

3 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V souladu se zadáním bakalářské práce byla připravena směs interkalární činidlo/montmorillonit. Úkolem bylo zjistit a vyhodnotit vhodný interkalát ze dvou chemických individuí, který co možná nejlépe zvětší mezivrstevní vzdálenost d . Výběr byl ovlivněn nejenom typem interkalátu, ale také způsobem přípravy tj. teplotou sušení a časovým intervalem teplotního působení. Nejprve byl modifikován MMT s PEG a po té MMT s EGDAC ve stejných hmotnostních poměrech. Aby byla zjištěna změna mezivrstevní vzdálenosti u každého vzorku, byla použita metoda rentgenové difrakce. Hodnota d byla přepočítána pomocí Braggovy rovnice a výsledky jsou v tabulce V a VI. Rovněž byla vypočtena procentuální změna d vzhledem k čistému Na^+ MMT. Tato změna je rovněž uvedena v tabulce V a VI.

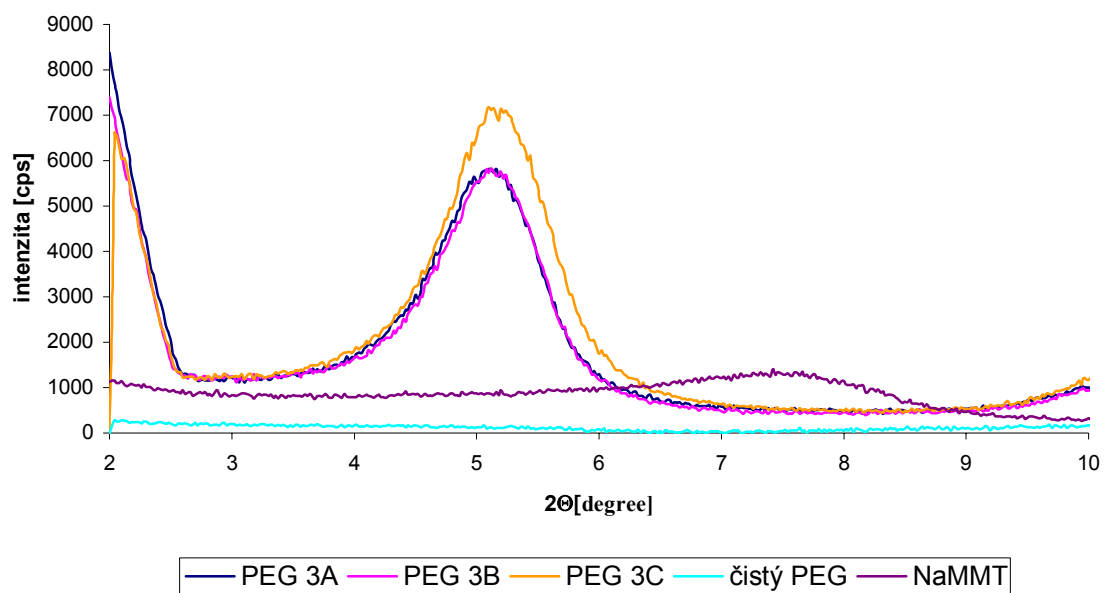
Tabulka V. Vypočítané vzdálenosti d z RTG analýzy.

Vzorek X	$W_1:W_2$ (g/g)	d (nm)	Změna k Na^+ MMT (%)
Na^+ MMT	-	1,2	-
PEG1	1:0,3	1,7	41,7
PEG2	1:0,5	1,7	41,7
PEG3a	1:1	1,7	41,7
PEG3b	1:1	1,7	41,7
PEG3c	1:1	1,7	41,7
PEG4	1:1,5	1,7	41,7
PEG5	1:3	1,7	41,7

Tabulka VI. Vypočítané vzdálenosti d z RTG analýzy.

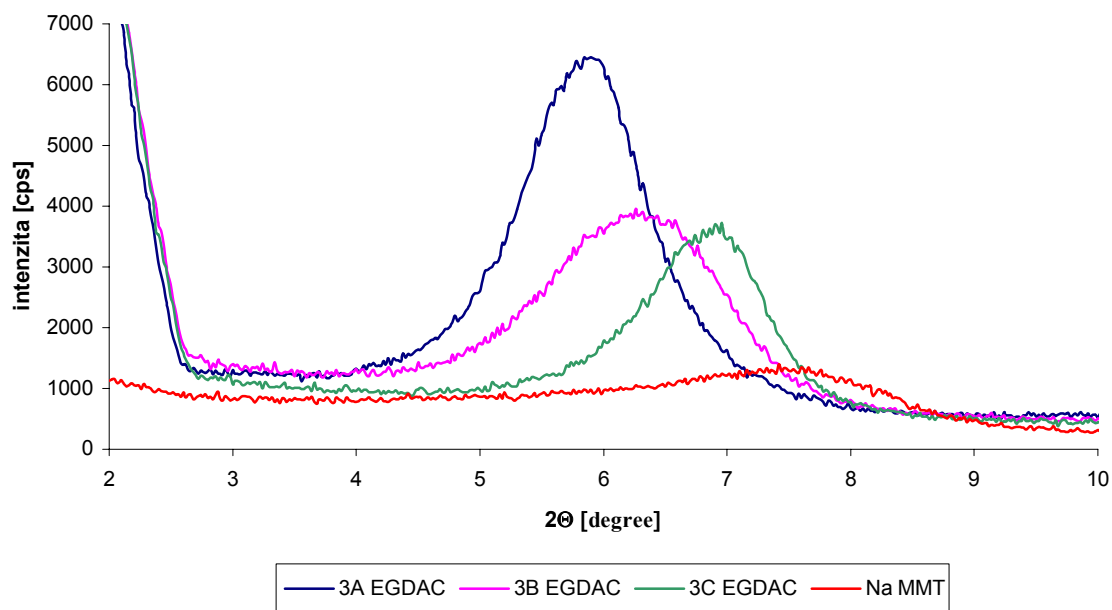
Vzorek X	$W_1:W_2$ (g/g)	d (nm)	Změna k Na^+ MMT (%)
Na^+ MMT	-	1,2	-
EGDAC1	1:0,3	1,4	16,7
EGDAC2	1:0,5	1,4	16,7
EGDAC3a	1:1	1,5	25,0
EGDAC3b	1:1	1,4	16,7
EGDAC3c	1:1	1,3	8,3
EGDAC4	1:1,5	1,4	16,7
EGDAC5	1:3	1,5	25,0

RTG HZG 4 na odraz dne 21.4.2005
krok 0.02 / čas. výdrž : 2



Graf č. 1 Vliv teploty na interkaláty s PEG

RTG HZG 4 na odraz dne 2.5.2005
krok 0.02 / čas. výdrž : 2



Graf č. 2 Vliv teploty na interkaláty s EGDAC

Bylo zjištěno, že Na^+ montmorillonit byl nejlépe modifikován polyethylenglykolem (viz. tab. V). Tento závěr lze vyvodit na základě nejvyšší mezirovinné vzdálenosti $d = 1,7 \text{ nm}$ interkalátů na této bázi. U všech směsí s polyethylenglykolem lze pozorovat stejnou hodnotu d . Tento fakt jak se zdá, potvrzuje předpoklad pana Loyense. Ten tvrdil, že teplota modifikace nehraje důležitou roli v interkalačním procesu, za předpokladu, že byla prováděna za pokojové teploty v inertním prostředí [28]. V našem případě bylo zjištěno, že oxidační prostředí nemělo na reakci zaznamenanatelný vliv.

V případě interkalátů na bázi EGDAC zvýšená teplota naopak přispívá k interkalačnímu procesu. Z tabulky VI vyplývá, že s rostoucí T roste i d . Z výsledků je rovněž patrné, že je nutné stanovit vhodný poměr koncentrací interkalát/MMT. Při zvýšené koncentraci EGDAC došlo opět k mírnému poklesu d u vzorků připravených stejným postupem (EGDAC 4, teplota sušení 80°C). Výsledky těchto měření nebylo možné porovnat s jinými publikovanými daty, neboť nebyly žádné takové nalezeny.

Z výsledků RTG plyne, že u obou vzorků probíhá interkalace do mezivrstev jílu. PEG se jeví jako vhodnější činidlo a to díky většímu nárůstu mezirovinné vzdálenosti d .

ZÁVĚR

Tématem této bakalářské práce je problematika přípravy interkalačních činidel a jejich využití pro přípravu PVC/jíl nanokompozitů.

V teoretické části, byly popsány jíly, protože to jsou nejpoužívanější plniva do polymerů. Dále pak jejich stavba, způsoby interkalací. Byl definován pojem nanokompozitů a uveden přehled polymerů vhodných k přípravě těchto materiálů.

Dále byly vyjmenovány příklady vyřešených struktur interkalátů. Nejzajímavější byla struktura montmorillonitu interkalovaného rhodaminem B, protože tento materiál vykazuje velmi zajímavé optické vlastnosti.

Předmětem praktické části byla příprava PEG-MMT a EGDAC-MMT v různých koncentracích a za různých teplotních režimů. Jejichž připravené vzorky byly hodnoceny pomocí XRD analýzy. Výsledky měření jsou zaznamenány v tabulkách V a VI, grafech č. 1 a 2 (viz. praktická část) a grafech č.3 a 4 (viz. příloha).

Výsledky byly srovnány nejen mezi vzorky daného interkalátu, ale i mezi PEG-MMT a EGDAC-MMT. Bylo zjištěno, že Na^+ montmorillonit byl nejlépe modifikován polyethylenglykolem, jehož mezivinná vzdálenost vzrostla z 1,2 na 1,7 nm. Zvětšení mezivrstvy bylo o 41,7 %. U všech připravených směsí s polyethylenglykolem byla pozorována stejná hodnota mezivinné vzdálenosti d . Což potvrdilo předpoklad pana Loyense [28], že na směs s PEG nemá teplota výrazný vliv.

Naproti tomu u EGDAC-MMT se s vyšším přidavkem interkalačního činidla a rostoucí teplotou zvyšuje kvalita produktu a roste vzdálenost MMT galerií. V případě směsi připravené při 150°C lze pozorovat mírný pokles této mezivinné vzdálenosti, z čehož lze usuzovat, že tato teplota je již příliš vysoká pro daný typ modifikátoru. Ve všech případech se d oproti čistému Na^+ MMT zvýšila. Z tohoto faktu plyne, že k interkalaci dochází.

Z RTG analýzy plyne, že jak v případě PEG tak v případě EGDAC dochází k interkalaci a je možné dané látky použít do systémů PVC/ jíl nanokompozitů. Lepší výsledek byl dosažen s PEG, který se používá jako změkčovadlo do PVC směsí. Z tohoto důvodu bych doporučila další testování této v PVC/jíl polymerních systémech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. MILEWSKI J. V., KATZ H.S. *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*. Van Nostran Reinhold Company. New York.USA. 1978. p. 652. ISBN 0-442-25372-9
2. TOMIS F. *Gumárenská a plastikářská technologie; zpracovatelské procesy*. VUT. Brno. 1987.
3. Fylosilikáty [online]. [cit. 2005-3-15]. Dostupný z URL:
<<http://www.sci.muni.cz/~vavra/mineralogie/minpart9c.htm>>.
4. Třída silikáty [online]. [cit. 2005-3-13]. Dostupný z URL:
<<http://www.galleries.com/minerals/silicate/montmori/montmori.htm>>.
5. H. VAN OLPHEN. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. John Wiley & Sohn. New York. 1977. ISBN 0-471-01463-X.
6. WEISS Z., KUŽVART M. *Jílové minerály – jejich struktura a využití*. Karolinum Praha. v tisku.
7. Oddíl Fylosilikáty: V klasifikaci fylosilikátů [online]. [cit. 2005-05-14]. Dostupný z URL:
<<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/weathering&clayminerals.htm>>.
8. DUCHEK, P. *Nanostruktury na bázi vícevrstevnatých minerálů*. Nano'02. 2002. Brno. s. 218-219.
9. KORNMANN, X. *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay Nanocomposites*. Internet site of Lulea University Sweden. Division of Polymer Engineering. 2000. Dostupný z URL:
<http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf>.
10. Organoclay description [online]. [cit. 2005-05-11]. Dostupný z URL:
<http://www.zjhuate.com/english/product/list_info.php?list_action=list_detail&catalog=0203&id=264>.
11. ČAPKOVÁ, P. *Jíly nejen v optoelektronice a farmacii*. Vesmír. listopad 2000. roč. 79. s. 617 - 618.
12. LAPČÍK L., RAAB M. *Nauka o materiálech II*. 1. vydání. Zlín UTB. 2001. s.115. ISBN 80-214-1734-X.

13. OKAMOTO M., SINHA RAY S. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Process in polymer science. November. 2003. p. 1539-1641.
14. Polyvinylchlorid [online]. [cit. 2005-04-14]. Dostupný z URL: <<http://www.maturita.cz/referaty/referat.asp?id=4639>>.
15. KALEDOVÁ, A. *Nanokompozitní materiály typu polymer/jíl*. (Teze ke státní doktorské zkoušce). FT UTB. UIP. Zlín. 2003.
16. Glossary [online]. [cit. 2005-05-23]. Dostupný z URL: <<http://www.nanocor.com/glossary.asp>>.
17. HAIYAN H., MINGWANG P., XIUCUO L., XUDONG S., LIUCHENG Z. *Preparation and characterization of poly(vinylchloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation*. Polymer International. 53. 2004. p. 225–231.
18. LAGALY G., ZIESMER S. *Adv. In Colloid and Interf. Sci.*. 100-102. 2003.p. 105-128.
19. LAGALY G., WEISS A. *Proc. Int. Clay. Conf.*.Tokyo.1969. p. 69-80.
20. VOLZONE C., RINALDI J.O., ORTIGA J. N₂ and CO₂ Adsorption by TMA- and HDP-Montmorillonites. Mat. Res. vol.5. no.4. 2002.
21. OKAMOTO M., SINHA RAY S., OKAMOTO K. *New Poly(butylene succinate)/Layered Silicite Nanocomposites. II. Effect of Organically Modified Layered Silicates on Structure, Properties, Melt Rheology, and Biodegradability*. Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics. Vol. 41. 2003. p. 3160–3172.
22. FU X.A., QUTUBUDDIN S. *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites* Journal of Colloid and Interface Science. vol.283. 2005 p. 373–379
23. KWON OH-YUN, PARK KYEONG-WON, AND JEONG SOON-YOUNG. *Preparation of Porous Silica-Pillared Montmorillonite: Simultaneous Intercalation of Amine-Tetraethylorthosilicate into H-Montmorillonite and Intra-Gallery Amine-Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate*. Bull. Korean Chem. Soc.. Vol. 22. No. 7. 2001. p. 678-685
24. KORNMANN X., LINDBERG H., BERGLUND L.A.. *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites*. Division of Polymer Engineering. Luleå University of Technology. Sweden.

25. XIAO J., HU Y., WANG Z., TANG Y., CHEN Z, FAN W.. *Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite*. European Polymer Journal. 41. 2005. p. 1030–1035
26. POSPÍŠIL M., ČAPKOVÁ P., WEISSMANNOVÁ H., KLIKA Z., TRCHOVÁ M, CHMIELOVÁ M., WEISS Z. *Strukturní analýza interkalovaných silikátů s využitím modelování a práškové difrakce* [online]. [cit. 2005-05-14]. Dostupný z URL: <http://www.xray.cz/xray/csc/kol2002/doc/miroslav_pospisil.htm>.
27. MAITI P., YAMADA K., OKAMOTO M., UEDA K., OKAMOTO K.. *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*. Chem. Mater.. vol. 14. 2002. p. 4654-4661.
28. LOYENS W., JANNASCH P., MAURER F. H.J. Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt-compounding: effect of clay modification and matrix molar mass. Polymer. 46. 2005. p. 915–928.
29. Polyethylenglykol [online]. [cit. 2005-05-14]. Dostupný z URL: <<http://coto.je>>.
30. Glykoly [online]. [cit. 2005-05-15]. Dostupný z URL: <<http://coto.je>>.
31. Rentgenová strukturní analýza (XRD) [cit. 2005-05-09]. Dostupný z URL: <<http://inorgchem.muni.cz/rtg/princip.html>>.
32. Souhrn vlastností fylosilikátů [cit. 2005-05-09]. Dostupný z URL: <<http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/silicates.htm>>.
33. Chemické složení montmorillonitu [cit. 2005-04-28]. Dostupný z URL: <http://www.nanocor.com/tech_sheets/G105.pdf>
34. SEM – kaolinit, magadiit, vláknitý illit, původní krystal illitu [cit. 2005-05-10]. Dostupný z URL: <<http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1284>>.
35. Vermikulit, slída, makro-krystalický mastek, mikro-krystalický mastek [online]. [cit. 2005-05-10]. Dostupný z URL: <<http://www.luzenac.com/morphology.htm>>.
36. MINISINI B., TSOBNANG F. *Molecular mechanics studies of specific interactions in organomodified clay nanocomposite*. Composites. Part A. 36. 2005. p. 531–537.
37. ARBELOA F. LÓPEZ, CHAUDHURI R., ARBELOA LÓPEZ T., ARBELOA I. LÓPEZ *Aggregation of Rhodamine 3B Adsorbed in Wyoming Montmorillonite*

Aqueous Suspensions. Journal of Colloid and Interface Science. vol. 246. 2002.
p. 281–287.

PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK:

CEC	
EGDAC	ethylen glykol-diacetát
EVA	kopolymer ethylen-vinylacetát
M_r	relativní molekulová hmotnost
ODA	oktadecylamoniovým kationt
ODTMA	oktadecyltrimethylamoniovým kationt
OMMT	organický montmorillonit
PA	polyamid
PEO	polyethylenoxid
PEG	polyethylenglykol
PP-Ma	maleianhydrid roubovaný na polypropylen
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
PVP	polyvinylpyrrolidon
PVC	polyvinylchlorid
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
XRD, RTG	rentgenová difraktometrie
d_{001}	mezivrství

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Prostorová struktura tetraedrální jednotky ve vrstvě [5]	9
Obr. 2	Jednotka tetraedrické sítě [5]	10
Obr. 3	Prostorová struktura oktaedrální jednotky ve vrstvě [5]	10
Obr. 4	SEM, kaolinit [34]	12
Obr. 5	SEM, magadiit [34]	12
Obr. 6	SEM, původní krystal illitu [34]	13
Obr. 7	SEM, vláknitý illit [34]	13
Obr. 8	Vermikulit [35]	13
Obr. 9	Slída [35]	13
Obr. 10	Makro-krystalický mastek [35]	13
Obr. 11	Mikro-krystalický mastek [35]	13
Obr. 12	Idealizovaná struktura smektitu	14
Obr. 13	Model MMT	15
Obr. 14	Mikrostruktura montmorillonitu [9]	15
Obr. 15	Zobrazení montmorillonitu podle SEM	16
Obr. 16	Typy idealizovaných struktur [12]	19
Obr. 17	Modely interkalovaného montmorillonitu s nízkým CEC [36]	24
Obr. 18	Modely interkalovaného montmorillonitu s vysokým CEC [36]	24
Obr. 19	Ion- dipólová reakce [9]	26
Obr. 20	Všeobecná molekulární struktura rhodaminů [37]	34
Obr. 21	Kationty rhodaminu B [26]	34
Obr. 22	Uspořádání rhodaminu B v mezivrstvě montmorillonitu [26]	35
Obr. 23	Princip Braggovy metody [38]	40

SEZNAM TABULEK

Tab.I. Souhrn vlastností fylosilikátů [32]	12
Tab.II. Chemické složení montmorillonitu [33]	17
Tab.III. Připravené interkaláty na bázi PEG	38
Tab.IV. Připravené interkaláty na bázi EGDAC	39
Tab.V. Vypočítané vzdálenosti d z RTG analýzy	41
Tab.VI. Vypočítané vzdálenosti d z RTG analýzy	41

SEZNAM PŘÍLOH

P 1 :	Graf č. 3 Vliv koncentrace na interkaláty s PEG	1
P 2 :	Graf č. 4 Vliv koncentrace na interkaláty s EGDAC	2