

# Vliv použitého kompatibilizátoru na vlastnosti PO nanokompozitů

Bc. Zuzana Rychvalská

---

Diplomová práce  
2015/2016

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Rychvalská**  
Osobní číslo: **T13683**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv použitého kompatibilizátoru na vlastnosti PO nanokompozitů.**

Zásady pro vypracování:

1. Na základě literární rešerže výběr kompatibilizátorů používaných pro různé typy PO nanokompozitů.
2. Popis složení, přípravy a použití vybraných kompatibilizátorů.
3. Praktická část – příprava vzorků nanokompozitů s kompatibilizátory a porovnání mechanických a optických vlastností.
4. Diskuze vhodnosti použití kompatibilizátorů v konkrétních typech polyolefinových nanokompozitech.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1.KHUNOVÁ,V.- SAIN,M.M.:New Developments in Reactive Processing of Thermoplastics Composites. Advanced Polymer Processing Operations,2008
- 2.MALLICK, P.K.: Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials,2000
- 3.DAVE,R.S.- LOOS,A.C.: Processing of Composites,2000

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: Rychnobla' Suzana

Obor: Inženýrská příprava

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15. 3. 2018

Rychnobla'

<sup>2)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>21</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě díla vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>23</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

V dnešní době patří polyolefinové plasty mezi nejpoužívanější materiály. Jednou z možností, jak docílit zlepšení vlastností těchto plastů, je použití nanoplňiva za vzniku nanokompozitu. Výzkumy ukazují, že výsledné vlastnosti nanokompozitů silně závisí na disperzi plniva v polymerní matrici. Mezi možnostmi, jak docílit co nejlepší disperze, patří modifikace plniv či přidavek kompatibilizátoru. Cílem této práce je posouzení vlivu použitého kompatibilizátoru na morfologii PO/jíl nanokompozitů pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Dále byly vzorky podrobeny tahovým zkouškám, které hodnotí jejich mechanické vlastnosti, tokovým zkouškám a diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC). Za tímto účelem byly připraveny vzorky s komerčně dodávanými jílovými nanoplňivy, třemi druhy matic a příslušných kompatibilizátorů o různých koncentracích.

Klíčová slova: polyolefin, jíl, nanokompozit, kompatibilizátor, disperze, montmorillonit

## **ABSTRACT**

Nowadays the polyolefin plastics belong to the most widely used materials. One of possibility how to reach their property improvement is an using nanofillers in order to create nanocomposites. However researches have shown, that final properties of nanocomposites are highly dependent on a filler dispersion in a polymer matrix. Among possibilities how to achieve the best possible dispersion of filler in a polymer matrix the modification of clay nanofiller or a compatibilizer addition is one of them. The goal of this work is to examine the influence of used compatibilizer on a morphology PO/clay nanocomposites by the use of transmission electron microscopy (TEM). Subsequently samples were evaluated by tensile tests (mechanical properties), rheological tests and diferencial scan calorimetry (DSC). For this purpose samples with commercially supplied clay nanofillers with three type of matrix and compatibilizer with different concentration were prepared.

Keywords: polyolefin, clay, nanocomposite, compatibilizer, dispersion, montmorillonite.

## Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D za její odborné vedení, vstřícný přístup a trpělivost.

## Motto

„Mnohem větší tragédie než je nedosáhnout cíle, je nemít žádný cíl.“

B.Mays

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYOLEFINY</b> .....	<b>12</b>
1.1 POLYETYLÉN (PE).....	12
1.1.1 Vlastnosti polyetylénu.....	13
1.1.2 Zpracování a použití polyetylenu.....	14
1.2 KOPOLYMERY ETYLÉNU.....	15
1.3 POLYPROPYLÉN (PP).....	16
1.3.1 Zpracování a použití polypropylenu.....	18
<b>2 JÍLOVÉ MINERÁLY</b> .....	<b>19</b>
2.1 FYLOSILIKÁTY.....	19
2.1.1 Montmorillonit.....	20
2.1.1.1 Struktura montmorillonitu.....	21
2.1.1.2 Modifikace montmorillonitu.....	22
<b>3 POLYMERNÍ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>24</b>
3.1 JÍLOVÉ NANOKOMPOZITY.....	24
3.1.1 Příprava jílových nanokompozitů.....	26
3.1.2 Vlastnosti a použití jílových nanokompozitů.....	29
<b>4 KOMPATIBILIZÁTORY</b> .....	<b>31</b>
4.1 PŘÍPRAVA KOMPATIBILIZÁTORŮ.....	32
4.1.1 Radikálové roubování polárních monomerů na polyolefiny.....	32
4.1.1.1 Monomery.....	35
4.1.1.2 Vedlejší reakce probíhající při roubování na PO.....	35
4.1.1.3 Využití komonomeru ke zvýšení konverze monomeru.....	37
4.1.1.4 Nová metoda přípravy roubovaných PO.....	38
4.2 VLASTNOSTI A POUŽITÍ KOMPATIBILIZÁTORŮ.....	41
4.2.1 Termoplastické PO elastomery.....	41
4.2.2 Polymerní směsi PO s polárními polymery.....	42
4.2.3 Částicové kompozity s PP matricí.....	42
<b>5 METODY PRO ANALÝZU VZORKŮ</b> .....	<b>44</b>
5.1 ANALÝZA MORFOLOGIE TRANSMISNÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ (TEM).....	44
5.2 ANALÝZA TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ INDEXEM TOKU TAVENINY.....	45
5.3 DIFERENČNÍ KOMPENZAČNÍ (SNÍMACÍ) KALORIMETRIE.....	46
5.4 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TAHOVOU ZKOUŠKOU.....	47
<b>6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>50</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>51</b>
<b>7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>52</b>
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	52
7.2 POUŽITÁ PLNIVA.....	55
7.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	55
7.3.1 Míchání a homogenizace.....	56



7.3.2	Lisování.....	56
<b>8</b>	<b>POSTUPY A VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....</b>	<b>58</b>
8.1	MORFOLOGIE – TEM .....	58
8.2	TOKOVÉ VLASTNOSTI – ITT .....	59
8.3	TEPELNÉ VLASTNOSTI – DSC .....	64
8.4	MECHANICKÉ VLASTNOSTI – TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	67
<b>9</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>73</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>84</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>87</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>89</b>
	<b>PŘÍLOHA 1: DSC KŘIVKY VZORKŮ .....</b>	<b>90</b>

## ÚVOD

Jednou z klíčových vědecko-výzkumných aktivit v oblasti výzkumu a vývoje nových materiálů představují kompozitní materiály, které na celosvětovém trhu představují cca 80 % objemu všech materiálů. Kompozitní materiály se v dnešní době používají v mnoha odvětvích, přičemž podstatní roli pro praktické využití těchto materiálů sehrává typ plniva v matrici kompozitu. V posledních několika letech se prudce zvýšil zájem o technologie a materiály, jejichž funkční části mají rozměry v řádu jednotek až desítek nanometrů [1].

Nanokompozity polymer/jíl představují novou třídu materiálů založených na vyztužení polymerních materiálů pomocí disperze částic jílu v nanoměřítku na molekulární úrovni polymerní matrice. Projevují mimořádné zlepšení mechanických vlastností zahrnujících tuhost, pevnost, rozměrovou stabilitu. Jejich bariérové vlastnosti jsou mnohem lepší než u konvenčně plněných polymerů. Navíc jsou díky rozměrům minimalizujícím rozptyl obvykle průhledné. Vykazují rovněž tepelnou stabilitu, samozhášivé a zesílené nehořlavé vlastnosti [2].

Polyolefiny (PO) zastupují jedny z nejrozšířenějších polymerních materiálů. Jsou výhodné zejména díky kombinaci nízké ceny, velmi dobrých zpracovatelských, mechanických a fyzikálních vlastností a dobré odolnosti vůči vlhkosti [3]. Výroba jílových nanokompozitů na bázi PO však pro výzkumníky zůstává vážnou výzvou. Je to zapříčiněné hlavně nepolárním PO a vysoce hydrofilním jílem. Proto se jílové materiály i PO musí modifikovat [1]. Modifikace tzv. funkcionalizace PO je v posledních desítkách let jednou z nejvíce zkoumaných možností dalšího zvýšení variability požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností polymerů a polymerních směsí [4].

V praxi nejvyužívanější metodou modifikace PO je roubování monomerů obsahujících polární skupiny na polymerní řetězec PO. Nejčastěji používané monomery jsou nenasycené dikarboxylové kyseliny (kyselina maleinová), jejich anhydridy (maleinanhydrid) a estery popř. další jejich deriváty [5]. Funkcionalizované PO našly své místo jako kompatibilizátory v částicových nanokompozitech polymer-jíl, kde přispívají ke zlepšení adheze mezi polárním plnivem a nepolární matricí a ke snížení mezifázového napětí [6,7].

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYOLEFINY

Polyolefiny jsou homopolymery a kopolymery uhlovodíků obsahujících jednu dvojnou vazbu. Nejpoužívanějšími polyolefiny jsou polyetylén a polypropylén. Proto jim bude věnována největší pozornost [8].

### 1.1 Polyetylén (PE)

Polyetylén- $[-CH_2-]_n$  je semikrystalický polymer s podílem krystalické fáze v rozmezí 50 - 85 %. Krystalické fáze zabezpečují vyšší pevnost. Jeho hustota se pohybuje od 0,85 do 0,90 g/cm<sup>3</sup>, je tedy lehčí jako voda. Je bez chuti a zápachu a fyziologicky neškodný[8].

Polyetylény jsou typickými plasty, kterých vlastnosti mimořádně závisí na struktuře. Strukturní závislost vlastností je proto základním parametrem k rozlišení jednotlivých druhů polyetylénů a odvíjí se od nich taky jejich názvy. Rozdělení polyetylénů je v tabulce 1.[8].

Tab. 1. Rozdělení polyetylénů [8]

Zkratka	Název
LDPE	nízkohustotní (rozvětvený, vysokotlaký) polyetylén
HDPE	vysokohustotní (lineární, nízkotlaký) polyetylén
MDPE	středněhustotní polyetylén
LLDPE	lineární nízkohustotní polyetylén
UHMWPE	ultravysokomolekulový polyetylén
XPE	zesíťovaný polyetylén

Vlastnosti polyetylénů závisí na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání mérů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity [8].

Polyetylén s nízkou hustotou LDPE (z anglického low density) má hustotu v rozmezí 0,85 - 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Důvodem nízké hustoty je velký počet různě dlouhých bočních větví na řetězci. Vysoká rozvětvenost brání těsnému uspořádání makromolekul, proto se LDPE vyznačuje nízkým obsahem krystalitů, 40 - 50 % [8].

Polyetylén HDPE (z anglického high density) má hustotu v rozmezí 0,945 - 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Důvodem vysoké hustoty je nerozvětvený lineární řetězec, který umožňuje vznik většího množství krystalitů, a to 60 - 80 %. S použitím katalyzátorů kovů přechodového mocenství (chrom, molybden) se vyrábí tento typ polyetyleny s obsahem krystalitů až do 85 %. S použitím různých katalyzátorů a iniciátorů se vyrábí lineární polyetylén s nízkou hustotou, LLDPE (z anglického linear low density). Je to kopolymer PE a vyššího  $\alpha$ -olefinu. Jeho hustota je srovnatelná s LDPE. Pomocí Zieglerovy metody se vyrábí taky polyetylén s ultra vysokou molekulovou hmotností UHMWPE. PE-X je zesíťovaný polyetylén. Zesíťování probíhá v průběhu zpracování vlivem síťovacích přísad [8].

### 1.1.1 Vlastnosti polyetylénu

Základní vlastnosti polyetylénu jsou:

- nízká hustota v porovnání s ostatními plasty
- vysoká rázová houževnatost a vysoká tažnost
- velmi dobré elektroizolační a dielektrické vlastnosti, pro které se používají v kabelovém průmyslu
- velmi malá nasákavost
- vysoká korozní odolnost proti chemickým činidlům

Chemická odolnost polyetylénu je výborná, odolává vodě, roztoku solí, zásad a kyselin. Polyetylén má nízkou propustnost pro vodní páru, kyslík, oxid uhličitý a některé aromatické sloučeniny. Látky jako jsou saponáty, snižují povrchové napětí a nazýváme je tenzoaktivní. Výsledkem jejich povrchové aktivity je koroze za napětí, na kterou je PE náchylný. Je možné ji zabránit hlavně použitím lineárních nízkohustotních polyetylénů LLDPE. Ty mají za všech polyetylénů nejvyšší korozní odolnost, která vzrůstá s molekulovou hmotností [8].

Vyšší obsah krystalického podílu zvyšuje pevnost, tuhost a tvrdost. Tažnost a houževnatost se vzrůstajícím obsahem krystalitů klesá, odolnost vůči chemikáliím se zlepšuje a propustnost pro plyny a páry klesá. Naopak se zvyšuje zákal. Srovnání vlastností typů vybraných polyetylenů je v tabulce 2 [8].

Tab. 2. Vybrané vlastnosti polyetylénů [8]

VLASTNOST	LDPE	HDPE	UHMWPE
Hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,85 - 0,93	0,94 - 0,97	0,935
Index toku taveniny [ $\text{g}/10 \text{ min}$ ]	0,1 - 70	0,4 - 8	-
Teplota tání krystalů [ $^{\circ}\text{C}$ ]	105 - 110	130 - 135	135 - 138
Modul pružnosti v tahu 23 $^{\circ}\text{C}$ [Mpa]	100 - 500	700 - 1400	300
Pevnost 23 $^{\circ}\text{C}$ [Mpa]	8 - 23	18 - 35	nad 20
Tažnost [%]	cca 600	400 - 1500	350
Tvrdost kuličkou, 30 s [Mpa]	15	50	38
Ráz. houževnatost Charpy, 20 $^{\circ}\text{C}$ [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]	bez lomu	bez lmu	bez lomu
Vrub. houževnatost Charpy, 20 $^{\circ}\text{C}$ [ $\text{kJ}/\text{m}^2$ ]	bez lomu	bez lomu	bez lomu
Koeficient délkové teplotní roztažnosti [ $\text{K}^{-1}$ ]	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Teplota použití, maximální krátkodobá [ $^{\circ}\text{C}$ ]	80 - 90	90 - 120	-
Teplota použití, maximální trvalá [ $^{\circ}\text{C}$ ]	60 - 75	70 - 80	-
Teplota použití, minimální trvalá [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-50	-50	-

Ultravysokomolekulový polyetylén je pro svou extrémní vysokou molekulovou hmotnost vysoko houževnatý v širokém rozmezí teplot, nepodléhá korozi za napětí a má především vynikající kluzné a otěruvzdorné vlastnosti. Polyetylén s nízkou molekulovou hmotností (do 100 000) má nižší krystalinitu, lépe zatéká a lépe se zpracovává. Jeho mechanické vlastnosti (pevnost, tuhost, houževnatost) jsou horší, podobně jako tvarová stálost za tepla a chemická odolnost [8].

### 1.1.2 Zpracování a použití polyetylenu

Na vstřikování se používají typy s vyšším indexem toku taveniny. Často se používá LDPE s indexem toku asi 20 g/10min. Typy s nízkou viskozitou resp. vysokým tavným indexem se používají na masovou výrobu drobných předmětů i složitějšího tvaru s dobrým povrchovým leskem. Typy se středním indexem toku (5 - 15) mají vyšší pevnost, nižší náchylnost na korozi za napětí a jsou určeny i pro

náročnější technické aplikace. Typy s nízkou tekutostí (asi 2g/10 min) mají nejvyšší hodnoty mechanické pevnosti a lépe odolávají korozi za napětí [9].

K vyfukování dutých nádob se používají polyetylény s nižšími indexy toku taveniny, protože parizon vytlačený v první fázi se nesmí přetřhnout vlastní tíhou. Nízko hustotní LDPE je vhodný na měkké nádoby, lahve a kanystry do objemu 60 litrů. Vysoce hustotní typy HDPE jsou na vyfukování běžnější. Vyfukováním se z HDPE vyrábí velkorozměrné hračky, sportovní nářadí, kosmetické obaly, velkoobjemové zásobníky až do objemu 1000 litrů. LLDPE není na vyfukování velmi vhodný, protože má příliš úzkou distribuci molových hmotností. Velkoobjemové nádoby se z něho vyrábí převážně technologií rotačního odlévání [9].

Častou technologií zpracování PE je vytlačování. Potrubí z HDPE se používají hlavně při rozvodech vody a plynu. Vytlačovací typy polyetylénů se používají jako elektroizolační materiály v kabelovém průmyslu. Jsou to hlavně nízko až středně hustotní typy, které jsou vhodné na výrobu telekomunikačních kabelů. Běžně se používají i izolace z pěnového polyetylénu, který vzniká v průběhu vytlačování. Izolační hmoty z PVC na kabely vysokého napětí se dnes nahrazují zesíťovanými typy polyetylénu. Vybrané typy HDPE s vysokou houževnatostí mají dlouhodobou trvanlivost a používají se na výrobu skládkových izolačních folií. Většina folií se vyrábí z LDPE, obvykle se volí houževnaté a pevné typy. Na výrobu zvláště tenkých folií (až 5  $\mu\text{m}$ ) se používá LLDPE, na smršťovací folie není tento typ materiálu vhodný [9].

UHMWPE vyžaduje pro svoji vysokou molekulovou hmotnost zvláštní postupy při zpracování. Jednoduché tvary se zhotovují lisováním při zvýšené teplotě a následným pomalým ochlazováním [9].

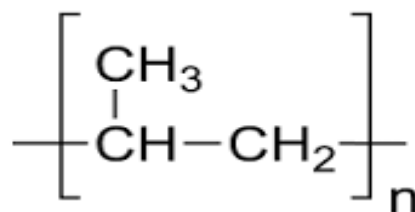
## 1.2 Kopolymery etylénu

Kopolymer etylénu s vinylacetátem našel uplatnění hlavně při výrobě smršťitelných folií na balení potravin a jako modifikátor vlastností rozvětveného polyetylénu, polypropylénu, polyvinylchloridu a dalších, především křehkých termoplastů, kterým zvyšuje rázovou houževnatost [9].

Kopolymery etylénu s vinylkarboxylovými kyselinami – (kyselinou metakrylovou) uvedla na světový trh firma Du Pont pod obchodním označením Surlyn. Jsou představitelé tzv. ionomerů. Vyznačují se transparentností, houževnatostí a elasticitou (tabulka 3). Na rozdíl od chemicky zesíťovaných polymerů si zachovávají termoplasticitu, můžou se tedy zpracovávat jako běžný termoplast (vytlačováním, lisováním, vstřikováním, vakuovým tvarováním). Velmi rozšířený se stal kopolymer etylénu s propylénem. Vyniká odolností vůči působení kyslíku a ozonu [9].

### 1.3 Polypropylén (PP)

Polypropylén (obchodní název Mosten, Tatren) může mít různé uspořádání metylenových skupin podél hlavního řetězce. Rozlišujeme ataktický, izotaktický a syndiotaktický polypropylén. Jeho chemický vzorec je na obrázku 1 [10].



Obr. 1. Vzorec polypropylénu [10]

Vlastnosti polypropylénu závisí na polymerizačním stupni, izotakticitě a distribuci molekulové hmotnosti. V tabulce 3 jsou uvedené všeobecné vlastnosti polypropylénu. Polypropylén patří k nejléčším plastům. Obsahuje 50 - 75 % krystalitů, jeho nevýhodou je velmi vysoká křehkost pod teplotou 10 °C. Má podobnou odolnost vůči chemikáliím a rozpouštědlům jako polyetylén, je dobře svařitelný, ale len velmi těžko lepitelný [10].



Tab. 3. Vlastnosti polypropylénu [10]

Hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,90 - 0,91
Pevnost v ohybu [MPa]	43
Pevnost v tahu [MPa]	30
Tažnost [%]	700
Modul pružnosti v tahu [Mpa]	1500
Tepelná odolnost (Vicat) [ $^{\circ}\text{C}$ ]	80 - 90
Koeficient objemové roztažnosti [ $\text{K}^{-1}$ ]	$4,8 - 6 \cdot 10^{-4}$
Koeficient tepelné vodivosti při $20^{\circ}\text{C}$ [ $\text{J}/\text{m}\cdot\text{K}$ ]	1,10 - 1,17
Měrné teplo při $20^{\circ}\text{C}$ [ $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ]	0,4
Nasákavost ( po 7 dnech) [%]	0,1
Trvalá tepelná odolnost [ $^{\circ}\text{C}$ ]	105

Ačkoliv je podobný HDPE, liší se od něj zejména:

- nižší hustotou
- vyšší teplotou měknutí (a tím použitelností pro vyšší teploty), jeho tepelná použitelnost je dlouhodobě do  $100^{\circ}\text{C}$
- lepší odolnost vůči korozi za napětí (praskání)
- vyšší pevnosti v tahu a v tlaku, vyšší tvrdosti
- větší citlivost vůči oxidaci, zejména na povětrnosti
- menší propustnost pro plyny a páry

Zvýšená flexibilita řetězců syndiotaktického polypropylénu ve srovnání s isotaktickým způsobuje zvýšení elasticity a pevnosti v tahu u folií [10].

V ataktickém PP, s náhodnou molekulovou strukturou, molekuly nemůžou krystalizovat do pravidelné struktury a vytváří se polymer téměř úplně amorfní, nemá definovaný bod tání, chová se jako plastický a elastický materiál, je houževnatý a flexibilní [10].

V důsledku uspořádané krystalické struktury, má semikrystalický polymer vysokou pevnost a je chemicky odolnější než amorfní polymery. Semikrystalické materiály jsou méně průhledné a můžou se používat při vyšších teplotách, zatímco amorfní materiály jsou transparentnější a mají větší houževnatost. Zvýšením

krystalinity se zvyšuje tuhost, pevnost v tahu a v ohybu, ale snižuje se houževnatost [10].

Když je polymer vystaven vnějšímu napětí (např. v tahu) v průběhu krystalizace se polymerní řetězce vyrovnávají ve směru vnějšího napětí. Orientace se aplikuje při výrobě folií, vláken a vyfukovaných výrobků. Orientace nastane i při vstřikování. V případě úplně orientovaného, vypřimeného řetězce, může dosahovat pevnost v tahu ve směru toku až 16 GPa s modulem 50 GPa, ale tyto hodnoty se v praxi nedosahují z důvodu sférolitické krystalické struktury [9].

### 1.3.1 Zpracování a použití polypropylenu

PP se zpracovává vstřikováním při teplotě 205 - 280 °C a vytlačováním na trubky, desky, folie a profily. Desky a bloky lze taky lisovat z granulí při teplotě 180 - 250 °C.

Polypropylen se používá hlavně v automobilovém průmyslu na výrobu nárazníků, krytů zpětných zrcadel, spojlerů, reflektorů, krytů dveří, přístrojových desek. Ve spotřebním průmyslu se uplatňuje jako součástí vysavačů, ventilátorů, hraček, kufrů, atd.

V medicíně se používá pro excelentní odolnost proti rozpouštědlům, dobrou pevnost v tahu a tvrdost, odolnost vůči sterilizačním teplotám k výrobě injekčních stříkaček, vzorkovačů, diagnostických kyvet, krytů jehel, sáčku na krev a sterilního oblečení. Trubky mají dobrou chemickou odolnost a jsou vhodné např. pro kanalizační odpady v chemickém průmyslu [9].

Využití polypropylénu pořád roste oproti jiným termoplastům. Nahrazuje dražší polystyrén, PET v aplikacích jako je např. nádoby na potravinářské výrobky. Z důvodu zvýšené transparentnosti a orientace koextrudovaných filmů se používají PP folie místo celofánu. Přesto, že pro kyslík je slabou bariérou, PP zabezpečuje 5násobně nižší propustnost vlhké páry ve srovnání s PET a minimálně 10 násobně ve srovnání s PS, čímž se stává použitelný taky pro obaly ve farmaceutickém průmyslu [9].

## 2 JÍLOVÉ MINERÁLY

Přírodní jíly se nejčastěji tvoří in situ přeměnou sopečného prachu nebo hydrotermální přeměnou sopečné horniny. Důležitým kritériem pro zařazení minerálů mezi minerály jílové je jejich velikost, která se pohybuje od 1 μm do 4 μm. Bentonit je složen z montmorillonitu (65 - 80 %) jako hlavní složky a pomocných minerálů jako kaolín, křemen, sádrovec a železná ruda. Všechny tyto minerály patří mezi fylosilikáty (jíly s vrstevnatou strukturou), někdy označované jako jílové minerály. Jelikož jsou bentonity složeny převážně z montmorillonitu, který se uplatňuje zejména v nanokompozitech typu polymer-jíl (zde polymer vytváří matici a jíl výztuž) budou další kapitoly věnovány právě tomuto nanoplňivu [11].

### 2.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou jílové minerály, které se vyznačují charakteristickou vrstevnatou stavbou. Základním strukturním prvkem fylosilikátů jsou rovinné sítě tetraedrů. Každý tetraedr  $\text{SiO}_4$  je složen z centrálního kationtu jako např.  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , který je koordinován čtyřmi atomy kyslíku ( $\text{O}^{2-}$ ), případně čtyřmi hydroxyly ( $\text{OH}^-$ ). Tetraedry jsou vzájemně spojeny třemi sdílenými kyslíky, tzv. bazálními kyslíky, čímž vytvářejí dvojrozměrnou síť s hexagonální symetrií. Čtvrtý vrchol (tzv. apikální kyslík, hydroxyl) směřuje kolmo na rovinu sítě [11].

Dalším strukturním prvkem je síť oktaedrická, která je tvořena oktaedry ( $\text{AlO}_6$ ). Spojení mezi oktaedry je realizováno sdílením hran oktaedrů, tedy sdílením dvou atomů kyslíku. V oktaedrech se obvykle vyskytují kationty  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , ale i  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Spojení mezi oktaedrickými a tetraedrickými sítěmi je realizováno sdílením apikálních kyslíků či hydroxylů. Na základě způsobu vzájemného spojení mezi sítěmi rozlišujeme dva typy vrstev:

- a) 1:1 vrstva je tvořena jednou oktaedrickou a jednou tetraedrickou sítí, přičemž sítě mají společnou jednu rovinu kyslíkových atomů. Fylosilikáty tvořené tímto typem vrstev se pak nazývají 1:1 fylosilikáty. Příkladem je kaolinit.
- b) 2:1 vrstva je tvořena dvěma tetraedrickými sítěmi, mezi kterými se nachází jedna oktaedrická, sítě mají společné dvě roviny kyslíků. Fylosilikáty s tímto uspořádáním vrstev se označují jako 2:1 fylosilikáty. Příkladem jsou smektity a illit.

Prostor mezi dvěma vrstvami je označován jako mezivrství a mezivrstevní materiál je pak soubor iontů, atomů, či jejich hydratovaných forem v mezivrství [11].

### 2.1.1 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je nejvíce zastoupeným minerálem skupiny smektitů. Smektity jsou podskupinou fylosilikátů. MMT je vrstevnatý minerál s monoklinickou symetrií a tvoří jemné agregáty složené z malých destiček. Je nositelem specifických vlastností bentonitu, jako je vysoká sorpční schopnost, bobtnavost nebo plastičnost. Barvou je bělavý, žlutý, narůžovělý či šedý. Tvrdost je 1,5 - 2 a hustota mezi 2,0 - 2,7 g/cm<sup>3</sup>. Je charakteristický tím, že tetraedrické pozice nevykazují žádnou, případně jen velmi malou míru substituce Al<sup>3+</sup> za Si<sup>4+</sup>, záporný vrstevní náboj je tedy vyvolán substitucí v oktaedrech, kde jsou substituovány kationty Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> za Al<sup>3+</sup>. Právě v důsledku nahrazení Al<sup>3+</sup> a Si<sup>4+</sup> kationty s nižší valencí vznikají volné vakantní polohy, na něž se potom můžou navázat vyměnitelné kationty Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, jež vstupují do mezivrství. Charakter substituce má velký vliv na fyzikální vlastnosti jako bobtnání a reologické vlastnosti [12].

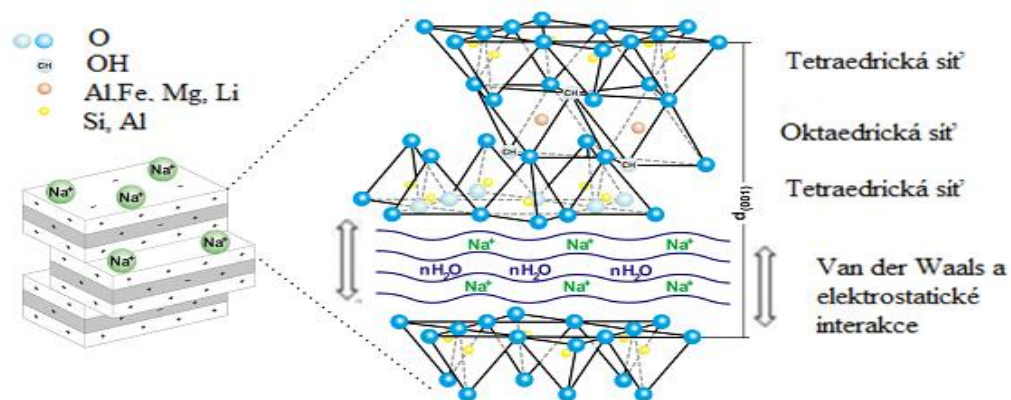
Krystalografický vzorec idealizovaného montmorillonitu by mohl být psán jako:  $Mi_{0,5}^+(Al_{1,5}Mg_{0,5}\square_{1,0})(Si_{4,0})O_{10}(OH)_2$ , kde Mi je označení pro vyměnitelný kationt,  $\square$  pro vakantní polohu. MMT se skládá z 50 - 55 hmot. % SiO<sub>2</sub>, z 16 - 20 hmot. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ze 4 - 6 hmot. % ostatních látek a z 8 - 23 hmot % H<sub>2</sub>O. Vazba mezi 2:1 vrstvami není příliš pevná, protože je uskutečňována přes kyslíky. Do struktury mohou být adsorbovány molekuly vody, čímž dochází k expanzi strukturní mřížky a montmorillonit bobtná. Tato vlastnost se také označuje jako expanzibilita a je to jedna z nejvýznamnějších vlastností MMT. Jaké množství vody bude adsorbováno do mezivrství závisí na typu mezivrstevního kationtu, dále na valenci kationtu, elektronegativitě a hydratační energii. MMT díky izomorfní substituci M<sub>3+</sub> za M<sub>2+</sub> a M<sub>2+</sub> za M<sup>+</sup> ve své struktuře, dále disponuje vysokými hodnotami kationtové výměnné kapacity, která je charakterizována adsorpční kapacitou pro dané ionty a dále disponuje díky této substituci adsorpční kapacitou. Vyznačuje se velkým specifickým povrchem, který má negativní náboj právě v důsledku substituce kationtů s vyšší valencí za kationty s valencí nižší [12].

Jíly, u kterých je MMT hlavním jílovým minerálem se nazývají bentonity, které mají všestranné použití pro svoje mineralogické složení a technologické vlastnosti v těchto odvětvích:

- Stavebnictví – využití bentonitových suspenzí pro injektáže, utěsnění objektů při vnitřním průsaku vody, budování podzemních stěn, využití bentonitových past pro těsnící účely.
- Slevárenství – v PSP Slévárně a.s., Přerov používají 3 typy formovacích směsí pojené bentonity.
- Inženýrská geologie, geologický průzkum – bentonit je součástí minerálních přísad, které ve vodě dispergují za vzniku koloidních suspenzí, používají se ke zvýšení viskozity výplachu a vytvoření tenké nepropustné vrstvy na stěnách vrtu.
- Chemický a gumárenský průmysl, výroba plastů – aplikace různých typů bentonitů v organické syntéze přináší často vysoké výtěžky produktů při vysoké stereoselektivitě. Bentonity katalyzovaly např. esterifikaci kyseliny L-vinné metylalkoholem.
- Solidifikace odpadů a ukládání radioaktivních odpadů (multibariérový princip)
- Environmentální technologie – čištění odpadových vod [13]

### 2.1.1.1 Struktura montmorillonitu

Strukturu je složena z tetraedrických a oktaedrických sítí, která tvoří 2:1 vrstvu s nepravidelnými okraji (obrázek 2). [12,14].



Obr. 2. Struktura montmorillonitu [14]

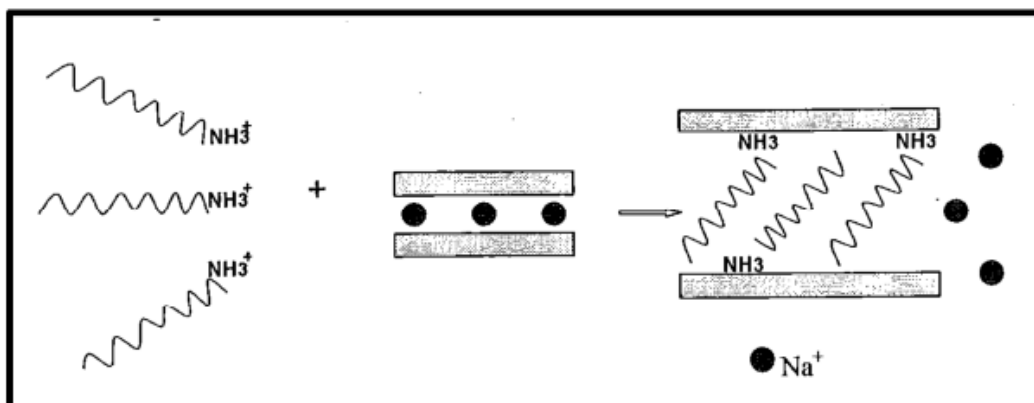
Tloušťka jednotlivých vrstev se pohybuje kolem 1nm, šířka a délka se může dosahovat až několik stovek nanometrů, 2:1 vrstvy jsou nabité negativním nábojem, který je výsledkem izomorfních substitucí v rámci oktaedrů a tetraedrů. Negativní náboj je kompenzován vyměnitelnými kationty v mezivrstvě, což je oblast mezi jednotlivými 2:1 vrstvami. Náboj vykazují i hrany nepravidelných okrajů vrstev. Ten je však silně závislý pouze na pH – při nízkém pH je nabitý pozitivně, při vysokém záporně [12].

### 2.1.1.2 Modifikace montmorillonitu

Mimořádný zájem o montmorillonit plyne ze skutečnosti, že má stejně jako jiné typy vrstevnatých jílových materiálů, schopnost expandovat a přijmout do své struktury velké organické molekuly různými způsoby. Kromě zvýšení mezirovinné vzdálenosti  $d_{001}$  se změní charakter povrchu plniva z hydrofilního na hydrofobní (organofilní). V průběhu modifikace dochází k interkalaci (vlození) organické látky do mezirovinných prostorů vrstevnatých jílu, expandovaná struktura se označuje jako interkalovaná a plniva organofilní [15]. V současnosti známe dvě hlavní metody interkalace:

#### 1) Ion-výměnná metoda

Tato výměnná reakce (obrázek 3) probíhá pomocí působení jiných kationtů ve vodním roztoku, a proto se často označuje jako „mokrý cesta“. Její nevýhodou je nutnost vymývání výsledného produktu, aby došlo k odstranění soli, která vzniká v průběhu reakce. Důležitým parametrem u této metody je kation výměnná kapacita (CEC). Pro montmorillonit se mění v rozsahu 80 - 150 meq/100 g [16].

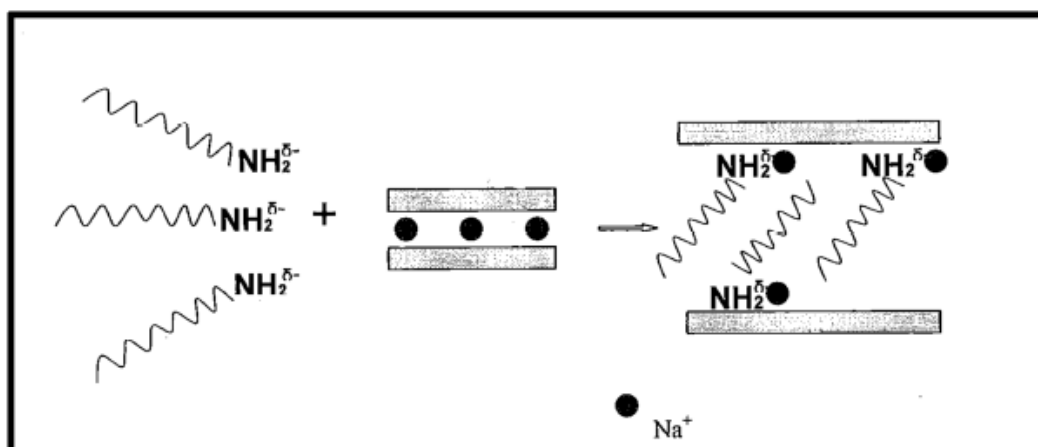


Obr. 3. Schéma průběhu ion-výměnné metody interkalace [16]

Organické látky používané jako interkalační činidlo by měly mít afinitu jak k polárním, tak k nepolárním polymerům. To znamená, že obsahují jak hydrofobní část, zajišťující kompatibilitu s polymerem, tak hydrofilní skupiny s afinitou k povrchu jílu. Nejčastěji se používají alkylamoniové ionty, aminokyseliny a silany. Pro dosažení vysoké interkalace je třeba použít organickou sloučeninu a alespoň 8 uhlíkovými atomy [16].

## 2) Ion-dipólová metoda

Od počátku 90. Let vyvíjí firma Nanocor postup interkalace pomocí ion-dipólové metody (obrázek 4). Tento mechanismus je založen na interakci dipólů příslušných organických sloučenin a mezivrstevního kationtu. Tuto metodu lze provádět v roztoku nebo v tavenině příslušného interkalačního činidla a tím tedy odpadá nutnost vymývání vedlejšího produktu reakce. Ion-dipólové interkalace se proto často označují jako „suchá cesta“. Organické sloučeniny používané v tomto postupu jsou např. látky obsahující aminové skupiny (alkylaminy) [16].



Obr. 4. Schéma průběhu ion-dipólové interkalace [16]

### 3 POLYMERNÍ KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní (lat. composita = složený) materiály jsou vytvořené z dvou nebo více chemicky rozdílných složek, z kterých alespoň jedna, označovaná jako matrice (angl. matrix) je kontinuální. Druhá složka je v matici dispergována a označuje se jako plnivo (angl. filler). Hybridní kompozity jsou materiály, které jsou vytvořené z tří, případně vícero složek. Hybridní matrice obsahuje dva typy polymerů, hybridní plnivo je složené z dvou, případně více typů plniv. Kromě plniva a matrice obsahují kompozitní materiály třetí složku, označovanou jako mezifáze. Termín mezifáze se často nesprávně zaměňuje s mezifázovým rozhraním [17].

V minulosti se některé plniva zařazovala mezi aditiva, protože podobně jako aditiva (např. stabilizátory, retardéry hoření...), i plniva se přidávají do polymerů s cílem zlepšení jich vlastností. Zatímco prioritním úkolem aditiv je modifikace fyzikálních a zpracovatelských vlastností polymerů, přidáním plniv do polymerů se sleduje především zlepšení mechanických vlastností. Výslední kompozit má proto ve srovnání oproti původní polymerní matici velmi často diametrálně odlišné fyzikálně-mechanické vlastnosti [17]

Výslední vlastnosti polymerních kompozitů jsou výsledkem působení vlivu vícero faktorů. Mezi nejvýznamnější patří:

- Fyzikální a chemické charakteristiky plniva (chemické složení, struktura, velikost a distribuce velikosti částic, měrný povrch)
- Fyzikální a chemické charakteristiky matrice (chemická struktura, molekulová hmotnost, nadmolekulární struktura)
- Tvar plniva (vláknité, částicové)
- Obsah plniva v kompozitu
- Způsob přípravy kompozitů
- Charakter mezifázového rozhraní
- Interakce na mezifázovém rozhraní polymer/plnivo a plnivo/plnivo

#### 3.1 Jílové nanokompozity

Nanokompozity patří v současnosti mezi významně se rozvíjející materiály. První polymerní nanokompozity byly v laboratorních podmínkách připraveny



již koncem 70. let. Skutečná historie polymerních nanokompozitů se však začala psát až koncem 90. let, když firma Toyota zavedla první aplikace nanokompozitů na bázi polyamidu-6 (PA6) a montmorillonitu ve svých automobilech. Podle všeobecně přijaté definice se jako polymerní nanokompozity označují materiály polymer a obsahující plnivo, které má alespoň jeden rozměr menší než 100 nanometrů. Označení „nanokompozity“ je odvozené od řeckého slova „nano“ = trpaslík, velmi malý [18].

Analogie mezi tvarem částic mikro a nanoplňiva je pouze zdánlivá. Kromě rozměrů se mikro a nanokompozity liší v mnoha dalších parametrech uvedených v tabulce 4 [18].

Tab. 4. Srovnání základních charakteristik mikro a nanoplňiva [18]

Vlastnosti	Nanoplňiva	Mikroplňiva
Měrný povrch [ m <sup>2</sup> /g]	500 - 700	5.30
Štíhlostní poměr [L/d]	500 - 1000	1.15
Obsah plniva v kompozitu [hmot. %]	<5	30-50
Vzhled kompozitu	transparentní	neprůhledné

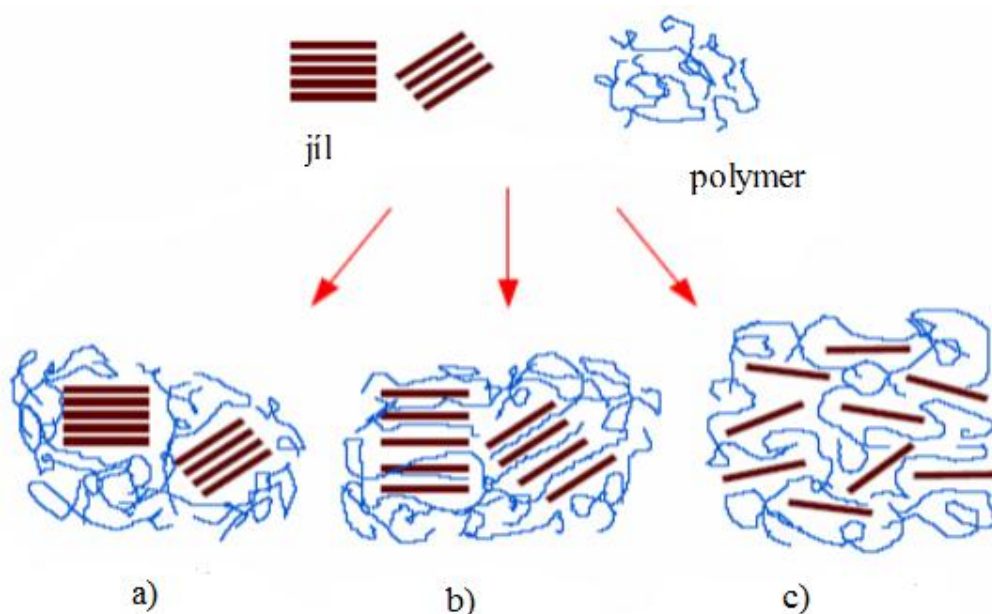
Se zvyšujícími se hodnotami štíhlostního poměru, v tomto případě šířky k tloušťce částice, se zvyšuje ztužující účinek plniva. Štíhlostní poměr přímo souvisí s objemem mezifázového rozhraní polymer/plnivo v celkovém objemu kompozitů. Většinou platí přímá závislost: čím větší je objem mezifázového rozhraní, tím je výraznější zlepšení výsledných aplikačních vlastností. Samozřejmě pouze v případě, když jsou plniva, resp. nanoplňiva rovnoměrně dispergovaná v polymerní matici [18]

Jílové nanokompozity jsou nově vznikající skupinou organicko-anorganických hybridů, které obsahují relativně nízké hmot. % jílu velikosti nanometru. Poprvé byly vyvinuty na konci 80. let. Disperze jílu v polymerní matici výrazně zlepšuje mechanické, tepelné a bariérové vlastnosti a nehořlavost základ-

ního polymeru. Disperzí jílu v polymerní matici se dají získat tři hlavní typy nanokompozitů. Pokud nemůže polymer interkalovat mezi křemičitanové vrstvy jílu, získá se mikrokompozit [17].

Interkalační struktura se tvoří, pokud je polymerní řetězec interkalovaný mezi křemičitanové vrstvy. Výsledkem je vícevrstvá struktura střídajících se polymerních a anorganických vrstev.

*Exfoliované* nebo *delaminované* struktury se získají, pokud jsou křemičitanové vrstvy úplně a rovnoměrně dispergované v souvislé polymerní matici. O delaminační strukturu je zájem z důvodu, že maximalizuje interakce polymer/jíl, čímž se celý povrch vrstev stává dostupným pro polymer. Tento fakt by měl vést k nejvýraznějším změnám mechanických a fyzikálních vlastností. Schéma možných struktur v polymer/jíl kompozitech je znázorněno na obrázku 5 [2].



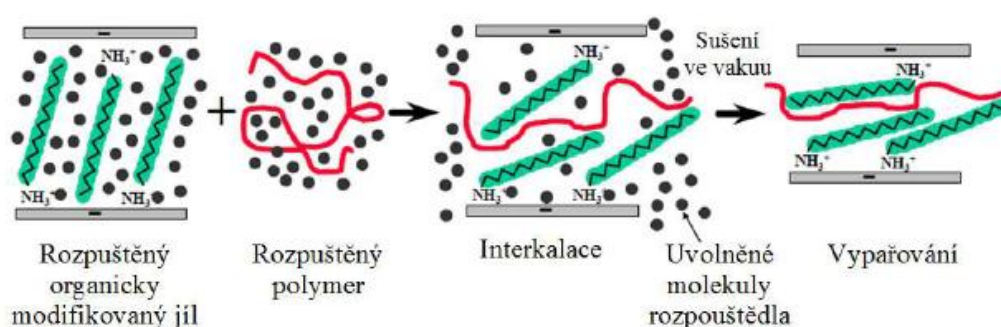
Obr. 5. Schéma možných struktur jílového nanokompozitu: a) separované fáze (mikrokompozit), b) interkalované fáze (nanokompozit), c) exfoliované fáze (nanokompozit)[2]

### 3.1.1 Příprava jílových nanokompozitů

Existují tři způsoby přípravy jílových nanokompozitů:

#### 1) Interkalace z roztoku

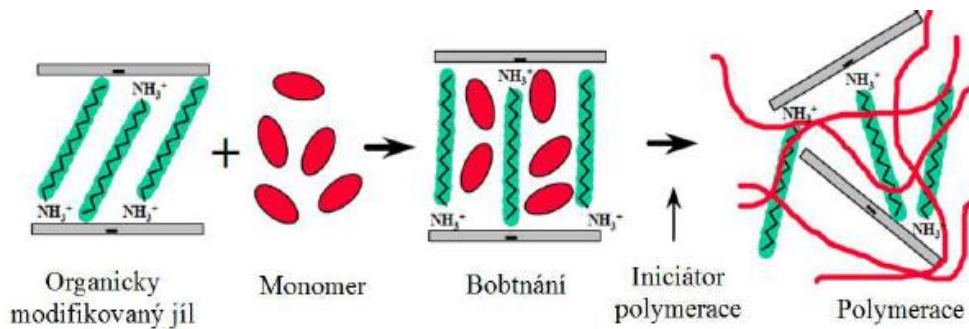
je nejběžnější cesta přípravy polymer/jíl nanokompozitů (např. pro epoxidové nanoprskyřice, polyimidy). Polární rozpouštědla se používají k bobtnání organojílu, poté se rozpustí polymer ve stejném rozpouštědle a tyto směsi se smíchají, aby mohli polymerní řetězce interkalovat mezi vrstvy jílu. Přestože je tato metoda výhodná v laboratorním měřítku, je náročné používat metodu interkalace z roztoku v průmyslu kvůli problémům s použitím velkého množství rozpouštědla, které se musí odstraňovat, tento postup je tedy vhodný jen pro vodorozpuštěné polymery [2]. Postup přípravy je znázorněn na obrázku 6.



Obr. 6. Metoda interkalace polymeru z roztoku[19]

## 2) In situ polymerace

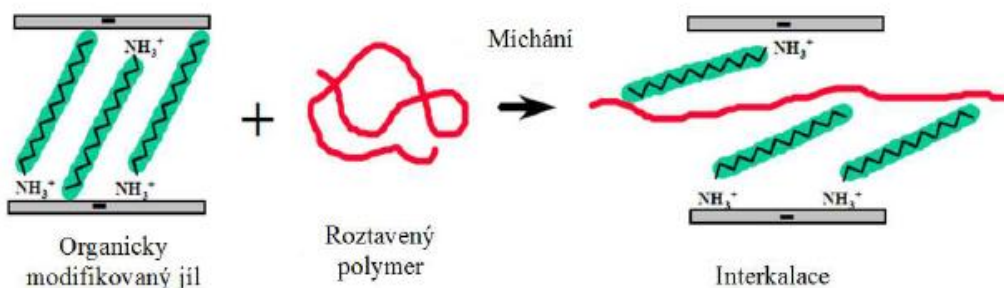
Jedná se o konvenční proces syntézy polymer/jíl nanokompozitů (např. pro PA6/MMT). Organojíl nejprve nabobtná v monomeru. Trvá to určitý čas, který je určen polaritou monomerních molekul, surfaktantových molekul v organojílu a teplotou bobtnání. Následuje začátek reakce. Hnací síla pro tento mechanismus se pojí s polaritou monomerních molekul: např. během fáze bobtnání přitahuje vysoká polarita povrchu jílu polární monomerní molekuly, aby mohly proniknout mezi destičky jílu. Po dosažení určité rovnováhy se difuze zastaví a vrstevnatý jíl nabobtná v monomeru. Polymerace může být zahájena pomocí tepla, radiace, difuzí vhodného iniciátoru nebo katalyzátorem, který zajišťuje kationtovou výměnu před bobtnáním, zmenší se celková polarita interkalovaných molekul. Výhodou této metody je velmi dobrá dispergace plniva, velmi dobrá struktura nanokompozitů, dobré vlastnosti. Naopak nevýhodou je nízký obsah PO v kompozitů, omezené aplikace, omezený počet vhodných typů monomerů a náročná příprava [2]. Postup přípravy je znázorněn na obrázku 7.



Obr. 7. Metoda interkalace polymeru „in situ“ [19]

### 3) Interkalace v tavenině

Tato nejmladší metoda (obrázek 8) je často používána pro nanokompozity na bázi PO/MMT. Sestává z promísení roztaveného polyolefinu s organicky modifikovaným jílem pro optimalizaci interakcí PO a jílu. Jestliže je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerem, může polymer proniknout do prostoru mezi vrstvy a vytvořit interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Větší difuzivita PO do mezivrstvy jílu probíhá za vyšší teploty a s menší molární hmotností [2]. Velkou výhodou této metody je její využití téměř pro všechny typy polymerních matic, tedy polárních, slabě polárních i nepolárních. Je nejvíce šetrný k životnímu prostředí a tento postup je technologicky nenáročný. Dobu interkalace lze ovlivnit mícháním (jednošnekové, dvoušnekové extrudéry, míchací dvouválce) [20].



Obr. 8. Metoda interkalace polymeru z taveniny [19]

### 3.1.2 Vlastnosti a použití jílových nanokompozitů

Praktické uplatnění mají v praxi především nanokompozity na bázi PA, PP a PET a MMT. Dnes jsou už komerčně dostupné vícere typy modifikovaného MMT a to nejen ve formě prášků, ale i koncentrátů s polymerní maticí ve formě granulátů [17].

Vliv přítomnosti nanojílů v polymerní matici:

- Zlepšené mechanické vlastnosti
- Zvýšená tepelná stabilita
- Zvýšená odolnost proti hoření
- Zvýšená bariéra proti propustnosti plynů
- Zvýšená otěruvzdornost
- Zvýšená chemická odolnost
- Snížení zbytkového napětí v materiálu a jeho smrštění
- Změněné elektronické a optické vlastnosti
- Zlepšení reologických vlastností [13]

#### **Použití nanojílů:**

- Konkurenti tradičních kompozitů s vláknitou či částicovou výztuží (automobily, částí strojů)
- Nízká propustnost pro plyny a vodní páru spojená s dobrými optickými vlastnostmi (obalový materiál v potravinářském průmyslu, cílem je zvýšení doby stability potravin)
- Zlepšená tepelná stabilita a zvýšená hodnota tepelné deformace (využití tam, kde je třeba zvýšená tepelná odolnost)
- Zlepšená biodegradabilita (nanokompozity s lepší biodegradabilitou)
- Samozhášivý charakter (náhrada chemických retardérů hoření)

Protože obsah nanoplniva v kompozitech je  $\leq 5$  hmot. %, celková hustota kompozitů je prakticky shodná s hustotou původní matrice. Tato skutečnost je významná hlavně pro aplikace v automobilovém a leteckém průmyslu. Automobilový výrobce GM vyrábí nanokompozity s PP pro výrobu bočních dveřních lišt, jejichž výhody jsou:

- Vyšší tuhost
- Úspory hmotnosti materiálu
- Zlepšená kvalita povrchu
- Menší křehkost při nižší teplotě
- Snadnější recyklovatelnost[13]

Aplikace jílových nanokompozitů závisí na výsledcích získaných z výzkumu, komerčního sektoru, existujícího trhu a úrovně zlepšení jejich vlastností. Mimoto je potřeba vzít v úvahu ve velkém měřítku investovaný kapitál, výrobní ceny a zisky.

## 4 KOMPATIBILIZÁTORY

Pouhá organofilizace jílu často není dostatečná pro získání interkalovaných nebo exfoliovaných PO/jíl nanokompozitů. Je to hlavně kvůli nízké polaritě uvedených polymerů [20]. Křemičitanové vrstvy mají polární hydroxylové skupiny, které jsou kompatibilní pouze s polymery obsahujícími polární funkční skupiny. To vyžaduje použití kompatibilizátorů. Kompatibilizací se vytvoří stabilní a homogenní disperze, která v ideálním případě vede k požadované morfologii a vlastnostem [21].

Základním principem kompatibilizace je modifikace PO řetězce, kdy se na něj zavádějí funkční polární skupiny a při tomto procesu je hydrofobní část fyzikálně poutána k polymerní matici a hydrofilní část se iontovou interakcí váže k polárnímu povrchu vrstevnatého silikátu se záporným nábojem [22].

Snížením povrchového napětí pomocí kompatibilizátorů se zlepší disperze jílu v PO, zajistí se adheze mezi fázemi a díky tomu se zlepší mechanické vlastnosti výsledného materiálu [23].

Modifikací PO matrice funkčními skupinami vznikají kompatibilizátory na bázi kopolymerů, složených ze dvou nebo více chemicky odlišných monomerních jednotek. Tyto kompatibilizátory se označují jako funkcionalizované PO [20].

Účinnost kompatibilizátoru závisí na molekulární hmotnosti a obsahu monomeru. Vyšší obsah monomeru může usnadnit interkalaci z taveniny, může ale vést k nemísitelnosti mezi PO maticí a kompatibilizátorem. Obecně se poměr modifikovaného PO k použitému jílu mění od 1:1 do 3:1. Vyšší obsah modifikovaného PO nemusí znamenat efektivnost z hlediska nákladů a může vést k zhoršení mechanických vlastností [2].

Závěrem můžeme říci, že existují dva důležité faktory přispívající k exfoliované a homogenní disperzi jílových vrstev:

- 1) Schopnost interkalace kompatibilizátoru v jílových vrstvách
- 2) Složení kompatibilizátoru v PO/jíl nanokompozitu

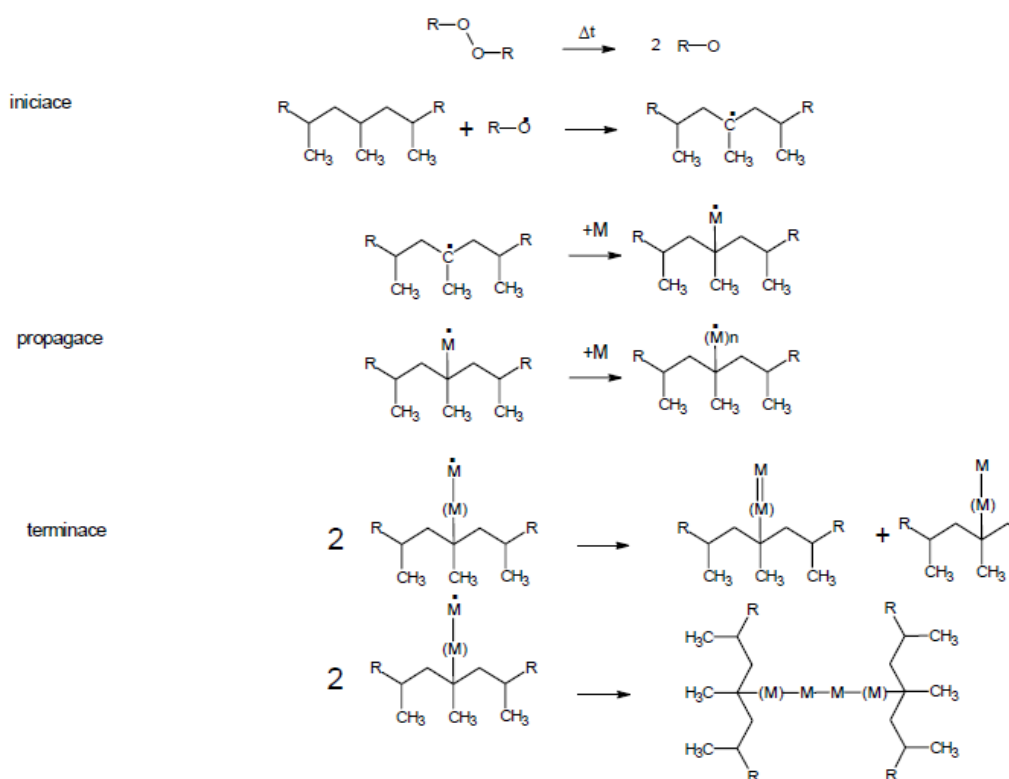
Užití kompatibilizátorů má však i svá omezení. Je to především vysoká cena aditivních kompatibilizátorů, problematická zpracovatelnost reaktivně kom-

patibilizovaných směsí a také účinek kompatibilizačních systémů omezený jen na určité typy polymerů [2].

## 4.1 Příprava kompatibilizátorů

### 4.1.1 Radikálové roubování polárních monomerů na polyolefiny

Roubování polárních monomerů na polyolefiny se řídí mechanismem radikálového roubování. Průběh radikálové reakce lze obecně rozdělit na tři fáze, kterými jsou iniciace, propagace a terminace (obrázek 9) [23].



Obr. 9. Obecný mechanismus radikálového roubování [24]

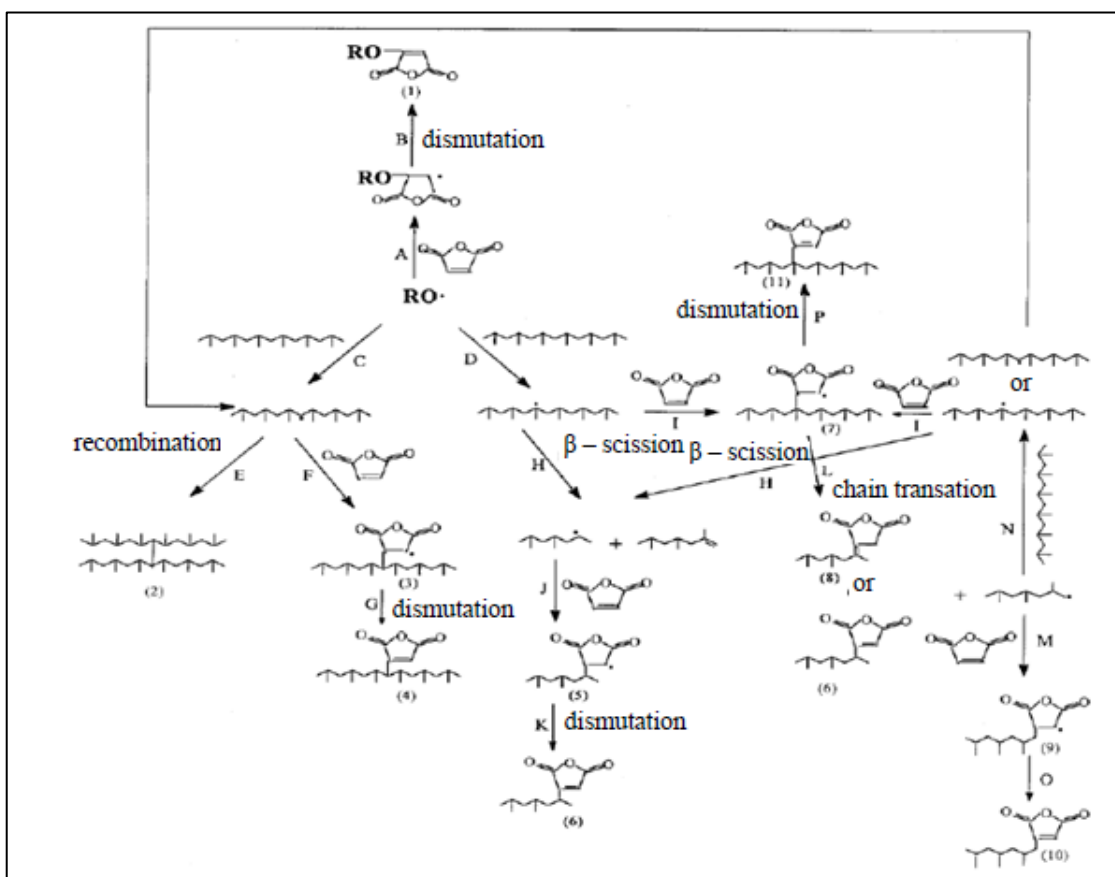
První fází radikálové polymerace je iniciace. Nejčastěji termickým rozkladem iniciátoru obsahujícím nestabilní O-O vazbu dochází ke vzniku primárního radikálu. Tento radikál dále atakuje polymerní řetězec a odštěpením vodíku z terciárního, popř. sekundárního uhlíku dojde ke vzniku tzv. makroradikálu. Další fází radikálového roubování je propagace. Dochází zde k reakci molekuly monomeru s aktivním centrem na polymerním řetězci a tím ke vzniku roubu. Rych-



lost roubování a délka roubu závisí na reaktivitě monomeru a makroradikálu a na schopnosti monomeru homopolymerovat [23].

Konečnou fází je terminace. Dochází k zániku aktivních center několika způsoby: rekombinace, disproportionace nebo reakcí s inhibitory [23].

Kromě základních reakcí: iniciace, propagace, terminace probíhají při radikálovém roubování na polyolefiny i vedlejší reakce, které mají zásadní vliv na výsledné mechanické, chemické, fyzikální vlastnosti roubovaného polymeru. Velmi důležitou vedlejší reakcí při roubování polyolefinů je tzv.  $\beta$ -štěpení polymerního řetězce. Vyskytuje se především u PP. Radikál vzniklý na terciárním uhlíku polymerního řetězce podléhá velmi rychlé reakci, při které dochází k rozpadu řetězce na dvě části, z nichž jedna je zakončena dvojnou vazbou. M. Yazdani-Pedram a kolektiv [25,26] došli k závěru, že proces  $\beta$ -štěpení předchází vlastnímu roubování monomeru. K roubování tedy dochází až na produkt  $\beta$ -štěpení a monomer je roubán vždy na konci polymerního řetězce. Toto tvrzení potvrzuje značný pokles viskozity a nárůst indexu toku taveniny pozorovaný při roubování na PP. Existují možnosti jak vedlejší reakce potlačit a tím zachovat původní vlastnosti monomeru (molární hmotnost, některé mechanické vlastnosti). Na obrázku 10 je uveden předpokládaný mechanismus roubování maleinanhydridu (MAH) navržený D. Shi a kolektiv [27].



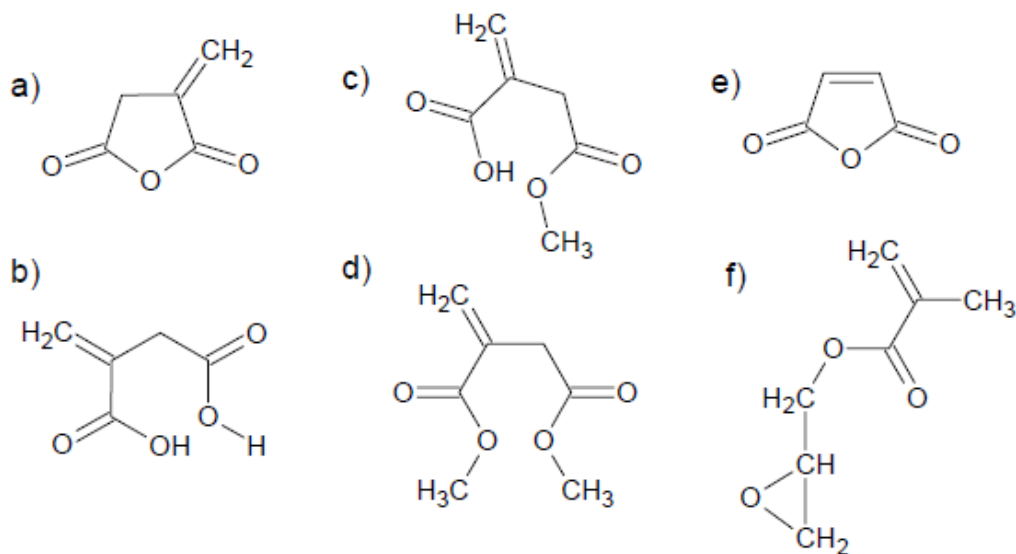
Obr. 10. Předpokládaný reakční mechanismus roubování MAH na PP Dean Shi a kol.[27]

Shi a kolektiv [27] zkoumali reakční mechanismus roubování MAH na PP reakcí v tavenině. Došli k závěrům, že:

- 1) Primární radikály vzniklé homolytickým štěpením iniciátoru dikumylperoxidu mohou reagovat jak s molekulou monomeru MAH tak s řetězcem PP.
- 2) Radikály MAH mohou terminovat dismutací a nebo fungovat jako přenašeče řetězce.
- 3) Ne všechny makroradikály se účastní  $\beta$ -štěpení, které vede k degradaci polymeru a ne všechny sekundární makroradikály se účastní rekombinace, která vede ke zvýšení molekulární hmotnosti.
- 4) Struktury 4, 6, 8, 10 a 11 vznikají při roubování MAH na PP v tavenině. Jedinou cestou jak zvýšit rozsah roubování je posílení reakcí F a I.

#### 4.1.1.1 Monomery

Proces roubování polymeru je obecně ovlivněn mnoha faktory. Mezi významné patří druh a koncentrace monomeru. Při roubování PO se využívají monomery nenasycených dikarboxylových kyselin, jejich anhydridy a estery nebo vinylové a akrylové sloučeniny obsahující více než jednu funkční skupinu (obrázek 11) [24].



Obr. 11. Monomery používané při radikálovém roubování na polyolefiny a) anhydrid kyseliny itakonové (AIA), b) kyselina itakonová (IA), c) monometyléster kyseliny itakonové (MMI), d) dimetyléster kyseliny itakonové (DMI), e) malein-anhydrid (MAH), f) glycidylmetakrylát (GMA)[24]

Nejvíce známe a prostudované jsou modifikace PO s MAH. V posledních letech se výzkum často zaměřuje na kyselinu itakonovou a její deriváty. Výhoda použití DMI ve srovnání s komerčně využívaným MAH může být v tom, že neobsahuje kyselé skupiny, které přispívají k degradaci polymeru. Esterové skupiny DMI, mohou podléhat pouze reesterifikaci nebo hydrolyze, což zaručuje nižší reaktivitu produktu vzhledem k PO roubovaného MAH [24].

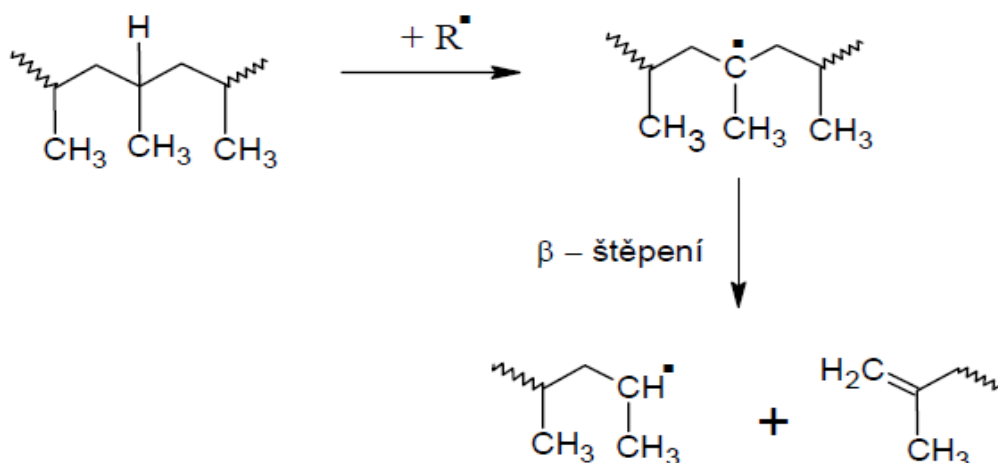
#### 4.1.1.2 Vedlejší reakce probíhající při roubování na PO

Kromě základních reakcí při radikálovém roubování uvedených v kapitole 4.1.1 se vyskytují i další vedlejší reakce mající zásadní vliv na výsledný produkt. Jsou to především reakce  $\beta$ -štěpení, síťování polymeru reakcí radikál-radikál, ho-

mopolymerace monomeru a další reakce jako degradace polymeru způsobená mechanickým a termickým namáháním [24].

### $\beta$ -štěpení polymerního řetězce:

Na charakter vedlejších reakcí má velký vliv struktura polymeru. Pokud PO obsahuje terciární uhlíky (PP), dochází přednostně k odtržení vodíků primárním radikálem vzniklým rozpadem iniciátoru a vzniká terciární makroradikál. Pokud není monomer dostatečně reaktivní a nestihne dostatečně rychle reagovat s makroradikálem dochází k přeměně terciárního makroradikálu na sekundární. Dochází k degradaci polymeru štěpením polymerního řetězce doprovázené snížením molární hmotnosti. Velmi často se  $\beta$ -štěpení polymerního řetězce využívá při výrobě PP řízenou reologií. Na obrázku 12 je zobrazen obecný mechanismus  $\beta$ -štěpení [24].

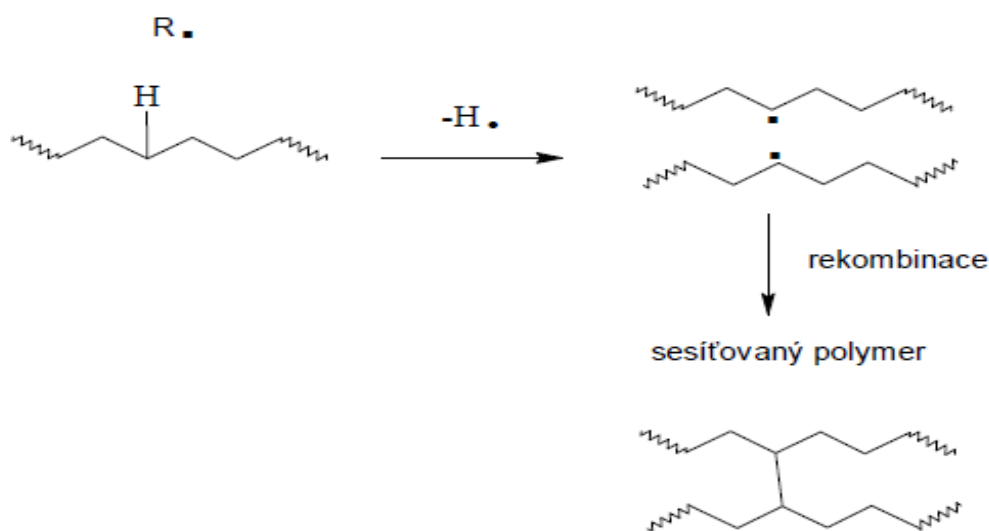


Obr. 12. Obecný mechanismus radikálově iniciovaného štěpení řetězce

( $\beta$ -štěpení)[24].

### Sítování polymeru reakcí radikál-radikál:

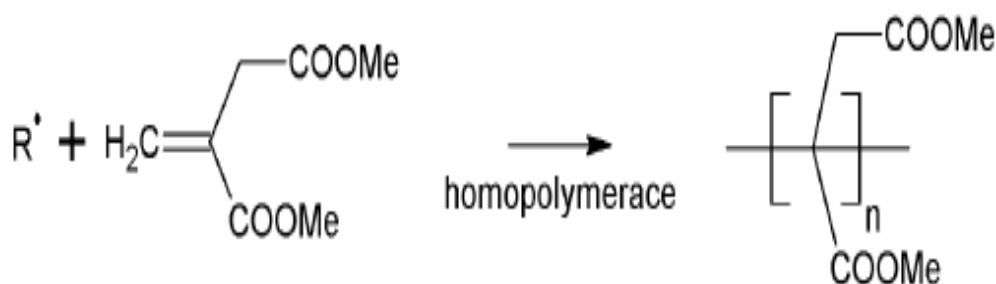
Radikálově iniciované sítování, reakce radikálů dvou polymerních řetězců je časté především u polyetylenů (HDPE, LDPE, LLDPE), viz obrázek 13. Proces sítování je charakteristický tvorbou gelu nebo částečně nerozpustných sítovaných produktů za současné změny viskozity taveniny [26].



Obr. 13. Schéma radikálově iniciovaného síťování [26]

#### Homopolymerace monomeru:

Schopnost nenasyčeného monomeru homopolymerovat je důležitým faktorem k určení množství homopolymeru vzniklého jako vedlejší produkt při radikálovém roubování monomeru na PO. Kopolymerační, resp. homopolymerační parametry určují délku roubu. Homopolymeraci monomeru lze ovlivnit podmínkami při roubování např. využitím horní polymerační teploty monomeru, nad kterou již homopolymerace již neprobíhá. Schéma homopolymerace DMI je znázorněno na obrázku 14 [27].



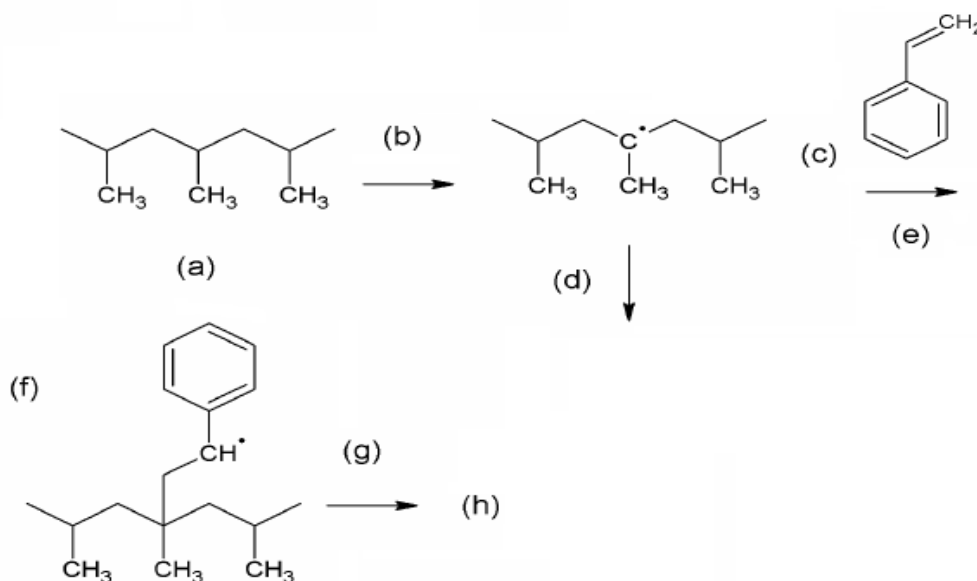
Obr. 14. Schéma homopolymerace DMI [27]

#### 4.1.1.3 Využití komonomeru ke zvýšení konverze monomeru

Komonomery jsou látky sloužící ke zvýšení stupně konverze a k omezení vedlejších reakcí při radikálovém roubování reakcí v tavenině. K minimalizaci

vedlejších reakcí je důležité, aby bylo zachycení radikálu monomerem co nejrychlejší, což lze dosáhnout použitím komonomeru, který je efektivní v zachytávání radikálů vzniklých na polymerním řetězci a reakcí s radikálem na polymerním řetězci poskytuje radikál vysoce reaktivní s žádaným monomerem [28,29].

Příkladem může být použití styrenu při roubování MAH na PP. Obecně je omezená konverze monomeru a značná degradace polymeru při roubování MAH na PP způsobeny nízkou reaktivitou MAH s volnými radikály a nízkou rozpustností MAH v tavenině PP. Nízká reaktivita MAH s volnými radikály je způsobena strukturální symetrií s deficitem elektronové hustoty v okolí dvojné vazby anhydridu. Styren a  $\alpha$ -metyl styren jsou velmi dobré elektron donory a proto mohou interagovat s MAH. Vytvoří komplexy s přenosem náboje a mohou za jistých podmínek vytvořit s MAH alternující kopolymer. Při takové reakci nedochází ke vzniku oligomerů MAH. Schéma roubování s použitím komonomeru znázorňuje obrázek 15. [28].



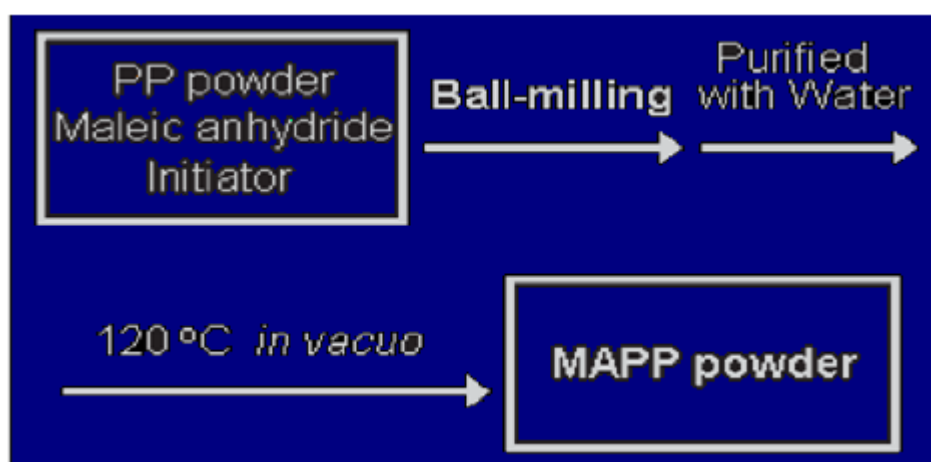
Obr. 15. Schéma roubování PP s použitím styrenu jako komonomeru, (a) polymer, (b) radikál, (c) makroradikál, (d) vedlejší reakce, (e) styren, (f) styren makroradikál (g) monomer, (h) roubovaný kopolymer styren monomer [28].

#### 4.1.1.4 Nová metoda přípravy roubovaných PO

Úspěšně byla vyvinuta nová metoda přípravy PP roubovaného MAH (MAPP). Roubovací reakce se provedla v kulovém mlýnu a roubovací mechanis-

mus byl navržen na základě experimentálních výsledků. MAPP se připravil mletím PP prášku, MA a peroxidového iniciátoru v kulovém mlýnu. Zváženy byly faktory jako reakční čas, rychlost rotace mlýnu, druh a koncentrace peroxidu a koncentrace monomeru. Výsledky ukázaly, že získaný MAPP obsahuje hlavní struktury koncového roubovacího typu (jednoduché a oligomerní) a přemostujícího typu [30].

Ve srovnání s konvenční metodou reakcí v tavenině projevuje MAPP získaný pomocí metody mletí v kulovém mlýnu menší degradaci PP a dokonce zvýšení molekulární hmotnosti výsledného MAPP. Tato nová metoda je výhodná také díky nižší procesní teplotě, neuzítí rozpouštědla a energeticky efektivnímu, nízkonákladovému a jednoduchému procesu. Navíc je snadné získat čisté produkty. Schéma přípravy MAPP je znázorňuje obrázek 16 a navržené reakce jsou znázorněny na obrázku 17 [30].



Obr. 16. Schéma přípravy MAPP mletím v kulovém mlýnu [30]

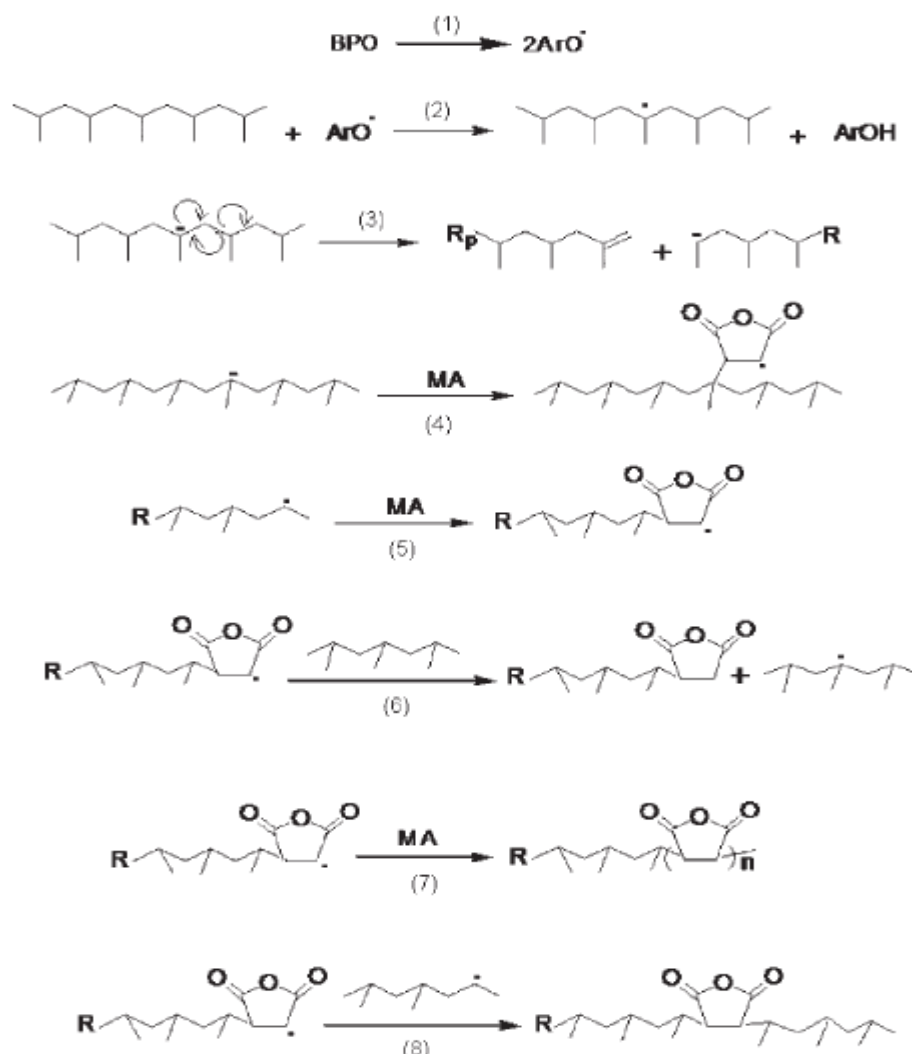
Navržené reakce:

- 1) Rozklad iniciátoru a vytvoření primárních radikálů (reakce 1)
- 2) Odštěpení vodíku z terciárního vodíku PP řetězce a vznik terciárního makroradikálu (reakce 2).
- 3) Terciární makroradikál rychle podléhá  $\beta$ -štěpení, což je rychlá intramolekulární reakce, která převažuje v roztaveném stavu PP v přítomnosti organického peroxidu (reakce 3). Možná je i roubovací reakce na terciární makroradikál (reakce 4). Tato reakce však probíhá v menší míře kvůli nižší reaktivitě terciárního makroradikálu s MAH ve srovnání se sekundárním.

4) Molekula MAH se roubuje na konec sekundárního makroradikálového řetězce a tvoří sukcinát makroradikál (reakce 5). Předpokládá se, že je tato tzv. en-reakce v experimentálních podmínkách nepatrná, může nastat při velmi těžkých podmínkách: velmi vysoká koncentrace MAH, vysoká teplota a tlak a dlouhý reakční čas.

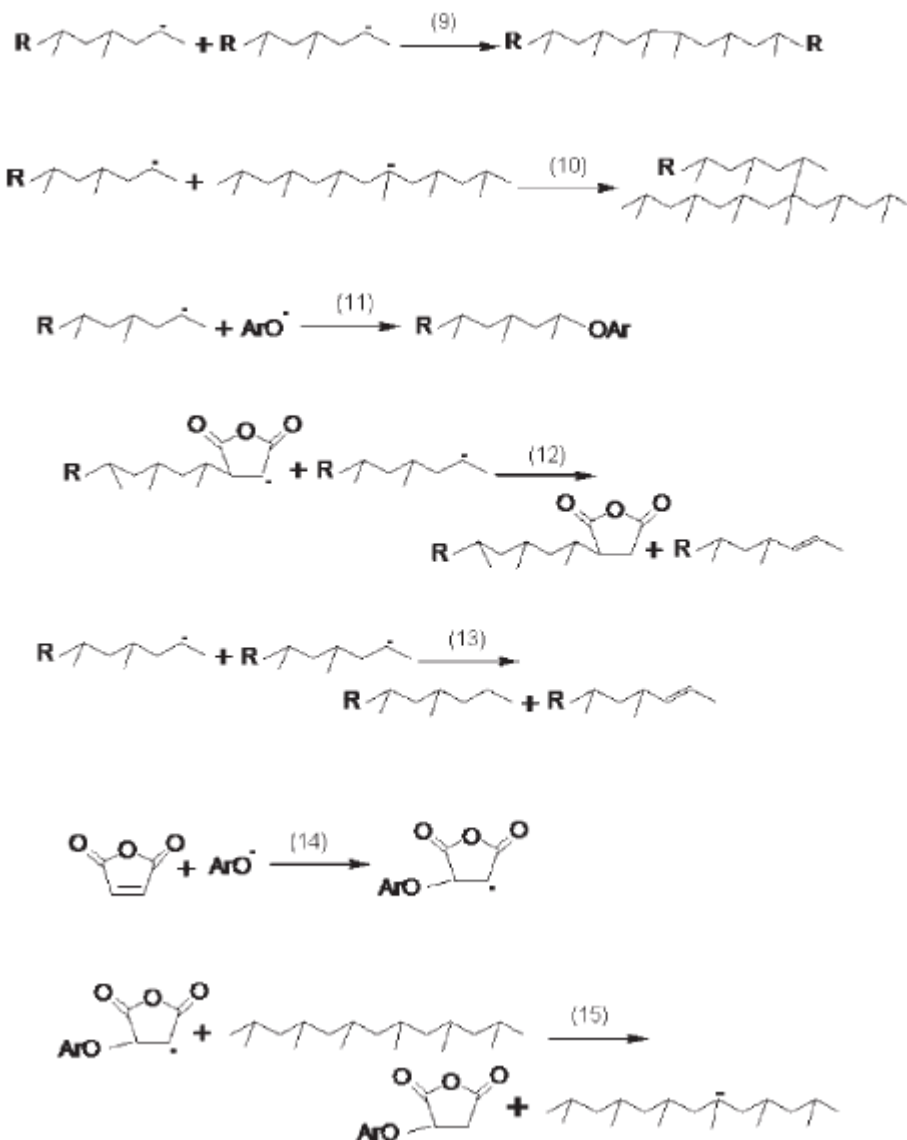
5) Přenos řetězce – sukcinát makroradikál se podílí na odštěpení vodíku z PP řetězce, aby vytvořil terciární PP makroradikál (reakce 6), nebo homopolymeruje s molekulou MAH, aby vytvořil roubovaný oligomer sukcinát anhydrid (reakce 7).

6) Hlavní možné terminační reakce jsou navrženy v reakcích 8 - 11 pro kombinaci a v 11 - 15 pro možnou disproportionaci, ačkoli můžou existovat další reakce prostřednictvím kombinace a disproportionace [30].



Obr. 17. Předpokládaný reakční mechanismus roubování MAH na PP[30]





Obr. 17 (Pokračování) [30]

## 4.2 Vlastnosti a použití kompatibilizátorů

### 4.2.1 Termoplastické PO elastomery

Důležitým příkladem průmyslového významu jsou tzv. termoplastické PO elastomery. Je to směs polymeru založená na termoplastu (PO) a elastomeru. Jako elastomery se nejčastěji používají kopolymery etylen-propylen (EPR) nebo terpolymer etylen-propylen-dien (EPDM). Jednou z možností jak zlepšit mezifázovou adhezi v polymerních směsích dvou nemísitelných polymerů je použití funkcionizovaného polymeru obsahujícího polární skupiny jako kompatibilizátoru. Dojde

ke zlepšení promísení prostřednictvím specifických interakcí na hranicích fází a tím ke vzniku stabilnější morfologie [31].

Vlivem PP, EPR nebo EPDM-g-MAH na mechanické vlastnosti polymerních směsí PP/EPR nebo PP/EPDM se zabývalo několik autorů. Ve svých pracích docházejí k závěru, že PP a EPDM (EPR)-g-MAH je velmi efektivní kompatibilizátor směsí PP/EPR(EPDM). Použitím roubovaného polymeru dochází ke zvýšení rozptýlení kaučukovité fáze, ke zvýšení mezifázové adheze, což má za následek zlepšení mechanických vlastností takovýchto směsí. Dochází k zvýšení pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a houževnatosti [31].

#### 4.2.2 Polymerní směsi PO s polárními polymery

PO roubované polárními monomery našly uplatnění jako kompatibilizátory binárních směsí PO s polymery jako polyamidy, polyestery a polyakryláty [32].

M. Yazdani-Pedram a kol.[32] připravovali polymerní směs složenou z PP/PET. Jako kompatibilizátor použili PP-g-DMI a PP-g-MMI. Porovnáním vzorku obsahujících DMI a MMI byla zjištěna větší homogenita směsi obsahující MMI. Toto bylo vysvětleno lepší interakcí funkčních skupin MMI a esterových vazeb PET. Při mechanických zkouškách připravených vzorků byla zjištěna lepší houževnatost směsi obsahující MMI. Dále z naměřených hodnot vyplynulo, že smícháním neupraveného PP do PET nedojde ke zhoršení houževnatosti oproti čistému PET. U směsi připravené v poměru PP/PET 30/70 byla nejvyšší hodnota pevnosti v tahu pro směs s obsahem MMI. Z těchto výsledků lze vyhodnotit možnost nahrazení kompatibilizátorů na bázi PP-g-MAH kompatibilizátory na bázi PP-IA.

#### 4.2.3 Částicové kompozity s PP maticí

Patricio Toro, Raúl Quijada a kol.[33] zkoumali vliv PP roubovaného MAH a IA na mechanické vlastnosti kompozitů PP a minerálního plniva (mátek a vápenec s různou velikostí zrn). Z výsledků vyplývá, že přidáním 1 hmot. % PP-g-IA do matrice PP dojde ke zlepšení pevnosti a modulu pružnosti kompozitu PP s uvedenými plnivem. Je to způsobené zlepšením mezifázové adheze mezi PP maticí a plnivem.

E. Moncada, R Quijada a kol.[34] zkoumali použití PP-g-IA jako nového kompatibilizátoru nanokompozitů na bázi PP/jíl. Výsledky ukázali, že PP-g-IA je o hodně účinnější kompatibilizátor pro vznik nanokompozitů než komerčně dostupný a používaný PP-g-MAH. U nanokompozitů s roubovaným PP byla zvýšená exfoliace jílu a současně pozorováno zlepšení mechanických vlastností např. Youngův modul pružnosti v tahu nebo pevnost v tahu.

V teoretické části jsem nejprve popsala vlastnosti, zpracování a použití nejpoužívanějších PO a to PP, PE a jeho kopolymeru. Dále jsem uvedla jílový minerál montmorillonit, který se používá jako nanoplňivo, jeho strukturu, různé možnosti modifikace a aplikace. Definovala jsem obecně polymerní kompozitní materiály a základní pojmy s nimi související a potom jsem se zaměřila na konkrétní typ nanokompozitu PO/jíl.

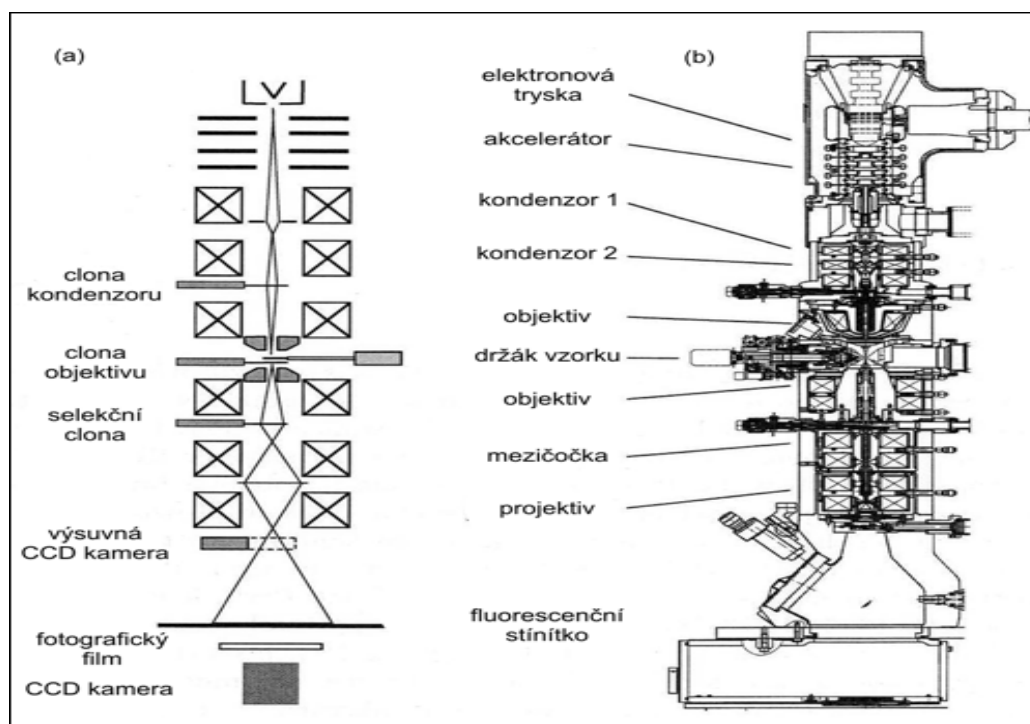
V poslední, čtvrté kapitole jsem se věnovala přípravě kompatibilizátorů (roubovaných PO), různým reakčním mechanismům roubování monomeru MAH, vedlejších reakcím a v neposlední řadě nové metodě přípravy mletím v kulovém mlýně.

Širokým využití kompatibilizátorů např. ve směsích PO s polárními monomery, nebo ve směsích termoplastů s elastomery a jejich vlivem na vlastnosti nanokompozitů se zabývalo mnoho zahraničních odborníků a jejich výsledky byly pro mě rovněž přínosné.

## 5 METODY PRO ANALÝZU VZORKŮ

### 5.1 Analýza morfologie transmisní elektronovou mikroskopií (TEM)

TEM je jednou z experimentálních metod, bez kterých si materiálový výzkum dnes už neumíme představit. Umožňuje zobrazit mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení. TEM zaznamenala v posledních 20 letech bouřlivý rozvoj. V transmisní elektronové mikroskopii využíváme vln elektronů. Tím, že elektronová vlna má vlnovou délku v řádu pikometrů (konkrétní hodnota závisí na urychlovacím napětí elektronů, které je 60-100 kV) má elektronový mikroskop daleko lepší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího zvětšení než světelný mikroskop. Na obrázku 19 je zobrazeno řez a schéma transmisního elektronového mikroskopu.



Obr. 18. Řez (a) a schéma (b) transmisního elektronového mikroskopu (obdélníky s křížky představují vychylovací cívky elektronové optiky) s rozlišením 0,1 nm a zvětšovací schopností 50 až 1 500 000 krát [35]

Emisi elektronů zajišťuje nejčastěji katoda z tenkého wolframového drátku ve tvaru písmene V přímo žhavená na teplotu kolem 2800 Kelvinů. Pokud jako

katodu použijeme podstatně dražší krystal hexaboridu lanthanu ( $\text{LaB}_6$ ), dostáváme vyšší směrovou hustotu elektronu. V obou případech má nejmenší průměr primárního svazku-tzv. křížiště velikost řádově desítek  $\mu\text{m}$ . Kondenzor soustředí svazek elektronů na vyšetřovaný objekt pro jeho současně optimální zobrazení na stínítku k subjektivnímu pozorování. Osvětlená část vzorku je zvětšena systémem tvořeným objektivem a projekтивem. Elektromagnetická čočka objektivu, která je jednou z nejdůležitějších součástí přístroje, vytváří prvotní zvětšený obraz části objektu v rovině, v níž se uskutečňuje další zvětšení projekčním systémem. Zaostřování obrazu se děje proměnami účinné ohniskové délky elektromagnetických čoček objektivu změnou proudu. Projekční čočka zobrazuje celkově zvětšený obraz na fluorescenčním stínítku, které po ozáření elektrony emituje světlo ve viditelné oblasti.

Celá dráha elektronů od elektronového děla až po stínítko musí být ve vakuu. Vakuum je zde nutné hned z několika důvodů. Prvním z nich je, že ve vzduchu by byl elektron absorbován. Druhým, neméně důležitým důvodem jsou molekuly obsažené ve vzduchu. Ty by způsobily kontaminaci tubusu a vzorku. Celkovým výstupem z transmisního elektronového mikroskopu je trvalý záznam snímku. V současné době lze zaznamenávat buď na speciální fotografický materiál, nebo digitálně pomocí CCD kamer (z anglického Charge-Coupled-Device což v překladu znamená zařízení s vázanými náboji) [36]

## 5.2 Analýza tokových vlastností indexem toku taveniny

Speciálním typem kapilárního viskozimetru je výtokový indexer (obrázek 19) určený k měření indexu toku taveniny termoplastických polymerů. Index toku taveniny (mel flow index MFI) je definovaný jako množství materiálu, které protече definovanou kapilárou při určitém tlaku a teplotě za deset minut [37]

$$ITT_{T,m_{nom}} = \frac{t_{ref.m}}{t} \quad (1)$$

kde

ITT – hmotnostní index toku taveniny [g/10 min.]

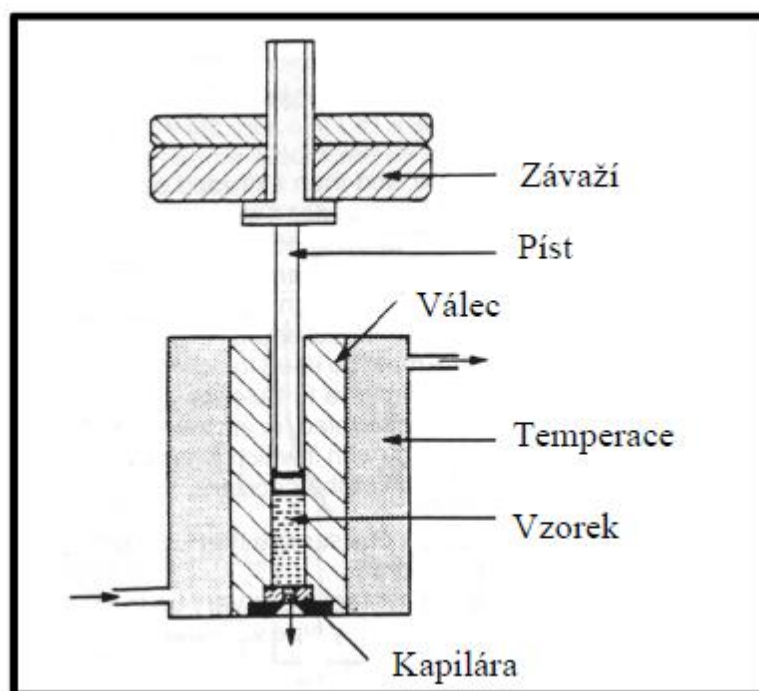
$T$  – zkušební teplota taveniny [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$m_{\text{nom}}$  – nominální zatížení [kg]

$m$  – průměrná hmotnost struny [kg]

$t_{\text{ref}}$  – referenční čas [s]

$t$  – časový interval odřezávání struny [s]



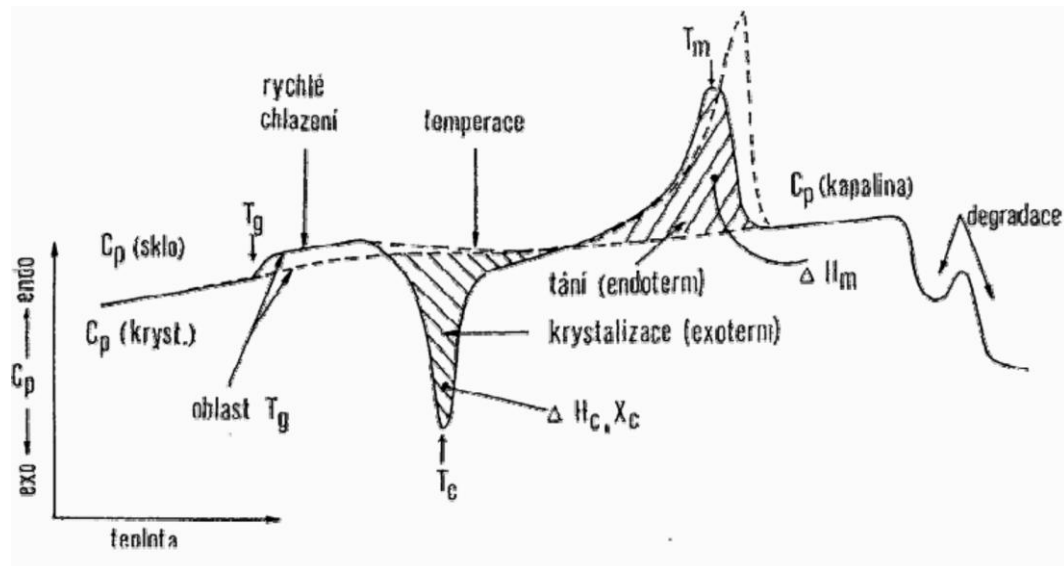
Obr. 19. Výtokový indexer [37]

Tryska indexeru je velice krátká kapilára s definovanými rozměry (obvykle  $L/D$  10:1). Tlak působící na taveninu v kapiláře je vyvozen přidáváním definovaného závaží. Teplota měření je zvolena s ohledem na zkoušený materiál a zvolené závaží a je specifikována normou [37]. Index toku taveniny je obecně vhodný zejména pro hodnocení stejnoměrné kvality materiálu, porovnání plněných a neplněných termoplastů a hodnocení kvality výrobního procesu [38].

### 5.3 Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, při které se sledovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu anebo ochlazení a přitom se plyne mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měř-

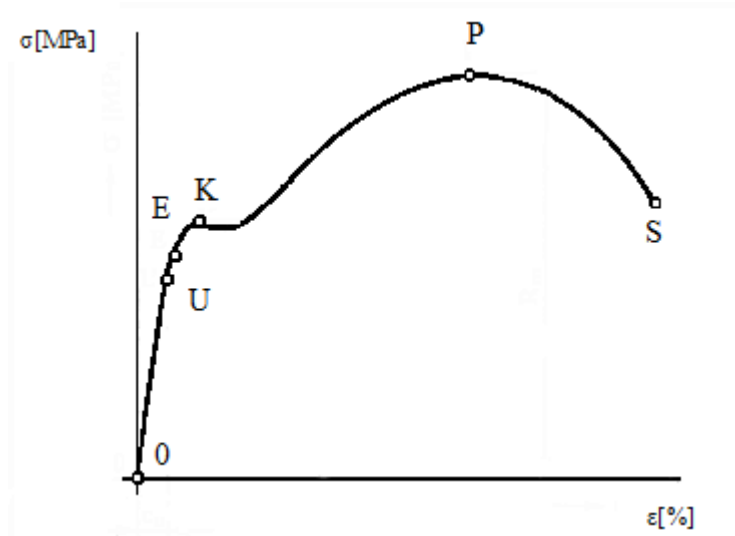
nému teplu. DSC se používá pro získání charakteristických teplot jako je teplota tání a skelného přechodu, nebo specifického tepla tání, krystalinity, kontrola vyžíhání nebo vytvrzení. Modelová DSC křivka polymeru je znázorněna na obrázku 20 [37].



Obr. 20. Modelová DSC křivka polymeru [37]

#### 5.4 Analýza mechanických vlastností tahovou zkouškou

Zkouška tahem je nejrozšířenější statická zkouška, jež udává představu o mechanických vlastnostech materiálu nebo směsí z nich vyrobených [39]. Za předpokladu, že zkoušený materiál je izotropní, je napětí v tahu rozloženo po celém průřezu zkušební tělesa rovnoměrně. Na zkušební těleso necháme působit pozvolna narůstající sílu ve směru jeho podélné osy až do určité deformace, při které dojde k přetržení materiálu. Průběh tahové zkoušky je popsán v normě ČSN EN ISO 527-1 a 2 [40]. Výsledky tahové zkoušky jsou sestaveny do grafického zobrazení závislosti napětí  $\sigma$  na poměrném prodloužení  $\epsilon$  (obrázek 21). Průběh křivky pracovního diagramu je závislý na materiálu a na podmínkách zkoušky, tedy na teplotě, rychlosti zatěžování a vlhkosti [41].



Obr. 21. Diagram tahové zkoušky polymeru [39]

Na křivce pracovního diagramu je vyznačeno několik důležitých bodů [40].

- **U – mez úměrnosti** je mezní napětí v tahu, pro které platí úměrnost mezi napětím a celkovou deformací. Pro mez úměrnosti platí Hookův zákon

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2)$$

kde

$\sigma$  – napětí v tahu [MPa],

$E$  – modul pružnosti v tahu (Youngův modul) je konstanta úměrnosti

$\varepsilon$  – poměrné prodloužení  $\Delta l/l_0$  [%].

Youngův modul tuhosti pružných látek, tvarové stálosti a odolnosti vůči napětí. S prodloužením tělesa se mění jeho původní délka  $l_0$  na  $l$ . Délková změna se nazývá poměrné prodloužení  $\Delta l/l_0$ .

Mezní hodnota deformace, tzv. protažení při přetržení (tažnost), je definována dle vztahu:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (3)$$

kde

$\varepsilon_t$  – tažnost [%]

$l_t$  – délka zkušebního tělesa při přetržení [mm]



$l_0$  – délka původního zkušební tělesa[mm]

- **E – mez pružnosti** za hodnotou meze úměrnosti vzrůstá deformace zkušební tělesa rychleji než jeho napětí. Mez pružnosti se vyznačuje největším napětím, při jehož odstranění prakticky úplně mizí deformace měřené části zkušební tělesa.
- **K – mez skluzu** je oblast nejmenšího napětí, kdy napětí stoupá pomalu (nebo se jeho nárůst zastaví), prodloužení se stále zvětšuje a v důsledku toho nastávají trvalé deformace.

$$\sigma_K = \frac{F}{A_0} \pi r^2 \quad (4)$$

kde

$\sigma_K$  – napětí na mezi kluzu[MPa]

F – síla na mezi kluzu[N]

$A_0$  – původní průřez měřené části zkušební tělesa[mm<sup>2</sup>]

- **P – mez pevnosti** je maximální napětí nad mezí kluzu, které zkušební těleso vydrží, než se přetrhne.
- **S** – bod, kdy došlo k přetržení zkušební tělesa.

## 6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je:

- 1) Vybrat vhodné typy kompatibilizátorů pro přípravu nanokompozitů.
- 2) Popsat přípravu, vlastnosti a použití těchto kompatibilizátorů.
- 3) V praktické části připravit vzorky nanokompozitů s kompatibilizátory o různých koncentracích.
- 4) Zhodnotit vliv kompatibilizátorů, případně plniv na mechanické, tokové a tepelné vlastnosti a navrhnout změny, které by vedly k uspokojivějším výsledkům.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 7.1 Použité materiály

Jako polymerní matrice byly použity:

**LDPE LD 100 Series**, (ExxonMobil<sup>TM</sup> Chemical, Belgie). Tento typ polyethylénu nabízí dobře vyvážené optické a mechanické vlastnosti (tabulka 5) [42].

Tab. 5. Vybrané vlastnosti LDPE LD 100 Series [42]

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Hustota	0,923 g/cm <sup>3</sup>	ExxonMobil
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	2,0 g/10 min	ASTM D1238
Teplota tání	110 °C	ExxonMobil
Pevnost v tahu	25 MPa	ASTM D882
Tažnost	550%	ASTM D882

**PP HB205TF Borealis**<sup>®</sup> (Borealis AG, Rakousko) je homopolymer polypropylenu s nízkým ITT určený pro vytlačování, válcování, tvarování. Pro své dobré organoleptické vlastnosti se používá do předsměsí („master batch“) aniž by došlo ke ztrátě vybarvovacího efektu. [43]

Tab. 6. Vybrané vlastnosti PP HB205 Borealis [43]

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Hustota	0,905 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Index toku taveniny (230 °C/2,16 kg)	1 g/min	ISO 1133
Pevnost v tahu	27 - 29 MPa	ISO 527-2
Vrubová houževnatost	0,55 J/cm <sup>2</sup>	ISO 179/1eA
Teplota tání	162 - 165 °C	ISO 3146

**Surlyn®1625** (DuPont<sup>TM</sup>, USA), jedná se o ionomer ethylene-acid kopolymerů. Dodává produktům vysokou rázovou houževnatost, odolnost proti oděru a chemickou odolnost. Typické možnosti zpracování zahrnují vstřikování tvarová-

ním, extruzi, tepelné tvarování, nebo použití jako modifikátor v jiných plastech. Kombinace výjimečných vlastností je unikátní mezi polymery a speciálně optimalizována pro efektivní vyfukované folie a extruzní nánosy [44].

Tab. 7. Vybrané vlastnosti Surlyn®1652 [45]

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Hustota	0,94 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	5,2 g/ 10 min	ASTM D1238
Teplota tání	100 °C	ASTM D3417
Teplota tuhnutí	80 °C	ASTM D3417
Bod měknutí dle Vicata	79 °C	ASTM D1525
Pevnost v tahu	24MPa	ASTM D882
Tažnost	400%	ASTM D882

Pro zvýšení kompatibility mezi matricí a nanoplňivem byly použity tyto kompatibilizátory:

**MA LDPE PRIEX<sup>®</sup> 15005** (Addcomp ,Holandsko) – maleinizovaný LDPE je polyethylén roubovaný extra vysokým obsahem maleinanhidridu. Má vynikající mechanické vlastnosti, výborný vazební prostředek pro polymerní kompozity vyztužené přírodními vlákny, dřevnou moučkou a také pro minerály plněné PO. Je vhodný ke snížení nežádoucích efektů souvisejících s vybarvováním PO [46].

**MA PP PRIEX<sup>®</sup> 20093** (Addcomp, Holandsko) – maleinizovaný PP je PP homopolymer s vysokým obsahem roubovaného maleinanhidridu, výborný vazební prostředek pro PO plněné krátkými a dlouhými skleněnými vlákny poskytuje zlepšené fyzikální, mechanické a tepelné vlastnosti [46].

**Poly (ethylene - co - methacrylic acid) zinc salt 426660 (PEMA)**, vyrábí Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. Kompatibilizátor pro SRL, má vynikající rázovou pevnost a optické vlastnosti, vykazuje adhezi k různým materiálům [47]. Vlastnosti kompatibilizátorů jsou uvedeny v tabulkách 8 - 10.

Tab. 8. Vybrané vlastnosti MA LDPE PRIEX®15005

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Viskozita	0,07 - 0,08 l/g	ISO 1628
Index toku taveniny (190 °C/0,325 kg)	9 - 13 g/ 10 min	ISO 1133
Teplota tání	160 - 165 °C	ISO 11357-3
Indukční doba oxidace - 190 °C	>20 min	ISO 11357-6
Roubovaný maleinanhydrid	0,17 - 0,21 hmot %	SOLVAY
Volný maleinanhydrid	<250 mg/kg	SOLVAY

Tab. 9. Vybrané vlastnosti MA PP PRIEX®20093

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Hustota	0,920 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183 - 3
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	4,5 - 6,0 g/ 10 min	ISO 1133
Teplota tání	106 °C	ISO 11357-3
Indukční doba oxidace – 210°C	>20 min	ISO 11357-6
Roubovaný maleinanhydrid	0,40 - 0,50 hmot %	SOLVAY
Volný maleinanhydrid	<100 mg/kg	SOLVAY

Tab. 10. Vybrané vlastnosti Poly (ethylene - co - methacrylic acid) zinc salt 426660 (PEMA)

Vlastnost	Typická hodnota	Testovací metoda
Hustota	0,950 g/cm <sup>3</sup>	-
Index toku taveniny (190 °C/2,16 kg)	14,0 g/ 10 min	-
Teplota tání	73 °C	-
Teplota měknutí (Vicat)	61 °C	ASTM D 1525-70
Rázová houževnatost	760 KJ/m <sup>2</sup>	ASTM D 1822S

## 7.2 Použitá plniva

Jako nanoplňiva byly použity organicky modifikované montmorilonity s obchodními názvy **Cloisite 30B** a **Cloisite 93A** (fa Southern Clay Products, Inc, USA). Tato plňiva jsou přísady v kompozitech, kde zlepšují různé fyzikální vlastnosti jako je pevnost, tvrdost, odolnost vůči hoření a schopnost vytvářet bariéru. Vlastnosti těchto plňiv jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9.

Tab. 11. Vybrané vlastnosti Cloisite®30B[48]

Vlastnost	Typická hodnota
Specifická hmotnost	1,98g/cm <sup>3</sup>
Objemová hmotnost	0,2283 g/cm <sup>3</sup>
Tvrdost, Shore D	83
Pevnost v tahu	101 MPa
Tažnost	8,0%

Tab. 12. Vybrané vlastnosti Cloisite®93A[49]

Vlastnost	Typická hodnota
Specifická hmotnost	1,88g/cm <sup>3</sup>
Objemová hmotnost	0,1692 g/cm <sup>3</sup>
Tvrdost, Shore D	83
Pevnost v tahu	101 MPa
Tažnost	8,0%

## 7.3 Příprava vzorků

V následujících dvou kapitolách jsou popsány operace potřebné k přípravě vzorků a to míchaní směsi a následné lisování. Byly připraveny vzorky bez plňiva a s plnivem. Vzorky s plnivem tedy obsahovaly matici, plňivo a kompatibilizátor. Vzorky bez plňiva obsahovaly pouze matici a kompatibilizátor. Koncentrace plňiva byla ve všech připravených vzorcích 5 % a koncentrace kompatibilizátorů

byla v rozmezí 3 % - 30 %. Dále byly připraveny srovnávací vzorky, které obsahovaly čistý LDPE, PP a Surlyn (před zpracováním se sušil 48 hodin při 80 °C).

### 7.3.1 Míchání a homogenizace

Jednotlivé směsi byly míchány v míchací komůrce Brabender Plasti – Corder PL 2000 (objem 50 cm<sup>3</sup>, rozsah otáček 0 - 100, rozsah teplot do 270 °C). Po vytemperování míchací komůrky na požadovanou teplotu (pro LDPE a PP 160 °C, pro Surlyn 210 °C) byl zapnutý stroj na nízké otáčky (10 otáček/min) po dobu 7 minut a potom na vyšší otáčky (15 otáček/min) po stejnou dobu. Postupně byla přidávána předem navážená množství polymeru, nanoplniva a kompatibilizátoru. Po uplynutí času byly vyjmuty směsi taveniny.



Obr. 22. Hnětič Brabender

### 7.3.2 Lisování

Tyto směsi byly následně převedeny na drť pomocí nožového mlýnu na přístroji Scherr SGS-50 E. Takto připravená drť byla dále použita při výrobě lisovaných desek o rozměru 125 x 125 x 2 mm. Příprava vzorků lisováním probíhala na mechanickém lisu a následně byly vzorky chlazeny na lisu chladícím.



a)



b)



Obr. 23. a) Mechanický lis, b) Chladicí lis

Tab. 13. Podmínky lisování

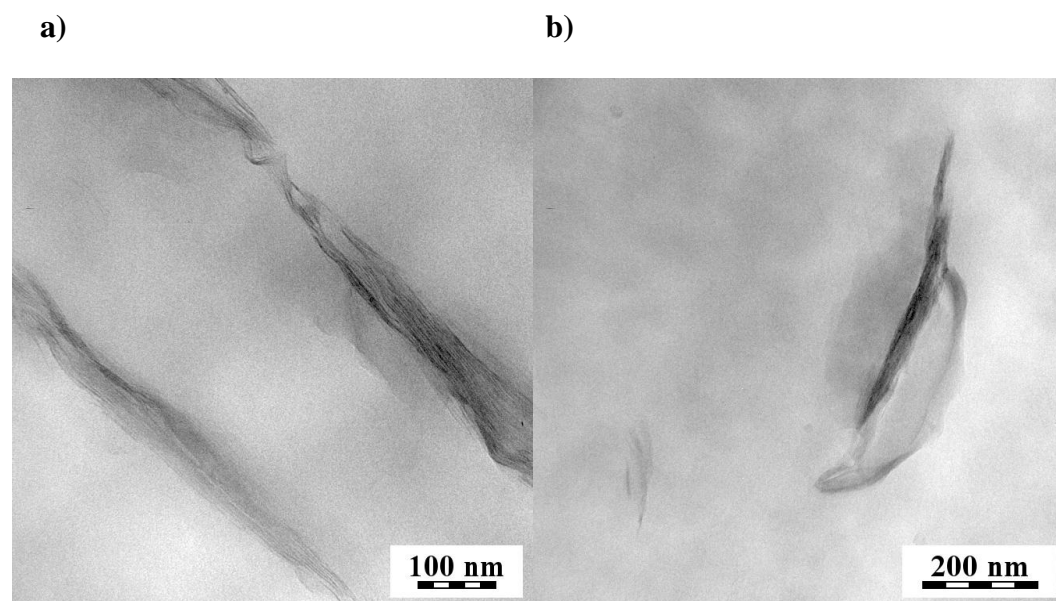
vzorky	navážka [g]	teplota [°C]	předehrev [min]	lisování [min]	chlazení [min]
LDPE	31	190	4	3	7
PP	31	190	4	3	7
SURLYN	31	220	6	3	7

## 8 POSTUPY A VÝSLEDKY MĚŘENÍ

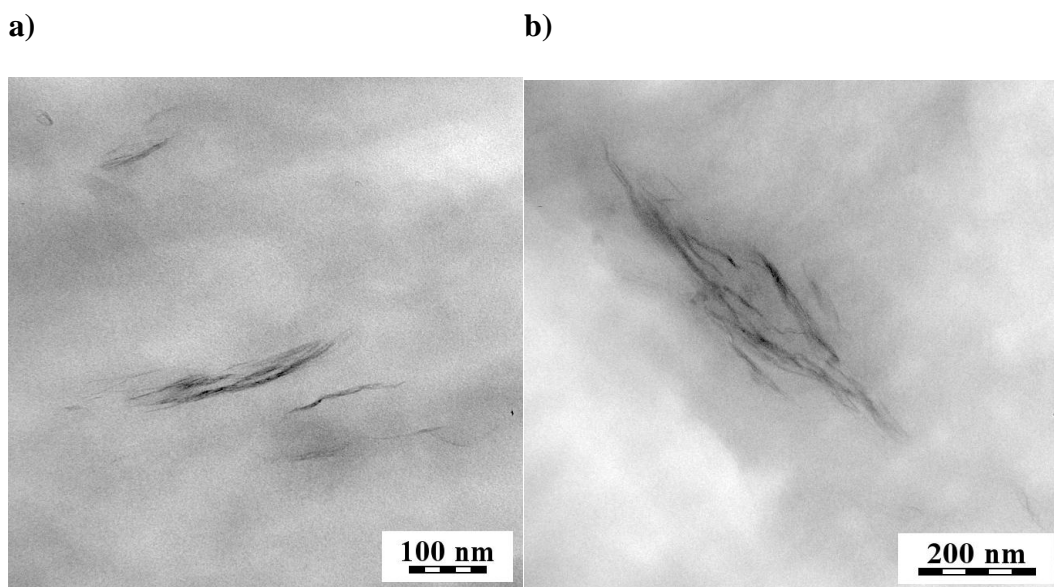
### 8.1 Morfologie – TEM

Pro transmisní elektronovou mikroskopii byl použit přístroj JEM 200CX. Vzorek o teplotě  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  byl nařezán pomocí Leica cryo-ultramicrotonu za použití nože, který měl teplotu  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro získání ultra tenkých vzorků s tloušťkou 50 nm.

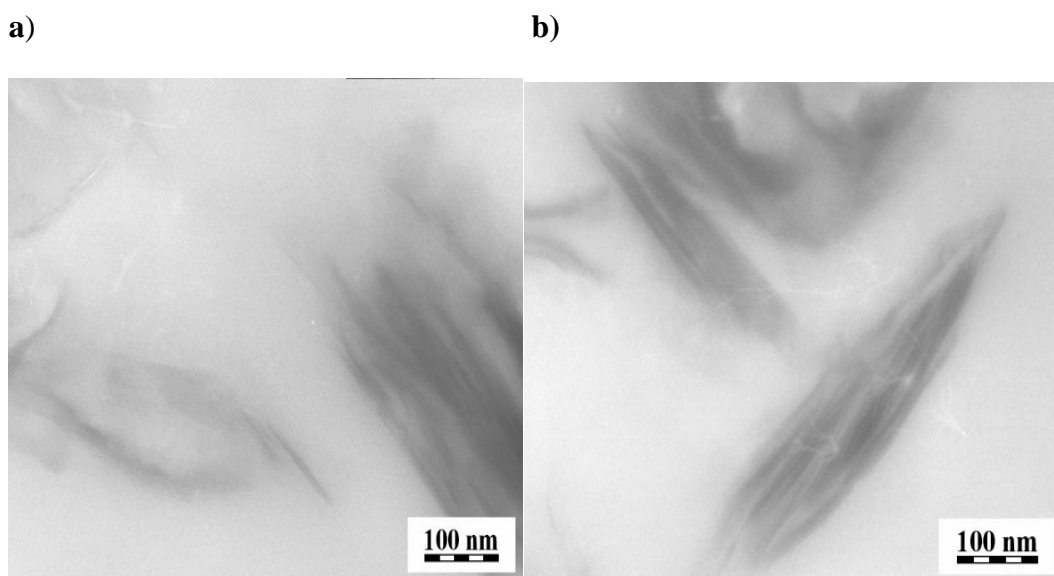
Na obrázku 24 - 26 jsou vyobrazeny snímky z TEM, metoda byla použita pro vzorky matric s kompatibilizátorem o nejnižší koncentraci 3 % a plnivem. Jako nejlepší výsledek se jeví obr. 25. a), který ukazuje dobrou dispergaci plniva v matrici. Avšak ani jeden ze snímků nevykazuje ideální exfoliovanou strukturu.



Obr. 24. Snímek TEM a) LDPE + 5% Cloisite 30B + 3% MA PE, b) LDPE + 5% Cloisite 93B + 3% MA PE



Obr. 25. Snímek TEM a) PP + 5% Cloisite 30B + MA PP 3%, b) PP + 5% Cloisite 93A + MA PP 3%



Obr. 26. Snímek TEM a) SRL + 5% Cloisite 30B + 3% PEMA b) SRL + 5% Cloisite 93A + 3% PEMA.

## 8.2 Tokové vlastnosti – ITT

Index toku taveniny byl měřen na plastomětru Svit (obrázek 27), dle normy ČSN EN ISO 1133. Válec plastomětru byl vyhřát na zvolenou teplotu (LDPE 190 °C, PP 230 °C, Surlyn 190 °C), potom následovalo plnění materiálem dle předpokládané hodnoty ITT (5 g), předehřev materiálu (4 min), pak se na píst

umístilo zvolené závaží (2,16 kg) a v časových intervalech 30 sekund (zvolených tak, aby délky odřezků byly alespoň 10 mm), byly shromažďovány jednotlivé odřezky.

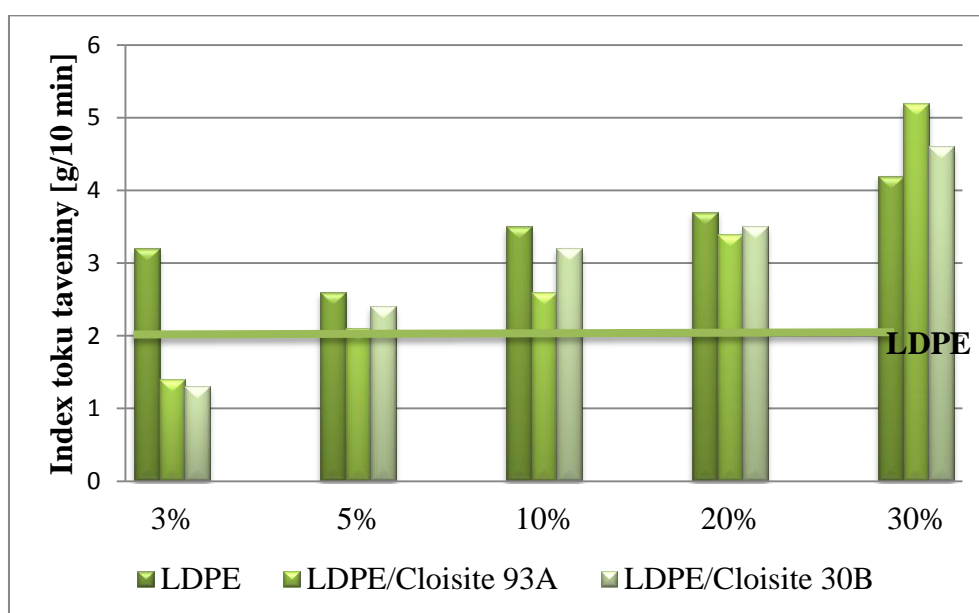


*Obr. 27. Plastometr Svit*

Po ochlazení se vždy 10 odřezků zvážilo, vypočetla se průměrná hodnota jejich hmotnosti a dle rovnice (1) se vypočítal ITT. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 11 - 13 a graficky vyneseny v grafech 1 - 3.

Tab. 14. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s matricí LDPE

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	ITT [g/10 min]
LDPE	-	-	2,0
LDPE	MA LDPE	3%	3,2
		5%	2,6
		10%	3,5
		20%	3,7
		30%	4,2
LDPE/ Cloisite 93 A 5%	MA LDPE	3%	1,4
		5%	2,1
		10%	2,6
		20%	3,4
		30%	5,2
LDPE/ Cloisite 30 B 5%	MA LDPE	3%	1,3
		5%	2,4
		10%	3,2
		20%	3,5
		30%	4,6



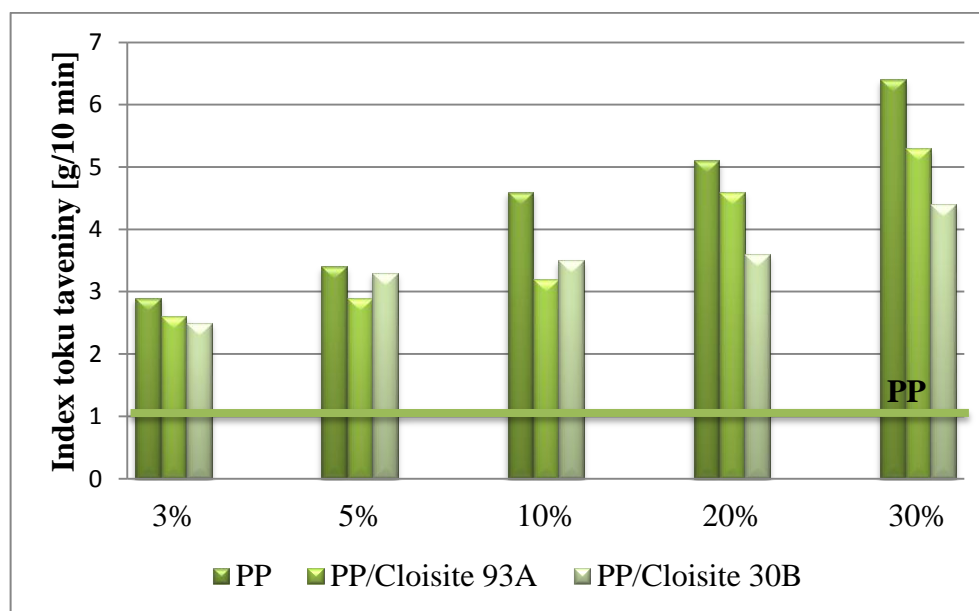
Graf. 1. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s matricí LDPE, 3 - 30 %  
MA LDPE

Mírný nárůst hodnot ITT můžeme pozorovat při koncentraci MA LDPE 5 % a to řádově v desetinách. Vzorky plněné Cloisitem 93A s obsahem 30 % MA

LDPE dosahují zvýšení ITT oproti samotné matici z 2,0 g/10 min na 5,2 g/10 min, což představuje 160 %. U neplněných vzorků o 50 % méně.

Tab. 15. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s maticí PP

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	ITT [g/10 min]
PP	-	-	1,0
PP	MA PP	3%	2,9
		5%	3,4
		10%	4,6
		20%	5,1
		30%	6,4
PP/ Cloisite 93 A 5%	MA PP	3%	2,6
		5%	2,9
		10%	3,2
		20%	4,6
		30%	5,3
PP/ Cloisite 30 B 5%	MA PP	3%	2,5
		5%	3,3
		10%	3,5
		20%	3,6
		30%	4,4



Graf. 2. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s maticí PP, 3 - 30 % MA PP

Neplněné vzorky s obsahem PP a 30 % MA PP dosahují vůbec nejvýznamnější se měnících výsledků ze všech měřených vzorků, dosahují zvýšení ITT

oproti samotné matici z 1g/10 min na 6,4g/10 min, tedy o 540 %. Již 3% koncentrace MA PP má vliv na zvýšení ITT, u vzorků jak plněných tak bez plniv.

Tab. 16. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s maticí SRL

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	ITT [g/10 min]
Surlyn	-	-	5,2
Surlyn	PEMA	3%	6,3
		5%	7,5
		10%	8,7
		20%	9,5
		30%	12,3
Surlyn/ Cloisite 93 A 5%	PEMA	3%	7,1
		5%	7,5
		10%	12,3
		20%	11,7
		30%	15,4
Surlyn/ Cloisite 30 B 5%	PEMA	3%	5,8
		5%	6,4
		10%	11,5
		20%	13,6
		30%	16,8



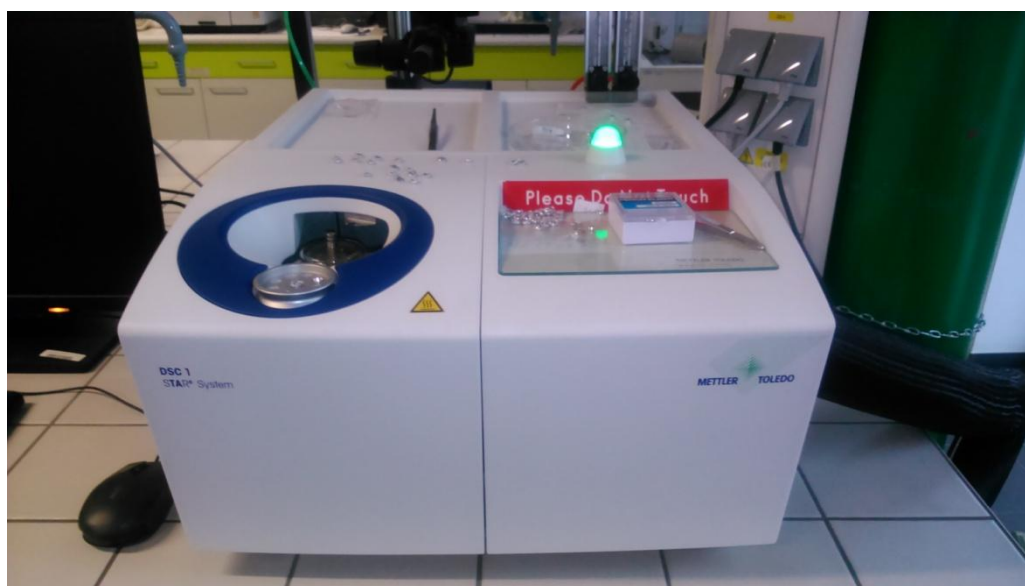
Graf. 3. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s maticí SRL, 3 - 30 % PEMA



Kompatibilizátor PEMA o koncentraci 30 % způsobil výrazné zvýšení ITT vzorků plněných oba typy plniva. U vzorků s obsahem Cloisite 30B to představuje 223 %, u vzorků bez plniv je to zvýšení o 136 %. Všechny tyto výsledky potvrzují očekávání, kdy s „nabouráním struktury“ polymeru v čisté matici se tokové vlastnosti významně mění a tato skutečnost musí být pak brána v potaz při průmyslovém zpracování systémů, kde se kompatibilizátory přidávají.

### 8.3 Tepelné vlastnosti – DSC

Charakteristická teplota – teplota tání (z křivky ohřevu) a dále teplota krystalizace (z křivky chlazení) a stupeň krystalinity byly změřeny přístrojem Mettler Toledo DSC 1 (obrázek 28), výsledky měření uvedeny v tabulkách 14 a 15 byly vyhodnoceny pomocí DSC softwaru. DSC křivky jsou součástí přílohy I a pro přehlednost znázorněny v grafech 4 a 5. K měření byly použity vzorky bez plniva.



Obr. 28. Přístroj Mettler Toledo DSC 1

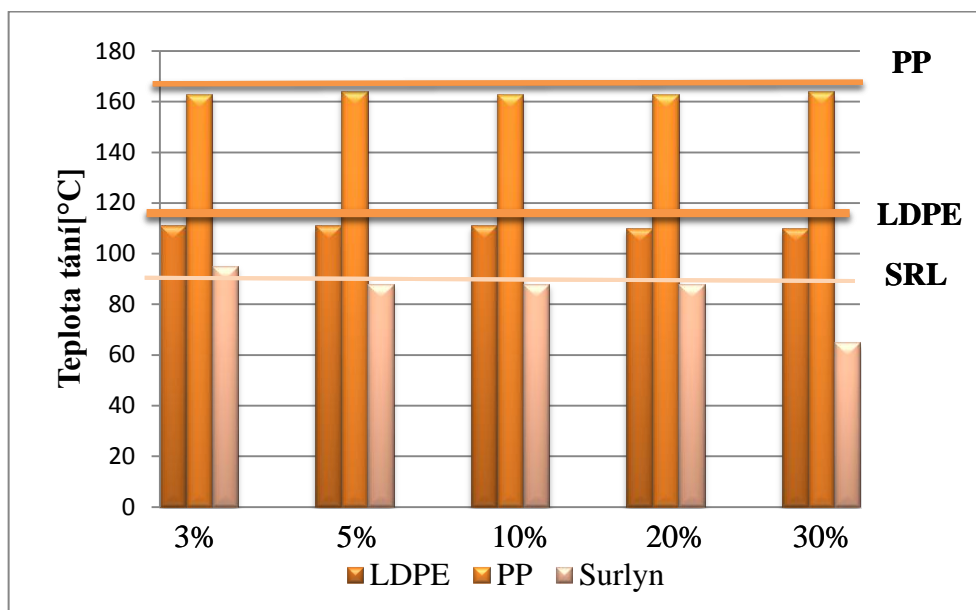
Z vylisovaných vzorků byl odříznut tenký plátek (do hmotnosti cca 10 mg). Plátek vzorku se zvažil na analytických váhách a zalisoval do hliníkové misky na tabletovacím lisu. Takto připravený vzorek se přenesl do přístroje DSC 1 firmy Mettler Toledo. Měřený a referenční vzorek (vzduch) se umístili do dvou



nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřicí komory. Vyhřívali se stejnou rychlostí takovým způsobem, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Rozsah měření byl 20 - 200 °C a rychlost ohřevu (chlazení) 20 °C/min. S ohledem na možnost degradace vzorků se měření provádělo za současného promývání měřicí komory inertním plynem (dusík).

Tab. 17. Naměřené hodnoty teploty tání a krystalinity pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL.

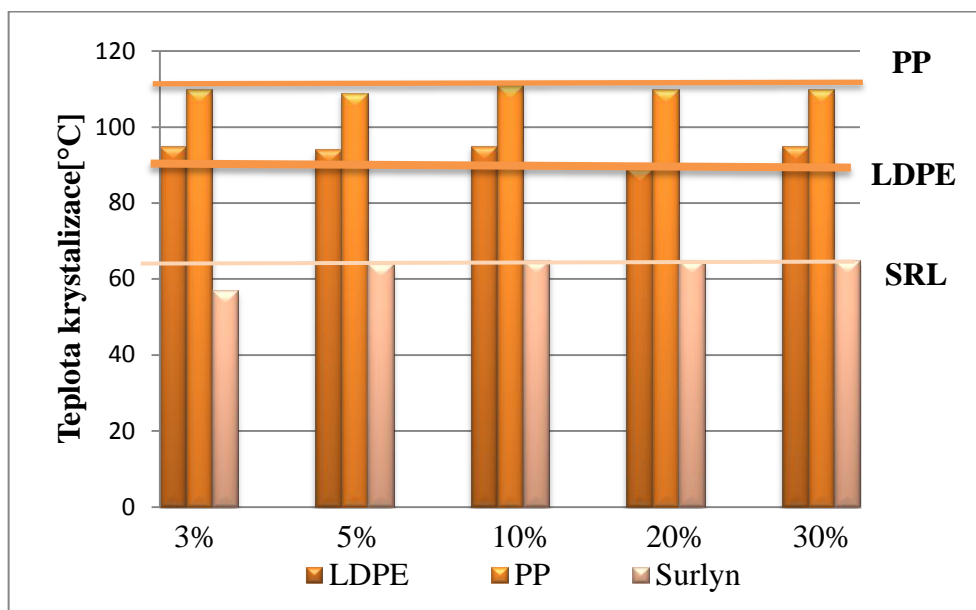
matrice	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	teplota tání [°C]	krystalinita [%]
LDPE	-	-	114	37
PP	-	-	168	35
Surlyn	-	-	89	17
LDPE	MA LDPE	3%	111	38
		5%	111	40
		10%	111	39
		20%	110	40
		30%	110	40
PP	MA PP	3%	163	32
		5%	164	33
		10%	163	33
		20%	163	30
		30%	164	31
Surlyn	PEMA	3%	95	8
		5%	88	17
		10%	88	17
		20%	88	12
		30%	65	14



Graf. 4. Grafické vyjádření hodnot teploty tání pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL, 3 - 30 % MA LDPE, MA PP, PEMA

Tab. 18. Naměřené hodnoty teploty krystalizace a krystalinity pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL

matrice	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	teplota krystalizace[°C]	krystalinita [%]
LDPE	-	-	91	37
PP	-	-	116	33
Surlyn	-	-	64	15
LDPE	MA LDPE	3%	95	37
		5%	94	37
		10%	95	38
		20%	89	35
		30%	95	37
PP	MA PP	3%	110	31
		5%	109	32
		10%	111	31
		20%	110	30
		30%	110	30
Surlyn	PEMA	3%	57	8
		5%	64	15
		10%	65	14
		20%	65	15
		30%	65	14



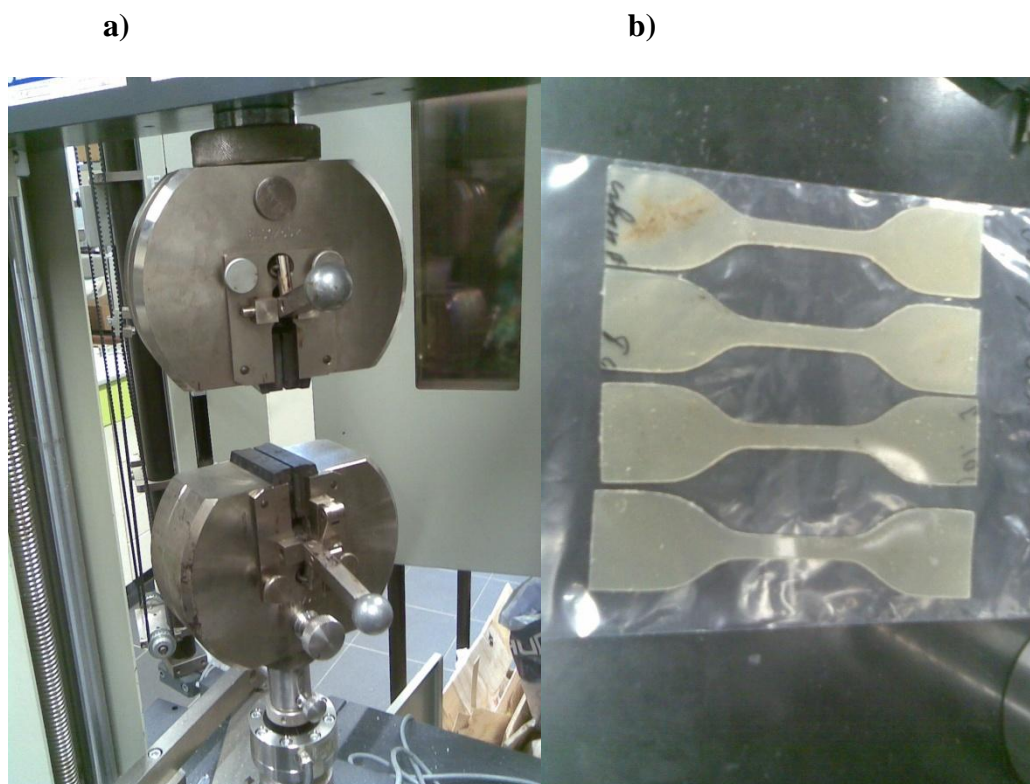
Graf. 5. Grafické vyjádření hodnot teploty krystalizace pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL, 3 - 30 % MA LDPE, MA PP, PEMA

Z výsledků měření nepozorujeme prakticky žádné podstatné změny teploty tání. Pouze vzorky s matricí Surlynu a 30 % PEMA dosahují nejvýraznějšího snížení teploty tání z 89 °C na 65 °C, což představuje 37 %. Krystalizační část je při této teplotě velmi malá (14 %), to má za následek dobrou průhlednost materiálu. Vzorky s obsahem matric PP a LDPE dosahují taky snížení teploty tání, ale pouze o 4 - 5 °C. Obsah krystalické fáze představuje 30 - 40 %, jelikož se jedná o semikrystalické polymery s pravidelnou strukturou.

Teplota krystalizace se u vzorků s matricí LDPE s MA LDPE o všech koncentracích kromě 20% taky mírně změnila – zvýšila. Vzorky PP s MA PP dosahují naopak mírného snížení oproti samotné matrici a PEMA nemá prakticky žádný vliv na tuto teplotu.

#### 8.4 Mechanické vlastnosti – tahová zkouška

Tahové zkoušky byly měřeny na trhačím zařízení (obrázek 29) a pomocí něho taky vyhodnoceny.

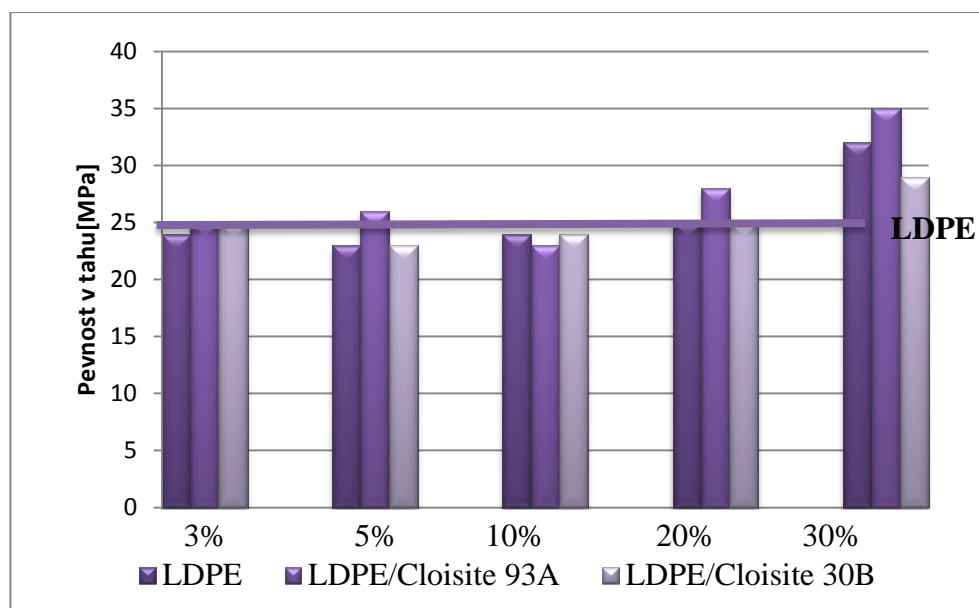


Obr. 29. a) Trhací stroj, b) vyseknuté vzorky - lopatky

Během tahové zkoušky byla zkušební tělesa protahována ve směru podélné osy do jejich porušení. Podle normy ČSN EN ISO 527 -3. Z vylisovaných desiček byly vysekány zkušební tělesa ve tvaru oboustranné lopatky typu 5. (obrázek 29 b) V každé sérii bylo použito 5 zkušebních těles, počáteční vzdálenost čelistí byla 100 mm a rychlost posuvu čelisti 5mm/min. Měřenou veličinou byla pevnost v tahu, která byla zaznamenána v tabulkách 16 - 18 a znázorněna v grafech 6 - 8. Z grafů můžeme pozorovat, že koncentrace kompatibilizátoru 3 % je nedostačující pro zvýšení pevnosti v tahu a to téměř u všech vzorků jak plněných tak i neplněných.

Tab. 19. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí LDPE

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	pevnost v tahu [MPa]
LDPE	-	-	25
LDPE	MA LDPE	3%	24
		5%	23
		10%	24
		20%	25
		30%	32
LDPE/ Cloisite 93 A 5%	MA LDPE	3%	25
		5%	26
		10%	23
		20%	28
		30%	35
LDPE/ Cloisite 30 B 5%	MA LDPE	3%	25
		5%	23
		10%	24
		20%	25
		30%	29

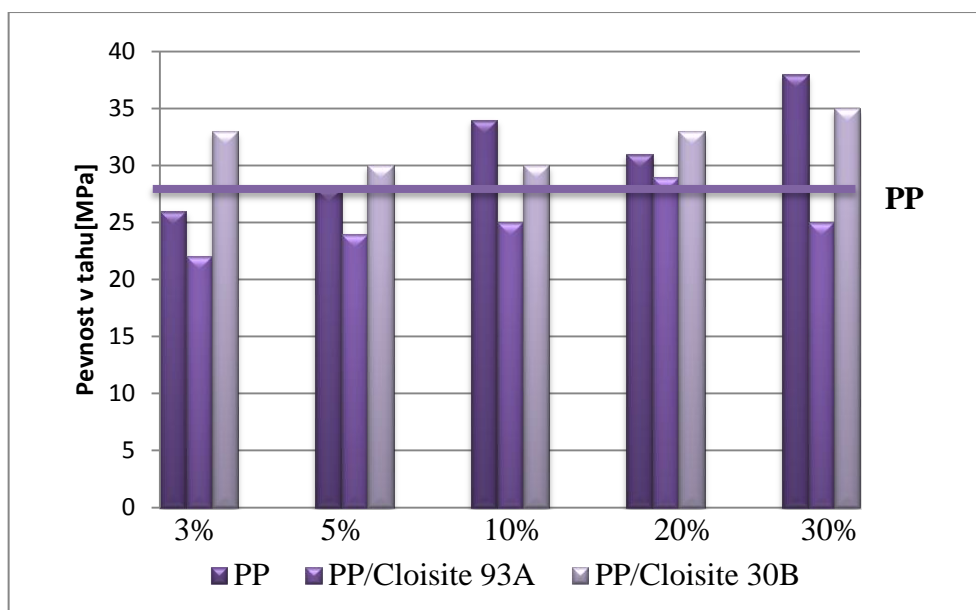


Graf. 6. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí LDPE, 3 - 30% MA LDPE

U vzorků s matricí LDPE dochází ke zvýšení pevnosti v tahu až při 30% koncentraci MA LDPE. Nejlepšího výsledku dosáhly vzorky plněné Cloisite 93 A, kde dochází ke zvýšení pevnosti v tahu z 25 na 35 MPa, tedy o 40 % ve srovnání se samotnou matricí.

Tab. 20. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí PP

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	pevnost v tahu [MPa]
PP	-	-	28
PP	MA PP	3%	26
		5%	28
		10%	34
		20%	31
		30%	38
PP/ Cloisite 93 A 5%	MA PP	3%	22
		5%	24
		10%	25
		20%	29
		30%	25
PP/ Cloisite 30 B 5%	MA PP	3%	33
		5%	30
		10%	30
		20%	33
		30%	35



Graf. 7. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí PP,

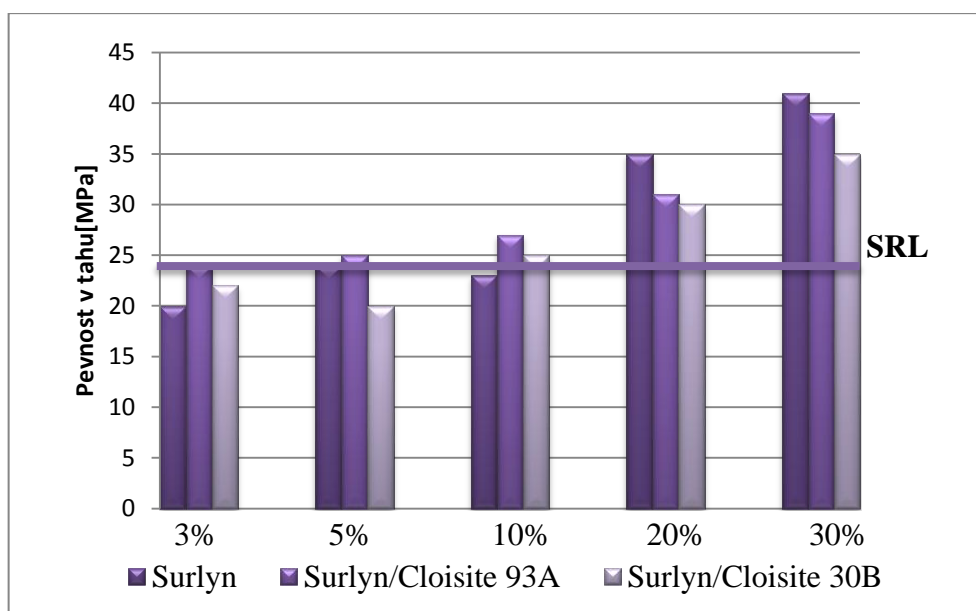
3 - 30% MA PP

Naopak u vzorků s PP matricí a plnivem Cloisite 30 B má i 3% koncentrace MA PP vliv na pevnost v tahu, dochází ke zvýšení o 5 MPa což je 18 % ve srovnání s čistým PP. Avšak k dalšímu výraznému zvýšení této mechanické vlastnosti nedochází ani při 30% koncentraci MA PP, na rozdíl od neplněného PP kde

je zvýšení až o 10 MPa (36 %). Vzorky plněné Cloisite 93 A dosahují snížení pevnosti v tahu, vliv kompatibilizátoru v tomto případě tedy nepozorujeme.

Tab. 21. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí SRL

matrice/ plnivo	kompatibilizátor	podíl kompatibilizátoru[%]	pevnost v tahu [MPa]
Surlyn	-	-	24
Surlyn	PEMA	3%	20
		5%	24
		10%	23
		20%	35
		30%	41
Surlyn/ Cloisite 93 A 5%	PEMA	3%	24
		5%	25
		10%	27
		20%	31
		30%	39
Surlyn/ Cloisite 30 B 5%	PEMA	3%	22
		5%	20
		10%	25
		20%	30
		30%	35



Graf. 8. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí SRL,

3 - 30% PEMA

Nejlépších výsledků ze všech třech matric dosáhl Surlyn bez plnění, kde došlo ke zvýšení pevnosti v tahu z 24 MPa na 41 MPa, tedy o 95 % s obsahem

PEMA 30 %. U vzorků s obsahem plniva Cloisite 30 B zvýšil kompatibilizátor při stejné koncentraci pevnost v tahu z 24 MPa na 35 MPa, což je téměř o 50 % méně.



## 9 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit vzorky nanokompozitů PO/jíl o různých koncentracích kompatibilizátorů a sledovat vliv těchto látek na strukturu, mechanické, tokové a tepelné vlastnosti. Srovnávané byly vzorky s obsahem kompatibilizátorů se vzorky s obsahem samotného polymeru. Nanokompozity byly připraveny metodou interkalace v tavenině, použité byly dva druhy jílových nanoplňiv a tři různé matrice.

Z výsledků TEM bylo zjištěno, že pouze u PP s obsahem nanoplňiva Cloisite 30B a 3 % MA PP lze pozorovat dobrou dispergaci plniva v matrici. Docílit ideální exfoliovanou strukturu považují za laboratorních podmínek obtížné.

Použité kompatibilizátory ovlivnily ITT prakticky u všech vzorků, nejvíce ale u neplněného PP, kde došlo ke zvýšení o více než 500 % při obsahu 30 % MA PP. Zajímavé je, že u plněných vzorků Surlynu jako jediných byl naměřen ITT vyšší oproti neplněným, ztužující účinek plniv se v tomto případě tedy neprojevil.

Naopak na teplotu tání neměly kompatibilizátory nijak výrazný vliv, došlo k jejímu snížení pouze o 4 °C - 5 °C, pouze Surlyn s obsahem 30 % PEMA dosáhl výraznější snížení této teploty a to o 24 °C. Teploty krystalizace byly naměřeny v podstatě stejné u všech vzorků. Krystalinita se při obou teplotách také podstatně nezměnila.

Nejvýraznější zvýšení hodnoty pevnosti v tahu – téměř o 100 % dosáhl Surlyn bez plniv a 30 % PEMA . Oproti tomu se pevnost v tahu PP plněného Cloisite 93A mírně snížila a to s obsahem téměř všech koncentrací MA PP. U vzorků LDPE došlo k zvýšení této mechanické vlastnosti až při 30% koncentraci MA LDPE.

Samotným závěrem je možno konstatovat, že příslušná kompatibilizační činidla měla v drtivé většině pozitivní vliv na mechanické vlastnosti připravených nanokompozitů. Zvýšení ITT (snížení viskozity) může být při některých technologických procesech také příznivé. Z výsledků termické analýzy ovšem nevyplývá žádný trend, který by souvisel s obsahem kompatibilizátorů a plniva. Měření vlastností vzorků byly s největší pravděpodobností ovlivněny stupněm interkalace/exfoliace. Bylo by vhodné a účelné zkoumat vlastnosti nanokompozitů připra-

vených jiným výrobním zařízením a použití jiných kompatibilizátorů s lepšími vlastnostmi.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] *Informátor. Česká společnost pro výzkum a využití jílu* [online časopis]. 2010- [cit. 2015-03-25]. ISSN 1802-2499. Dostupné z <http://www.czechclaygroup.cz>.
- [2] R. A. KALGAONKAR, J. P. JO G. *Nanofibres and Nanotechnology in Textiles: Polyolefin/clay nanocomposites* [online databáze], 2007- [cit. 2015-03-25]. s. 351-385.
- [3] MARTINEZ, J. M. G, et al. *Functionalization of polypropylene with maleic - anhydride by reactive extrusion*. International Polymer Processing.[online databáze]. 1994 -[cit. 2015-03-25]. vol 9, no. 4, s. 346-349.
- [4] KIM, BJ, WHITE, JL. *Thermal/ Peroxide induced degradation and maleation of polypropylene by reactive extrusion – influence of direction of screw rotation and screw configuration in a modular twin – screw extruder*. International Polymer Processing.[online databáze]. 1995-[cit. 2015-03-25]. vol. 10, no. 3, s. 213-220.
- [5] C. KOWALSKI. In: XANTHOS. M, editor. *Reactive extrusion*, Munich: Hanser, 1992. s. 7-32.
- [6] HUANG, H., LIU, N. C. *Nondegradative melt functionalization of polypropylene with glycidyle methacrylate*. Journal of Applied Polymer Science [online databáze]. 1998 - [cit. 2015-03-25]. vol. 67, no. 12.
- [7] SUN, Y. J, HU, G. H, LAMBLIA, M. *Melt - free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene*. Angewandte makromolekulare chemie [online databáze]. 1993 - [cit. 2015-03-25]. vol . 229, s. 1-13.
- [8] MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. s. 525. ISBN 80-901570-4-1.

- [9] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, 1995. s. 354. ISBN: 80-7080-241-3.
- [10] WOISHNIS, W. *Polypropylene*. Plastic design library, NY USA, 1998. ISBN: 1-884207-58-8.
- [11] BRIGATTI, M. F., GALAN, E., THENG, B. K. G. *Structures and mineralogy of clay minerals*. In: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. (eds.): *Handbook of Clay Science* 1, 19 – 86. Elsevier, 2006 s. 1224.
- [12] GUGGENHEIM. S., MARTIN, R.T. *Definition of clay mineral*. Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clay and Clay Minerals* 45. s. 298-300.
- [13] DUCHEK, P. *Bentonity v klasických a moderních aplikacích*, ZČU v Plzni, Fakulta strojní, Katedra materiálu a strojírenské technologie. [online prezentace] - [2015-03-25]. Dostupné z [http://www.icpf.cas.cz/cs/system/files/users/public/strnadm\\_9/PrednaskaUCHP15032013.pdf](http://www.icpf.cas.cz/cs/system/files/users/public/strnadm_9/PrednaskaUCHP15032013.pdf)
- [14] Inżynieria Bezwykopowa. [online obrázek]. 2014 - [cit.2015-03-25]. Dostupné z <http://inz-bezwykopowa.inzynieria.com/cat/8/art/41435/podroz-downetrza-bentonitu--ndash--poznaj-material--ktory-stosujesz>
- [15] WEISS. Z., KUŽVART.M. *Jílové minerály, jejich struktura a využití*. Karolinum. Praha. s. 281.
- [16] MĚŘÍNSKÁ. D. *Jílové nanokompozity s polyolefinickou maticí = Clay nanocomposites with polyolefinic matrix*, teze habilitační práce, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2006. s.35. ISBN: 80-7318-499-0.

- [17] TAYLOR. E. Encyclopedia of Materials. *Science and Technology in Polymer Matrix Composites*, 2001. s. 7388-7396. ISBN: 0-08-0431526.
- [18] PETERS. S. T. *Handbook of Composites*, 1998. ISBN: 0-412-54020-7.
- [19] KORNMANN. X. *Synthesis and characterisation of Thermoset – clay Nanocomposites*. Lulea: Lulea University of Technology, 2000. s. 29.
- [20] PLACHÁ, D., MARTYNKOVÁ, G. S. a KUKUTSCHOVÁ, J. *Sorpce par naftalenu na organicky modifikovaný vermikulit*. Chemické listy, 2011, roč. 105, s. 186-192.
- [21] OPALKO. Robert J. *Evaluation of the effects of nanofile® Nanoclay in the blending of polypropylene and polystyrene. These.2008. s. 132*
- [22] DHARAIYA, D. a JANA, S. C. Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay. *Polymer*, 2005, vol. 46, s. 10139-10147.
- [23] UTRACKI, L. A. *Comercial polymer blend* [online]. Springer-Verlag. 1998. s. 720 [cit. 2011-11-21]. ISBN: 978-0-412-81020-6. Dostupné z: <[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=878](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=878)>.
- [24] KUČERA, M. *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. vyd. Brno: Vutium, 2003, 172 s. ISBN 8021421274.
- [25] AL-MALAIKA, SAHAR. *Reactive modifiers for polymers*. 1st ed. London: Blackie Academic and Professional, 1997, 400 s. ISBN 07-514-0265-6.

- [26] YAZDANI-PEDRAM, M., VEGA, H., QUIJADA, R.: *Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid*. *Polymer* 42, 2001. s. 4751-4758.
- [27] YAZDANI-PEDRAM, M., VEGA, H.: *Functionalization of polypropylene by grafting with itaconic acid*. *Macromol. Rapid Commun*, 1996, vol. 17, s. 577-582.
- [28] Hu GH, Flat J-J, Lambla M. In: Al-Malaika S, editor. *Reactive Modifiers for Polymers*, London: Chapman& Hall, 1996, s. 1.
- [29] GAYLORD NG. In: XANTHOS M, editor. *Reactive Extrusion*, Munich: Hanser, 1992. s. 55
- [30] QIU, WL .HIROTSU,T. *A New Method To Prepare Anhydride Grafted Poly(propylene)*. *Macromolecular chemistry and physics [online]*, vol: 206, 2005, s. 2470-2482.
- [31] LOPEZ-MANCHADO, M. A., et al. *Effect of Grafted PP on the Properties of Thermoplastic Elastomers Based on PP-EPDM Blends*. *Macromol. Chem. Phys [online]*. 2001, no. 202 [cit. 2015-03-25], s. 1909-1916.
- [32] YAZDANI-PEDRAM, MEHRDAD, et al. *Compatibilizers based on polypropylene grafted with itaconic acid derivates. Effect of polypropylene/polyethylene terephthalate blends*. *Polymer Engineering and Science*. 2003, vol. 43, is. 4, s. 960-964.
- [33] TORO, Patricio, et al. *Influence of Grafted Polypropylene on the Mechanical Properties of Mineral-Filled Polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science [online]*. 2007, vol. 103[cit. 2015-03-25], s. 2343-2350.
- [34] MONCADA, Edwin, et al. *Use of PP Grafted with itaconic Acid as a New*

*Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites*. Macromolecular Chemistry Physics [online]. 2006, no. 207 [cit. 2015-03-25], s. 1376-1386.

[35] *Transmisní elektronová mikroskopie kapalin* [online]. Aldebaran Bulletin [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_32\\_mic.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_32_mic.php)

[36] *Transmisní elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z <http://atmilab.upol.cz/texty/TEM-teorie.pdf>.

[37] *Kontrolní a zkušební metody* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická. 2011 [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika\\_2](http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_2)[http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika\\_2](http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_2)

[38] *Reologie tavenin termoplastů v průmyslové praxi* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. cit. [2015-05-27]. Dostupné z <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>.

[39] PLACHÝ, R. *Prozařovací elektronová mikroskopie (TEM)*. Metody mikroskopie. Lékařská fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Ústav lékařské biologie [online]. cit. [2015-03-25]. Dostupné z: <http://biologie.upol.cz/mikroskopie/tem.htm>.

[40] CHROMÁ, B. ČERNÝ, F. *Materiály pro 1. a 2. ročník učebního oboru gumař-plastikář*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1981. s. 224

[41] ČSN EN ISO 527-1 *Plasty - Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1997. Třídící znak 64 0604.

[42] RYBNÍKÁŘ, F. DITRYCH, Z. KLÁCEL, Z. ORDELT, O.: *Analýza a zkoušení plastických mot*, Praha SNTL, 1965.

[43] *ExxonMobil Chemical ExxonMobil™ LDPE LD 100 Series Low Density Polyethylene Resin* [online]. cit [2016-02-28] Dostupné z

[http://exxonmobilchemical.ides.com/en-](http://exxonmobilchemical.ides.com/en-US/ds243939/ExxonMobil%E2%84%A2%20LDPE%20LD%20100%20Series.aspx?I=58933&U=0)

[US/ds243939/ExxonMobil%E2%84%A2%20LDPE%20LD%20100%20Series.aspx?I=58933&U=0](http://exxonmobilchemical.ides.com/en-US/ds243939/ExxonMobil%E2%84%A2%20LDPE%20LD%20100%20Series.aspx?I=58933&U=0)

[44] *MatWeb material property data* [online]. cit [2016 -02-28] Dostupné z

<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=f11e253046ab496a8bd6b3fd2fdd525a>

[44] *DuPont v České Republice* [online]. cit [2016-04-30] Dostupné z

[http://www2.dupont.com/Czech\\_Republic\\_Country\\_Site/cs\\_CZ/Products\\_and\\_Services/Products/surlyn.html](http://www2.dupont.com/Czech_Republic_Country_Site/cs_CZ/Products_and_Services/Products/surlyn.html)

[45] *Dupont* [online]. cit [2016-03-20]. Dostupné z:

[http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/Typical\\_Properties\\_of\\_Surlyn\\_.pdf](http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/Typical_Properties_of_Surlyn_.pdf)

[46] *Addcomp Polymer Additive Solutions* [online]. cit. [2016-03-20]. Dostupné z:

<http://www.addcomp.nl/products#filter-products-Brands=PRIEX>

[47] *Sigma - Aldrich* [online]. cit [2016-03-20]. Dostupné z:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/426776?lang=en&region=CZ>.

[48] *Matweb* [online]. cit [2016-03-20]. Dostupné z:

<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=3181d0899a0b46a592eb37c47f0f841b>



[49] *Matweb* [online]. cit [2016-03-20]. Dostupné z:

<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=1213e923b3544011850ad51fa523571c&ckck=1>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

a.s.	Akciová společnost
$\text{Al}^{3+}$	Hlinitý kation
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Oxid hlinitý
$\text{Ca}^+$	Vápenatý kation
$\text{Co}^{2+}$	Kobaltnatý kation
DMI	Dimetyléster kyseliny itakonové
EPDM	Etylen – propylen dien
EPDM – g – MAH	Etylen – propylen
EPR	Kopolymer etylen – propylen
EPR – g - MAH	Kopolymer etylen – propylen roubovaný maleinanhydrid
$\text{Fe}^{3+}$	Železitý kation
$\text{Fe}^{2+}$	Železnatý kation
GMA	Glycidylmetakrylát
HDPE	Vysokohustotní polyetylén
IA	Kyselina itakonová
LDPE	Nízkohustotní polyetylén
$\text{Li}^+$	Lítňý kation
MDPE	Středněhustotní polyetylén
MMT	Montmorillonit
$\text{Mn}^{2+}$	Manganatý kation
$\text{Mg}^{2+}$	Hořečnatý kation
MAH	Maleinanhydrid
MA LDPE	Maleinovaný nízkohustotní polyetylén
MA PP	Maleinovaný polypropylén
$\text{OH}^-$	Hydroxylový anion

---

Obr.	Obrázek
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PP – g – DMI	Polypropylén roubovaný dimetylesterelem kyseliny itakonové
PP – g - IA	Polypropylén roubovaný kyselinou itakonovou
PP – g - MAH	Polypropylén roubovaný maleinanhydridem
PP – g – MMI konové	Polypropylén roubovaný monometylesterelem kyseliny itakonové
PO	Polyolefin
PET	Polyetylentereftalát
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
RTG	Rentgen
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý
SRL	Surlyn
Tab.	Tabulka
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UHMWE	Ultranízkohustotní polyetylén
X – PE	Zesíťovaný polyetylén

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Vzorec polypropylénu [10]</i> .....	16
<i>Obr. 2. Struktura montmorillonitu[14]</i> .....	21
<i>Obr. 3. Schéma průběhu ion-výměnné metody interkalace [16]</i> .....	22
<i>Obr. 4. Schéma průběhu ion-dipólové interkalace[16]</i> .....	23
<i>Obr. 5. Schéma možných struktur jílového nanokompozitu: a) separované fáze (mikrokompozit), b) interkalované fáze ( nanokompozit), c) exfoliované fáze (nanokompozit)[2]</i> .....	26
<i>Obr. 6. Metoda interkalace polymeru z roztoku[19]</i> .....	27
<i>Obr. 7. Metoda interkalace polymeru „in situ“ [19]</i> .....	28
<i>Obr. 8. Metoda interkalace polymeru z taveniny[19]</i> .....	28
<i>Obr. 9. Obecný mechanismus radikálového roubování [24]</i> .....	32
<i>Obr. 10. Předpokládaný reakční mechanismus roubování MAH na PP Dean Shi a kol.[27]</i> .....	34
<i>Obr. 11. Monomery používané při radikálovém roubování na polyolefiny a) anhydrid kyseliny itakonové (AIA), b) kyselina itakonová (IA), c) monometyléster kyseliny iakonové (MMI), d) dimetyléster kyseliny itakonové (DMI), e) maleinanhydrid (MAH), f) glycidylmetakrylát (GMA)[24]</i> .....	35
<i>Obr. 12. Obecný mechanismus radikálově iniciovaného štěpení řetězce</i> .....	36
<i>Obr. 13. Schéma radikálově iniciovaného síťování [26]</i> .....	37
<i>Obr. 14. Schéma homopolymerace DMI [27]</i> .....	37
<i>Obr. 15. Schéma roubování PP s použitím styrenu jako komonomeru, (a) polymer, (b) radikál, (c) makroradikál, (d) vedlejší reakce. (e) styren, (f) styren makroradikál (g) monomer, (h) roubovaný kopolymer styren monomer [28].</i> .....	38
<i>Obr. 16. Schéma přípravy MAPP mletím v kulovém mlýnu [30]</i> .....	39
<i>Obr. 17. Předpokládaný reakční mechanismus roubování MAH na PP[30]</i> .....	40
<i>Obr. 18. Řez (a) a schéma (b)transmisního elektronového mikroskopu (obdélníky s křížky představují vychylovací cívky elektronové optiky) s rozlišením 0,1 nm a zvetšovací schopností 50 až 1 500 000 krát [35]</i> .....	44
<i>Obr. 19. Výtokový indexer [37]</i> .....	46
<i>Obr. 20. Modelová DSC křivka polymeru [37]</i> .....	47

---

<i>Obr. 21. Diagram tahové zkoušky polymeru [39] .....</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 22. Hnětič Brabender .....</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 23. a) Mechanický lis, b) Chladící lis .....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 24. Snímek TEM a) LDPE + 5% Cloisite 30B + 3% MA PE, b) LDPE + 5% Cloisite 93B + 3% MA PE .....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 25. Snímek TEM a) PP + 5% Cloisite 30B + MA PP 3%, b) PP + 5% Cloisite 93A + MA PP 3% .....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 26. Snímek TEM a) SRL + 5% Cloisite 30B + 3% PEMA b) SRL + 5% .....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 27. Plastometr Svit .....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 28. Přístroj Mettler Toledo DSC 1 .....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 29. a) Trhací stroj, b) vyseknuté vzorky - lopatky .....</i>	<i>68</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Rozdělení polyetylenů [8] .....</i>	12
<i>Tab. 2. Vybrané vlastnosti polyetylenů [8] .....</i>	14
<i>Tab. 3. Vlastnosti polypropylénu[10] .....</i>	17
<i>Tab. 4. Srovnání základních charakteristik mikro a nanoplňiv[18] .....</i>	25
<i>Tab. 5. Vybrané vlastnosti LDPE LD 100 Series [42] .....</i>	52
<i>Tab. 6. Vybrané vlastnosti PP HB205 Borealis [43] .....</i>	52
<i>Tab. 7. Vybrané vlastnosti Surlyn®1652 [45] .....</i>	53
<i>Tab. 8. Vybrané vlastnosti MA LDPE PRIEX®15005 .....</i>	54
<i>Tab. 9. Vybrané vlastnosti MA PP PRIEX®20093 .....</i>	54
<i>Tab. 10. Vybrané vlastnosti Poly (ethylene - co - methacrylic acid) zinc salt 426660 (PEMA) .....</i>	54
<i>Tab. 11. Vybrané vlastnosti Cloisite®30B[48] .....</i>	55
<i>Tab. 12. Vybrané vlastnosti Cloisite®93A[49] .....</i>	55
<i>Tab. 13. Podmínky lisování .....</i>	57
<i>Tab. 14. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s matricí LDPE .....</i>	61
<i>Tab. 15. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s matricí PP .....</i>	62
<i>Tab. 16. Naměřené hodnoty ITT pro vzorky s matricí SRL .....</i>	63
<i>Tab. 17. Naměřené hodnoty teploty tání a krystalinity pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL. ....</i>	65
<i>Tab. 18. Naměřené hodnoty teploty krystalizace a krystalinity pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL .....</i>	66
<i>Tab. 19. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí LDPE .....</i>	69
<i>Tab. 20. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí PP .....</i>	70
<i>Tab. 21. Naměřené hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky s matricí SRL .....</i>	71

**SEZNAM GRAFŮ**

<i>Graf. 1. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s matricí LDPE, 3 – 30% .....</i>	<i>61</i>
<i>Graf. 2. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s matricí PP, 3 – 30% MA PP .....</i>	<i>62</i>
<i>Graf. 3. Grafické vyjádření hodnot ITT pro vzorky s matricí SRL, 3 – 30% PEMA .....</i>	<i>63</i>
<i>Graf. 4. Grafické vyjádření hodnot teploty tání pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL, 3 – 30 % MA LDPE, MA PP, PEMA .....</i>	<i>66</i>
<i>Graf. 5. Grafické vyjádření hodnot teploty krystalizace pro vzorky s matricí LDPE, PP, SRL, 3 – 30% MA LDPE, MA PP, PEMA .....</i>	<i>67</i>
<i>Graf. 6. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí LDPE, 3 – 30% MA LDPE .....</i>	<i>69</i>
<i>Graf. 7. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí PP, .....</i>	<i>70</i>
<i>Graf. 8. Grafické vyjádření hodnot pevnosti v tahu pro vzorky s matricí SRL, .....</i>	<i>71</i>





## SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I: DSC křivky vzorků

PŘÍLOHA 1: DSC KŘIVKY VZORKŮ

