

Metody studia morfologie nanokompozitů polymer/jíl

Martin Bětík

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin BĚTÍK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Metody studia morfologie nanokompozitů
polymer/jíl**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii zaměřenou do dvou oblastí:
 - 1.1. Srovnání jednotlivých mikroskopických metod.
 - 1.2. Popis přípravy vzorků pro tyto metody.
2. Vypracujte přehled hodnocení morfologie polymerních nanokompozitů.
3. Diskutujte vyhledané informace (v bodě 2).

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lucie Kovářová
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

30. listopadu 2005

Termín odevzdání bakalářské práce:

12. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

Tímto bych chtěl poděkovat především mé vedoucí bakalářské práce Ing. Lucii Kovářové, Ph.D. za odborné vedení práce, poskytnutí materiálových podkladů k práci, cenné rady a připomínky při zpracování práce. V neposlední řadě děkuji rodině za trpělivost a morální a finanční podporu.

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

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

Ve Zlíně, 05. 06. 2006

.....

podpis

RESUMÉ

První část této bakalářské práce se zabývá použitím elektronových mikroskopů (skenovací elektronový mikroskop, transmisní elektronový mikroskop a mikroskop atomárních sil), při studii morfologie (molekulové struktury) nanokompozitů ve formě polymer/jíl (MMT). Cílem práce bylo vypracování přehledu výhod a nevýhod elektronových mikroskopů vzhledem k jejich použití. Dále byla popsána teorie nanotechnologie, do které byla zahrnuta molekulární nanotechnologie, nanoelektronika a nanomateriály (nanoplňiva).

V druhé části této práce byl vypracován přehled typů mikroskopů použitých v různých vědeckých článcích zabývajících se studiem polymerních nanokompozitů obsahujících jako nanoplňivo montmorillonit. Dále vyhledány metody přípravy vzorků pro jednotlivé mikroskopické metody. V poslední části této práce byly zpracovány metody hodnocení struktury polymerních nanokompozitů z vyhledaných článků.

Klíčová slova: SEM, TEM, AFM, nanotechnologie, molekulární nanotechnologie, nanoelektronika, nanoplňiva, montmorillonit

The first part of this bachelor work deals with the electron microscope utilization (Scanning electron microscope, Transmission electron microscope and Atomic force microscope) for studying the morphology (molecular structure) of nanocomposites in the form of polymer/clay (MMT). The aim of this work was to elaborate the summary of advantages and disadvantages of electron microscopes regarding to their utilization. Further the theory of nanotechnology, including molecular nanotechnology, nanoelectronic and nanomaterials (nanofiller), was described.

In the second parts of this work the overview of microscope utilization in different scientific article dealing with the study of polymer nanocomposites containing as a nanofiller montmorillonite was done. Further the techniques how to prepare samples for individual microscopic method were found. At last part of this work the methods for the structure evaluation of polymer nanocomposite from sought articles were processed.

Keywords: SEM, TEM, AFM, nanotechnology, the molecular nanotechnology, nanoelectronic, nanofiller, montmorillonite

OBSAH

ÚVOD	8
1 TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 Mikroskopy pracující s rozlišitelností v nanometrech	11
1.1.1 Elektronová mikroskopie	12
1.1.1.1 Transmisní elektronová mikroskopie.....	13
1.1.1.2 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie	19
1.1.2 Speciální mikroskopie.....	22
1.1.2.1 Mikroskopie meziatomárních sil – Atomic force microscopy.....	22
1.1.3 Optická (světelná) mikroskopie (LM)	30
1.1.3.1 Mikroskopie v ultrafialovém světle	30
1.1.3.2 Fázově kontrastní mikroskopy	31
1.1.3.3 Interferenční mikroskopy.....	31
1.1.3.4 Inverzní mikroskopy	31
1.1.4 Výrobci mikroskopů.....	32
1.1.4.1 Elektronová mikroskopie.....	32
1.1.4.2 Optická mikroskopie.....	33
1.2 Nanoelektronika	34
1.3 Molekulární nanotechnologie	36
1.4 Nanomateriály	38
1.4.1 Nanoplniva.....	39
1.4.1.1 Dělení nanoplniv	39
1.4.1.2 Jíly – jílové nanoplniva.....	40
1.4.2 Polymerní nanokompozity obsahující jílové nanoplniva.....	45
1.4.3 Nanokrystalické materiály	47
1.4.4 Ostatní nanokompozitní materiály.....	47
2 CÍLE PRÁCE	49
3 PRAKTICKÁ ČÁST	50
3.1 Použité mikroskopy pro polymer / MMT nanokompozity	50
3.1.1 TEM	50
3.1.1.1 Mikroskopy značky JEOL	50
3.1.1.2 Mikroskopy značky HITACHI	53
3.1.1.3 Mikroskopy značky PHILIPS.....	54
3.1.1.4 Mikroskopy značky ZEISS	56
3.1.1.5 Mikroskopy značky FEI.....	57

3.1.1.6	Mikroskopy značky OMEGA.....	58
3.1.2	SEM	58
3.1.2.1	Mikroskopy značky JEOL	58
3.1.2.2	Mikroskopy značky HITACHI	59
3.1.2.3	Mikroskopy značky PHILIPS	60
3.1.2.4	Mikroskopy značky LEICA	61
3.1.2.5	Mikroskop značky LEO.....	61
3.1.2.6	Mikroskop značky SM.....	62
3.1.2.7	Mikroskop značky JOEL	62
3.1.3	AFM.....	62
3.1.3.1	Mikroskop značky Nanoscope III.....	62
3.2	Příprava vzorků	63
3.2.1	TEM	63
3.2.1.1	Ultratenké řezy nanokompozitů připravené pomocí ultramikrotomů.....	63
3.2.2	SEM	67
3.2.2.1	Příprava ultratenkých řezů	67
3.2.2.2	Úprava ultratenkých řezů.....	67
3.2.3	AFM.....	68
3.3	Metody hodnocení rozptýlení nanopliva v polymerní matrici	69
3.3.1	Vizuální analýza pozorování a hodnocení vzorků.....	69
3.3.1.1	TEM	69
3.3.1.2	SEM	73
3.3.1.3	AFM.....	75
3.3.2	Matematická analýza pozorování vzorků	76
ZÁVĚR		78
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		80
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		94
SEZNAM OBRÁZKŮ		97

ÚVOD

Ještě v polovině minulého století nebylo zřejmé, že bychom někdy byli schopni ovládat hmotu na atomární či molekulární úrovni. Převládala především Schrödingerova představa, že atomy nelze přesně v prostoru lokalizovat, protože „atomy nelze pokládat za individuality, které lze identifikovat. [1]

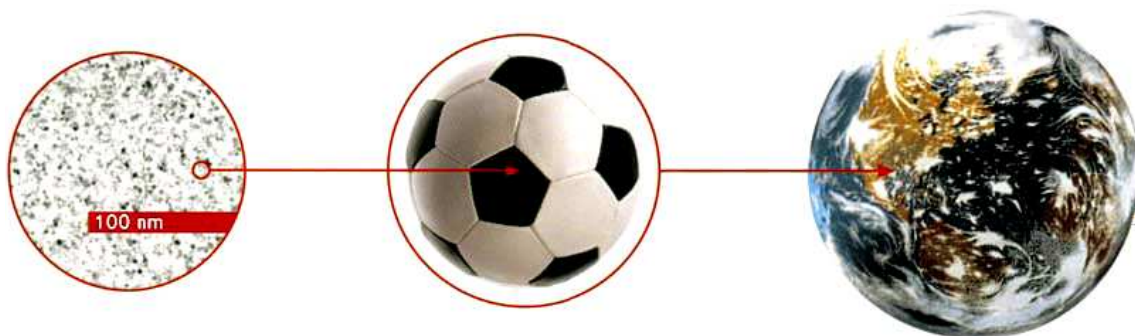
O něco později Heisenberg doplnil, že atomy „jsou forma potenciality či možnosti, spíše než jedna z věcí nebo skutečností“. Ve světle těchto prohlášení byla většina vědců přesvědčena o praktické nemožnosti využívat atomy záměrně jako stavební jednotky použitelných zařízení. [2]

Koncem padesátých let 20. století se však našli jednotlivci, kteří předpověděli možnost konstrukce zařízení o molekulárních rozměrech, tak jak to od pradávna dělá příroda. Pravděpodobně prvním byl Von Hippel, elektroinženýr z Massachusetts Institute of Technology (MIT), který zavedl pojem „molekulární inženýrství“ a poté fyzik R. Feynman, nositel Nobelovy ceny za fyziku, který v roce 1959 svojí památnou přednáškou „Tam dole je spousta místa“ („There's plenty of room at the bottom“), [1], [2], [3] přednesenou na výročním zasedání American Physical Society v Pasadeně, Californii, upozornil na možnost manipulace s objekty o nepatrných rozměrech.

Uplynulo přibližně dvacet let, kdy na uvedené průkopníky navázal K. E. Drexler, který uveřejnil článek o molekulárním inženýrství a upozornil na možnost použít jako základní stavební kameny proteiny. K. E. Drexler svoje představy rozvinul ve svých dalších pracích, přičemž upozornil na pozitivní i negativní stránky molekulární nanotechnologie, jak nazval technologie vytváření komplexních struktur na molekulární úrovni. [2], [4]

Jelikož molekuly mají rozměry řádově v nanometrech, vžil se postupně pro molekulární inženýrství či molekulární technologie termín nanotechnologie, který jako první použil v roce 1974 Taniguchi ve zcela jiné technické oblasti, když popisoval výrobní způsoby a měřicí techniku, při kterých je možné dosáhnout přesnost výroby součástí v nanometrech [5].

Svět v rozměru nanometrů je velmi malý. Jak je zřejmé z (Obr. 1), je poměr velikosti fotbalového míče ke struktuře o rozměru 100 nm přibližně stejný jako poměr velikosti zeměkoule k rozměru kopacího míče. [6]



Obr. 1. Srovnání světa v rozměrech nanometrů

1 TEORETICKÁ ČÁST

NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie je rozvíjející se obor výzkumu a vývoje zaměřený na řízení struktury materiálů v nanorozměrech (0,1 – 100 nm, alespoň v jednom rozměru). Abychom pochopili svět nanotechnologie musíme si nejprve vysvětlit, co znamená pojem nano.... Vědečtí pracovníci a technici si představují jednotkovou předponu jako 10^{-9} násobek základní fyzické jednotky, tj. 1 nanometr = 1 miliontina milimetru; ke srovnání rozměru atomu, jehož rozměr je přibližně mezi 0,1 – 0,2 nanometru. [7], [8]

Nanotechnologie je také rovněž skupina rozvíjejících se technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemická technologie aj.). V současné době sestává nanotechnologie ze čtyř hlavních oblastí: nanoelektroniky, nanomateriálů, molekulární nanotechnologie a mikroskopů pracujících s rozlišitelností v nanometrech. Je také založena na možnostech vytvářet a využívat materiály, zařízení a systémy ovládaním hmoty v nanometrických rozměrech. [9]

Obor nanotechnologie už není zcela nová disciplína, protože na nanometrické úrovni jsou založeny všechny probíhající děje v přírodě. [10] Dále je také označována za oblast vědy, jejímž cílem je cílené a přesné ovládnutí jednotlivých atomů a molekul tak, aby vznikl nějaký objekt, například integrovaný obvod, čip, tisíckrát menší než obvody, které jsou doposud vyráběny běžnou technologií.

Možná se to zdá příliš fantasticky, ale už v roce 1959 napsal nositel Nobelovy ceny americký fyzik Richard P. Feynman, který nastínil vizi nanotechnologie, svůj slavný článek s názvem „*Tam dole je spousta místa*“ („*There's plenty of room at the bottom*“). V této publikaci prohlásil, že: „*Nevidí ve fyzikálních zákonech nějakou překážku při manipulaci s jednotlivými atomy*“. A dále hovoří také o možnostech umístování atomů tam, kam si chemik bude v budoucnosti přát.[3], [7], [8]

Od roku 1959 se nanotechnologie rozvíjela celkem svižně. Nanotechnologie, jako „skoro“ každý vědní obor je založený na známých vědních disciplínách, jako je fyzika, chemie a biologie. Ale také v poslední řadě na aplikovaných vědách, jako je inženýrství a mechanika.

V současnosti se celosvětově věnují obrovské finanční prostředky, které se využívají na výzkum nanotechnologií a nanomateriálů. V poslední době jsou stále více zaznamenávány úspěšné aplikace v elektronice, lékařství, kosmetice, automobilovém a chemickém průmyslu. Předpokládá se, že v příštích 20 – 30 letech nanotechnologie a nanomateriály se objeví v dalších odvětvích a tím významně ovlivní všechna odvětví lidské činnosti. [11]

1.1 Mikroskopy pracující s rozlišitelností v nanometrech

Historie mikroskopů se začíná psát od 17. století, kdežto historie elektronových mikroskopů je poměrně mladá. Novou část dějin mikroskopie otvírá německý vědec Ernst Ruska (1906 – 1988), vynálezce elektronového mikroskopu, přesněji řečeno transmisního elektronového mikroskopu (TEM). Toto zařízení umožňuje zvětšení výrazně překračující možnosti optického mikroskopu, který je limitován délkou světelného paprsku (400 – 600 nm). [12]

První jednoduchý transmisní elektronový mikroskop sestrojil Ernst Ruska již v roce 1931. Při sestrojování vycházel z teoretických poznatků a experimentů svých krajanů Ernsta Abbeho. Především však vycházel z teorie francouzského teoretického fyzika Louise de Broglie, který v polovině 20. let minulého století formuloval základy vlnové mechaniky.

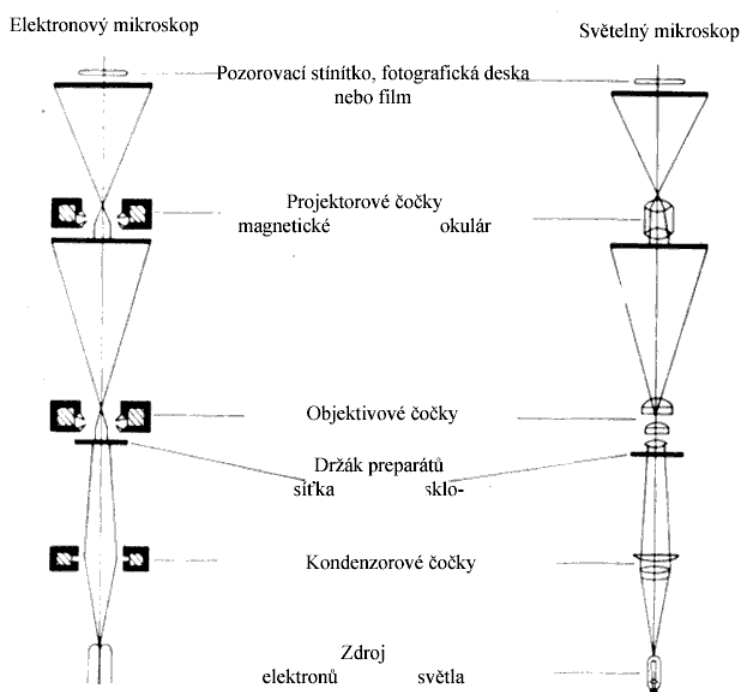
Od roku 1928 se Ruskův zájem zaměřil na jevy magnetického pole ovlivňovaného silným elektrickým proudem, tyto jevy studoval společně s profesorem Maxem Knollem. [13] Na základě těchto studií se mu podařilo vyvinout magnetické čočky, které byly prvním krokem ke sestrojení konstrukce transmisního elektronového mikroskopu.

Tento mikroskop, umožňující do této doby nevídané zvětšení, začal jako první ve své vědecké práci uplatňovat Dr. Helmut Ruska, vynálezcův bratr. Na konci 30. let vznikl poblíž Berlína Ústav elektronové optiky, kde spatřily světlo světa i první transmisní elektronové mikroskopy. [13] V první polovině 50. let Ernst Ruska a jeho spolupracovníci zkonstruovali vylepšený elektronový mikroskop *Elmiskop 1*. výrobcem tohoto mikroskopu se stala společnost Siemens. Elmiskop 1 se stal průkopníkem v objevování „neviditelného světa“ a tím se stal plně využívaný vědeckými pracovišti. [14]

Mikroskopií, které nám slouží k pozorování povrchů vzorků, rozdělujeme na dva typy:

- *Elektronová mikroskopie – elektronové mikroskopy*
- *Optická (světelná) mikroskopie – optické mikroskopy*

Schématický rozdíl mezi elektronovou, jako příklad transmisní elektronový mikroskop a optickou mikroskopií, jako příklad světelný mikroskop (Obr. 2) [16]



Obr. 2. Schéma elektronového a optického mikroskopu

1.1.1 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je nejvíce rozšířenou metodou pro charakteristiku struktur látek. Elektronové mikroskopy jsou schopné rozlišovat detaily až v desetinách nanometrů (platí zejména pro TEM). [15]

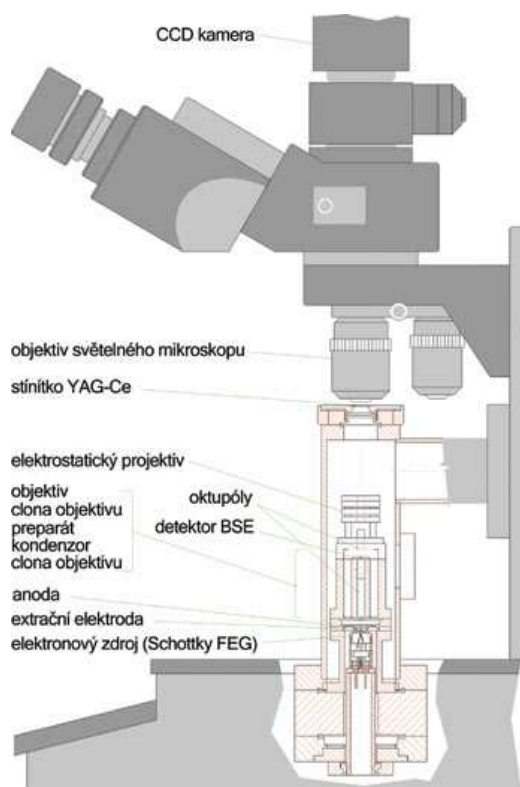
Taková mikroskopie se uplatňuje v mnoha vědních i průmyslových oborech, což je např. mikroelektronika, strojírenství, metalografie, biologie, plastikářský a gumárenský průmysl, apod..

Elektronovou mikroskopií tvoří řada jednotlivých mikroskopických metod, mezi nejvýznamnější patří:

- ◆ Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)
- ◆ Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM)
- ◆ Kombinace skenování a transmisní elektronová mikroskopie (STEM)

1.1.1.1 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronový mikroskop můžeme popsat jako složité technické zařízení, které umožňuje pozorování vzorků od tloušťky několik desetin nanometrů až do tloušťky 200 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností až 0,15 nm (Obr. 3).



Obr. 3. Řez transmisním elektronovým mikroskopem (TEM)

Vzhledem k příbuznosti paprskových diagramů lze TEM považovat za analogii světelného mikroskopu v procházejícím světle. Oba zmíněné přístroje, jak transmisní

elektronový mikroskop tak světelný mikroskop mají společných řadu součástí – zdroje světla nebo elektronů, čočky skleněné nebo elektromagnetické a v obou se vzorek umísťuje na mechanický stolek.

TEM je založena na prozařování vzorku ultratenkým řezem. Pak viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prochází daným vzorkem. Některé elektrony však nemusí rovnou projít vzorkem, ale mohou difraktovat. Proto z důvodů, aby se zabránilo difrakci se vzorky pro TEM připravují ve formě ultratenkých řezů. [16]

Abychom mohli připravit ultratenké řezy z menších nepravidelných objektů, musíme je často přizpůsobit pro řezání. A to tím, že se zalijí do pryskyřice o vhodných vlastnostech. Ultratenké řezy (tlusté kolem 50 nm) zahrnují plochu kolem 0,01 mm² až 0,02 mm² (přibližně obdélníkový řez o stranách kolem 0,1 mm a 0,1 až 0,2 mm). Ve srovnání s tloušťkou běžného kancelářského papíru (0,1 mm), a že 0,1mm je zároveň mez rozlišení neozbrojeného oka. Z čehož vyplývá, že veškerá manipulace s daným preparátem není jednoduchá. A zároveň pokud nepřipravíme relativně vyhovující vzorek (preparát), tak elektrony nebudou vzorkem zcela pohlceny. Příprava ultratenkých řezů pro elektronovou mikroskopii je samostatnou a poměrně obtížnou problematikou. Příprava ultratenkých řezů se může provádět jak chemickou cestou, tak se může provádět pomocí fyzikálních metod.

Pro přípravu chemickou cestou vzorky pro TEM nesmí obsahovat vodu, protože v mikroskopu jsou vystaveny vysokému vakuu a z mokrých preparátů by se voda bouřlivě uvolňovala. Tento problém by vedl jednak k jejich degradaci, ale zároveň by ztěžoval práci urychleným elektronům. Tyto elektrony by se při sražení s molekulami vody brzdily. Proto je vhodné aby se materiál, který obsahuje vysoké procento vody, před pozorováním v mikroskopu dostatečně upravil (např. vysušením). [18]

Další důležitou podmínkou, která vyplývá z nízké penetrační schopnosti elektronů je tloušťka preparátu. Tloušťka preparátu nesmí překročit 100 nm. Silnějšími vrstvami preparátu elektrony neprojdou. A pokud projdou je obraz zatížený značnou chromatickou vadou a nemůžeme ho dostatečně zaostřit.

Vzorky pro TEM se připravují ve formě ultratenkých řezů pomocí ultramikrotomů, na optimální tloušťku 60 – 70 nm. Dalšími kroky přípravy vzorků je krájení zalitých preparátů na řezy o požadované tloušťce, které jsou označovány jako ultratenké řezy.

Obecně platí, že čím tenčí jsou ultratenké řezy, tím lepší je rozlišení struktur v obraze, ale se slabším kontrastem.

Při přípravě vycházíme ze čtyř hlavních podmínek, které ovlivňují celou přípravu ultratenkých řezů.

Jsou to zejména :

- kvalitně zpolymerovaný bloček se vzorkem
- dobrý nůž – většinou se používá diamantový nůž o určité teplotě (teplota se použije podle typu zvoleného materiálu)
- ultramikrotom (přístroj pro přípravu ultratenkých řezů)
- síťka pro manipulaci s ultratenkými řezy

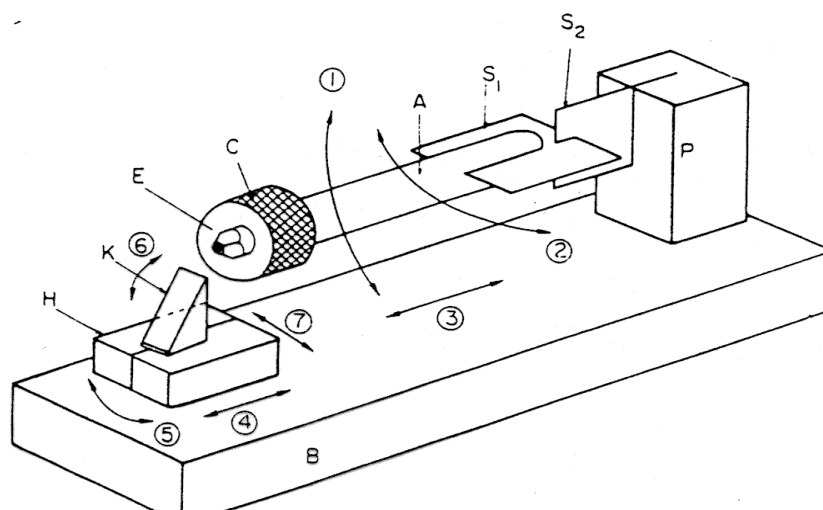
Ultramikrotomy

Jsou velmi spolehlivá zařízení, která se jen ojediněle podílejí na problémech při přípravě ultratenkých řezů. V dnešní době se používají dva typy ultramikrotomů:

Takové, které k posuvu bločku k hraně nože využívají tepelné dilatace měděné tyče. Druhý typ tvoří ultramikrotomy s mechanickým posunem.

Předností termodilatačního ultramikrotomu je schopnost krájet i velmi tvrdé materiály, a mechanický ultramikrotom je naopak velmi stabilní v tloušťce ultratenkých řezů. Výhody obou typů ultramikrotomů výrobci spojili do kombinovaných typů. [17]

Ze schéma ultramikrotomu (Obr. 4) vyplývá, že v jeho pohyblivém vahadlu je umístěn bloček, který je přibližován k řezné hraně nože, upevněného ve stolku proti němu.



Obr. 4. Obecné schéma ultramikrotomu

Čísly jsou označeny pohyby částí a jejich směr

E – bloček	p – podpěra ramena
C – držák objektu	B – základní deska
A – rameno	K – nůž
S ₁ , S ₂ – pružinový závěs	H – křížový stolek

Obecně existují dvě cesty přípravy vzorků pro TEM:

- Metoda přímá
- Metoda nepřímá

Metoda přímá

Do mikroskopu vkládáme celý studovaný objekt, který je zbavený vody. Jedná se buď o rozměrově nepatrné objekty, které můžeme v mikroskopu pozorovat celé, nebo pak z větších vzorků musíme připravit řezy o tloušťce cca do 100 nm. To proto aby jimi mohly projít urychlené primární elektrony.

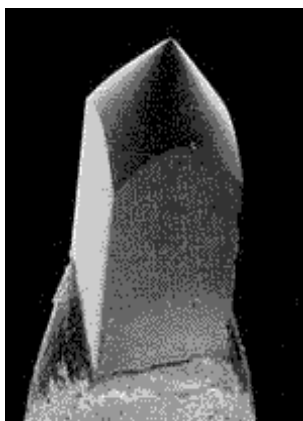
Metoda nepřímá

V mikroskopu pozorujeme repliku studovaného objektu, ne samotný objekt.

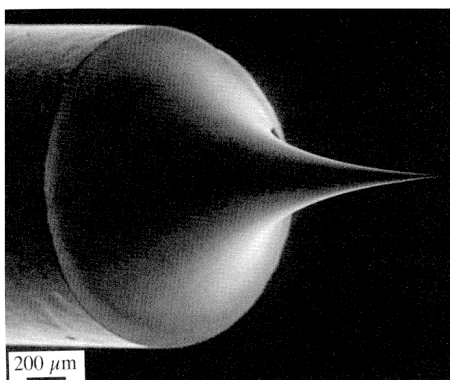
Vysílacím zdrojem proudu elektronu je kovová katoda. Tato katoda se rozžhává a vysílá elektrony, které jsou urychlovány elektrickým polem o napětí 50 až 200 kV. [18]

K vynikajícím termoemisionním zdrojům elektronů řadíme katody z LaB_6 hrot z boritu lanthanu (Obr. 5), které však vyžadují mnohem lepší vakuum v prostoru elektronové trysky. [19], [20]

Další druhy katod používaných pro TEM jsou autoemisionní katody a termoemisionní wolframové katody. Rozdíl mezi nimi je jen v použitelném jasu. U autoemisionní katody je jas o několik řádů větší než u termoemisionní wolframové katody (Obr. 6).



Obr. 5. Katoda z LaB_6



Obr. 6. Termoemisionní wolframová katoda

Elektrony následně procházejí přes elektronovou čočku, kterou tvoří elektrické pole kondenzátoru (tento kondenzátor je určen přímo pro TEM), nebo také může být tvořena

magnetickým polem cívkou. Přes tyto možné druhy čoček jsou pak elektrony soustředovány na pozorovaný vzorek.

Následně proud elektronů prochází další elektronovou čočkou (objektivem) a vytváří se první elektronový obraz. Část tohoto získaného obrazu se další elektronovou čočkou (projektivem) znovu zvětší a výsledný obraz se buď promítne na stínítko, nebo se zachytí na fotografické desce (popřípadě filmu či jiném datovém nosiči).

Také zde je velice důležité, aby součásti elektronového mikroskopu byly uloženy ve vzduchotěsné válcové nádobě, ze které je vyčerpán vzduch. Tím se docílí toho, že proud elektronů není zeslabován srážkami s molekulami vzduchu.

Vakuový systém by měl teoreticky zabezpečit střední volnou dráhu elektronu alespoň v délce 3 m (Obr. 7). Tyto zmíněné systémy však u klasického světelného mikroskopu nejsou zapotřebí. [21]



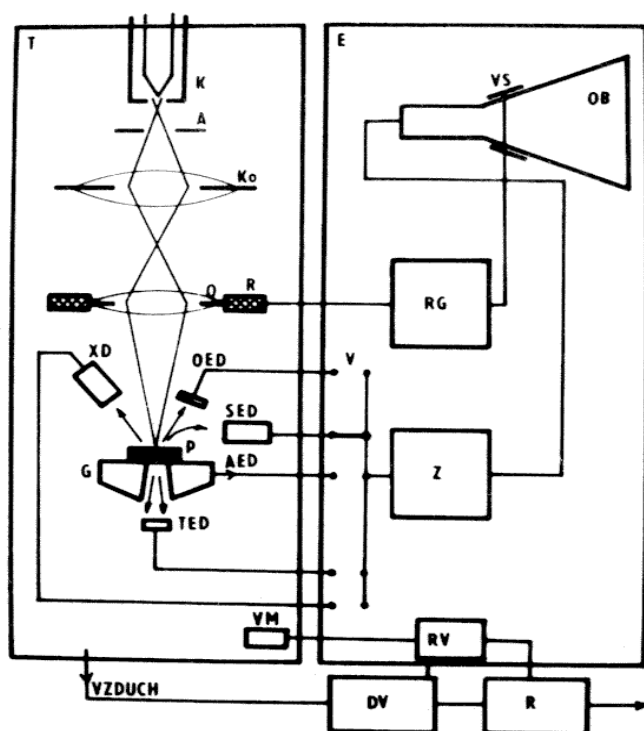
Obr. 7. Transmisní elektronový mikroskop (pracoviště)

1.1.1.2 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

U skenovací elektronová mikroskopie, která se někdy označuje jako rastrovací, se neustále vylepšuje a tím umožňuje lidskému oku nahlédnout na povrch hmoty v rozměru nanometru. SEM je soubor experimentálních metod určených ke stanovování struktury povrchu se subatomárním rozlišením ve směru kolmém k povrchu. Může se využít pro zobrazování vzorků o větší tloušťce.

Zařízení SEM je schopné mapovat povrch ve vzdálenosti kolem 100 nm. S tímto elektronovým mikroskopem však nemůžeme dosáhnout úplného atomárního rozlišení z důvodu větší nestability vzdálenosti hrotu od povrchu.

U Skenovací elektronové mikroskopii je velký rozsah zvětšení, avšak při malých zvětšeních nese obraz informaci pouze o místě těsně pod hrotem (u jiných technik se při menším zvětšení zvětší plocha, ze které se informace snímá). [21]



K - katody, A - anoda, Ko - kondenzor,
 O - objektiv, R - skanovací cívký, P - preparát
 G - goniometrický stolek, TED - detektor
 transmitovaných elektronů, AED - detektor
 absorbovaných elektronů, SED - detektor
 sekundárních elektronů, OED - detektor
 održených elektronů, XD - detektor rtg.
 záření, VM - vakuová měrka, VS - vychylovací
 systém obrazovky, OB - obrazovka, RG -
 rastrovací generátor, V - přepínač, Z - zesilovač,
 RV - regulátor vakua, DV - difúzní vývěva,
 R - rotační vývěva

Obr. 8. Zjednodušené blokové schéma SEM



Obr. 9. Výzkumné pracoviště SEM

Schematické nákresy SEM a jeho uspořádání je vidět na (Obr. 8, Obr. 9). Zde jsou zakresleny jeho hlavní funkční části. SEM se skládají z těchto mechanických částí – stolku k upevnění vzorku, polohovacího zařízení, umožňujícího pohyb ve třech rozměrech, ze sondy (hrotu, nosníku) a z elektrické části – napájení, zpětné vazby, sběru signálu a ovládání pohybu. [22], [23], [24]

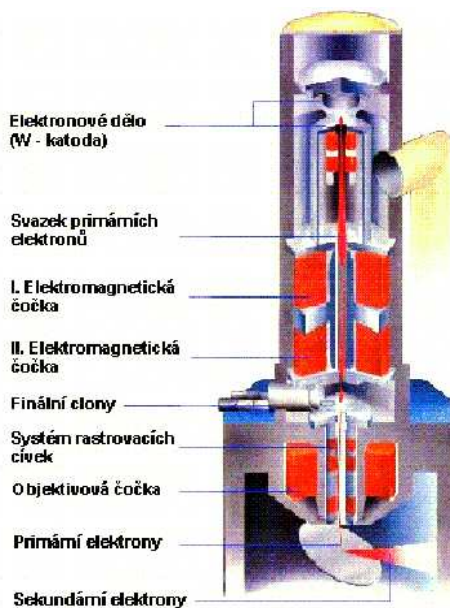
Mezi velice důležité vnější části mikroskopu patří vybavení k tlumení mechanických vibrací. Mikroskop může být dále vybaven dalším pomocným vybavením (např. vakuová komora, kryostat apod.).

Pro funkci SEM má největší význam polohovací zařízení. Toto zařízení musí zajistit přesné polohování hrotů a stabilitu polohy.

Rozlišení SEM se až na atomární zobrazí v přímém prostoru. Pomocí této mikroskopické metody můžeme zobrazit trojrozměrný obraz v reálném čase.

Používá se především na zobrazování biologických vzorků *in vivo* a *in vitro*, kde ji teoreticky můžeme použít v různých prostředích.

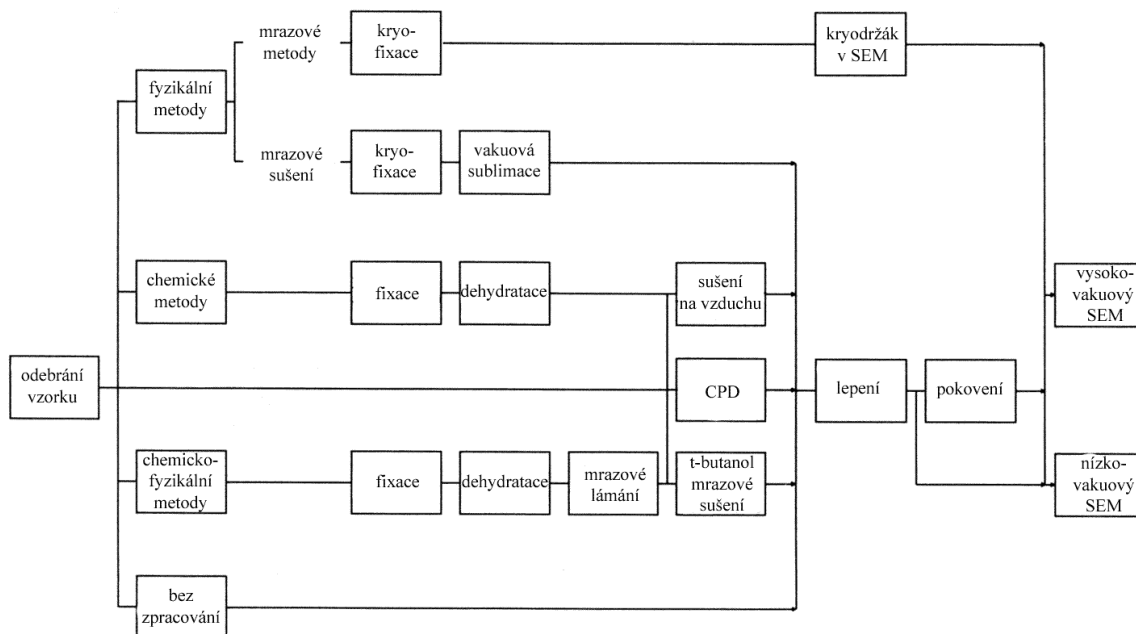
U SEM není zapotřebí žádného externího zdroje částic (jako třeba elektronů v elektronové mikroskopii či světla ve světelné mikroskopii). Řez skenovacím mikroskopem je znázorněn v následujícím obrázku (Obr. 10) [23]



Obr. 10. Schéma skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu

Příprava vzorků

Při přípravě vzorků není třeba žádných speciálních úprav (někdy je ale potřeba vodivého pokrytí či fixace). V následujícím schématu jsou uvedeny nejběžnější metody přípravy vzorků pro skenování elektronovou mikroskopií (Obr. 11). [25]



Obr. 11. Přehled metod použitelných pro přípravu preparátů pro SEM

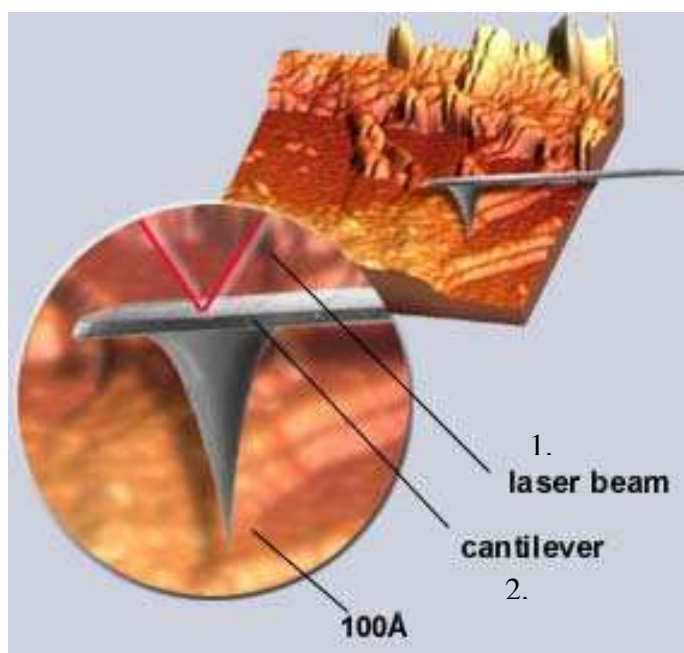
Využití SEM

Skenovací elektronová mikroskopie má také velké využití zvláště v mikroelektronice (především při studiu a konstrukci polovodičů), ale hlavním cílem SEM bylo připravit dobrý základ pro rozvoj nanotechnologie.

1.1.2 Speciální mikroskopie

1.1.2.1 Mikroskopie meziatomárních sil – Atomic force microscopy

Metoda této mikroskopie je založená na měření atomárních sil na povrchu a tím k trojrozměrnému zobrazování povrchu vzorku. Topologický obraz vzorku se vytváří systematickým pohybováním tenkého hrotu držného na nosníku (cantilever) napříč povrchem v plynném nebo kapalném prostředí (Obr. 12).



Obr. 12. Hrot AFM snímající povrch vzorku v trojrozměrném prostoru

1. Laserový paprsek a 2. Nosník držící tenký hrot

Cantilever je pružné raménko, na jehož konci je ostrý hrot (Obr. 14, Obr. 15). Tento hrot může být vyrobený z různých materiálů. Typickým a nejpoužívanějším materiálem je

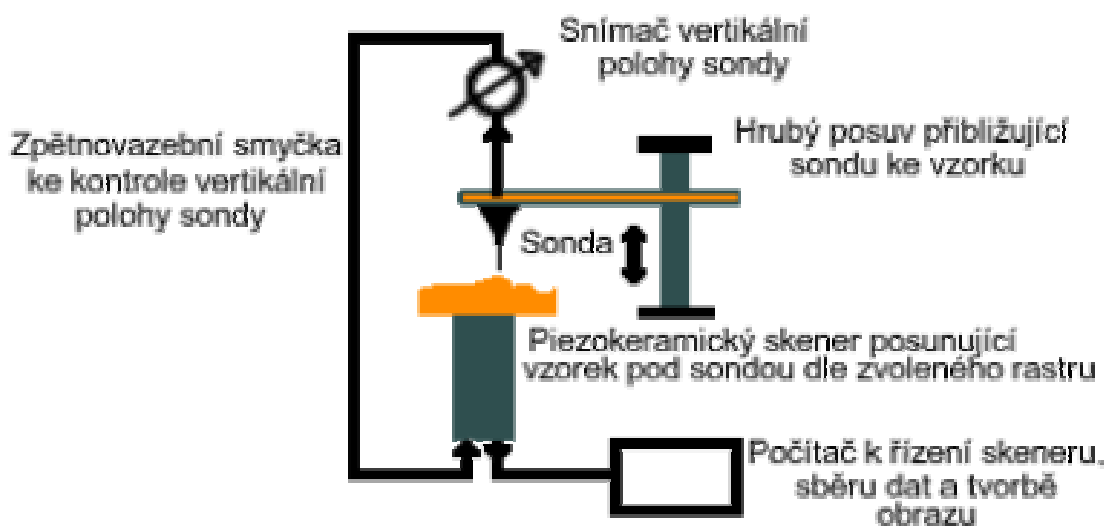
křemík. Dalším podobným typem hrotu může být magnetická částice či molekula, která je připevněna na křemíkovém podkladu. [26], [27], [28]

Nicméně se také dají použít i uhlíkové nanotrubicice (Obr. 16). Nonotrubicice jsou materiály, které jsou schopné poškrábat i diamant tím, že výzkumníci směs fullerenu (C_{60} – uhlíková molekula ve tvaru kopacího míče) a nanotrubicek dali pod tlak 200 atmosfér a zahřáli kolem 2300°C . Vzniklý materiál je o 0,3 % hustší než samotný diamant a tím také tvrdší. [26], [29]

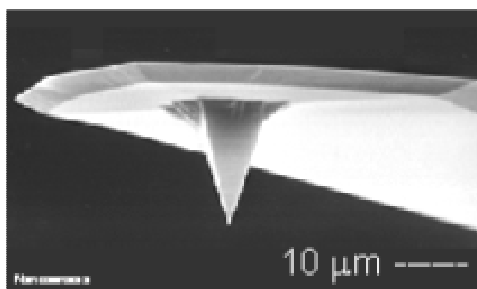
Tvrdotu materiálu nevzniká tím, že by atomy měly silné vazby přímo mezi sebou, ale tím, že jsou fullereny a nanotrubicke mezi sebou důkladně propleteny.

Využití kde bychom mohli použít tyto nanotrubicke je mnoho. Nasadě je zejména obrábění běžných diamantů nebo také obrábění jiných těžko obrobitelných materiálů. To lze jen díky tomu, že nový supertvrdý materiál je teplotně velmi stabilní. [30], [31]

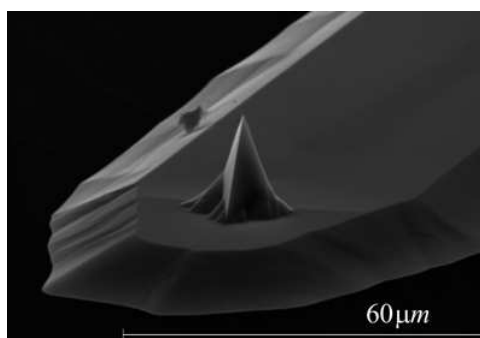
Rozvoj nanověd nastartoval už objev STM mikroskopu (Scanning Tunnelling Microscope – Řádkovací tunelový mikroskop). Tento mikroskop byl objeven poprvé v průmyslové firmě IBM v roce 1988 v Zürichu. AFM patří do podskupiny STM. Schéma této mikroskopické metody (STM) je znázorněno na (Obr. 13). [32]



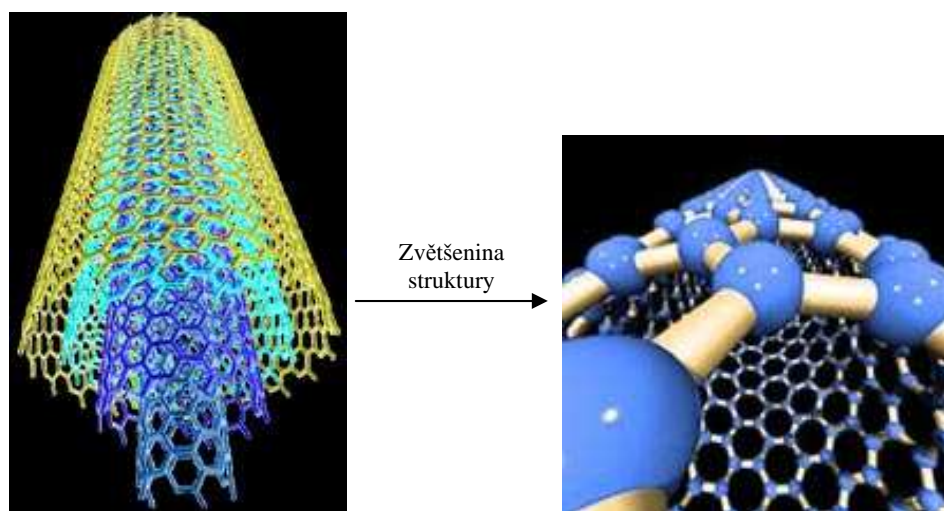
Obr. 13. Schematický náčrt uspořádání STM



Obr. 14. Hrot a část raménka AFM



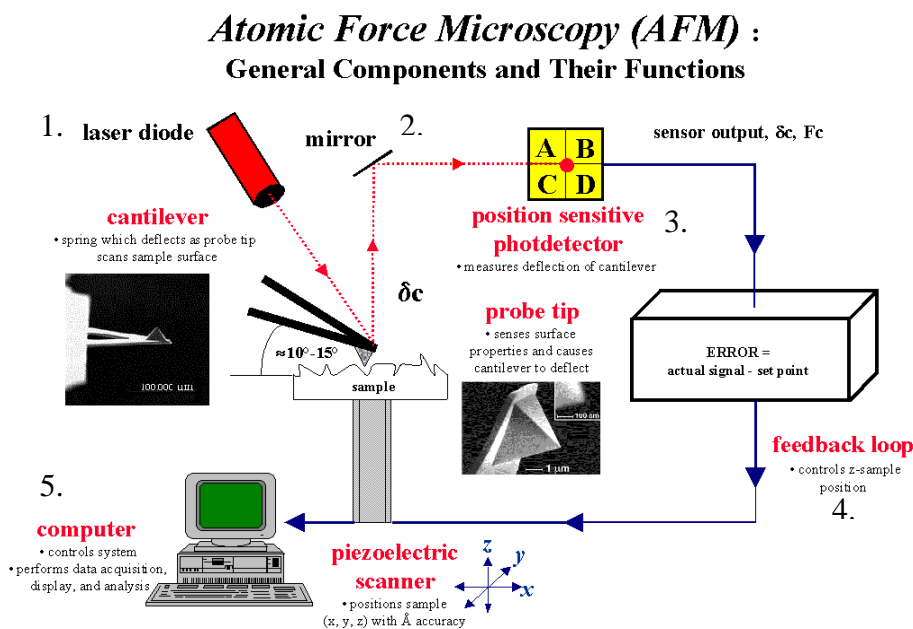
Obr. 15. Hrot a část raménka AFM



Obr. 16. Ukázka struktury nanotrubic

Při extenzi piezokrystalu vzniká napětí, které způsobuje pohyb hrotu po povrchu. V okamžiku, když hrot kopíruje povrch, van der Waalsovy (elektrostatické, nebo magnetické) síly mezi atomy hrotu a povrhu vzorku zapříčiní, že se nosník ohne. (Obr. 17)

K detekci ohybu nosníku slouží zařízení, které se skládá ze zdroje laserového paprsku a laserového detektoru (Obr. 17). [33]



Obr. 17. Atomic Force Microscopy (mikroskopie meziatomárních sil)

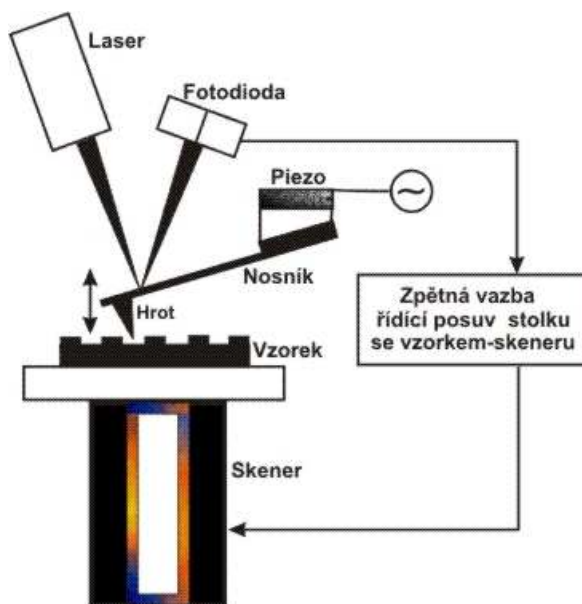
Hlavní součásti a jeho funkce

1. Laserová dioda
2. Zrcadlo
3. Pozičně citlivý fotodetektor
4. Odezvová smyčka
5. Záznamový počítač

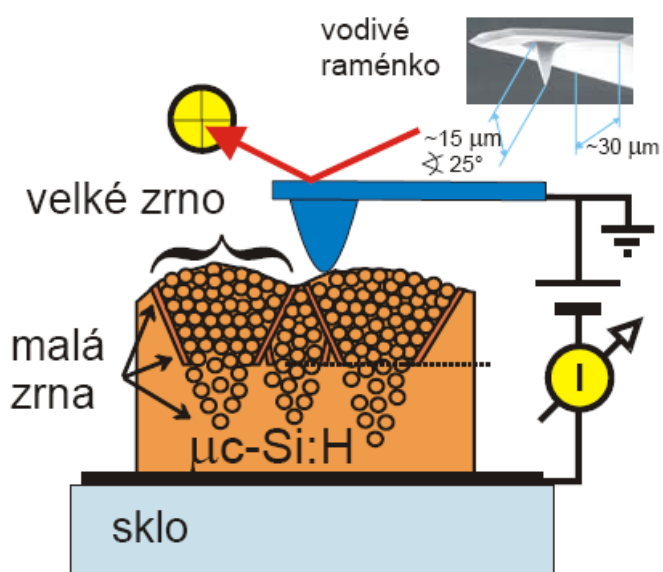
Laserové paprsky se odrážejí od nosníku a dopadají na detektor. Detektor u AFM obsahuje dvě senzitivní diody. Tyto diody musí být před každým měřením seřizeny tak, aby se na ně energie laserového paprsku rovnoměrně rozložila (Obr. 18). [31]

Ohybem nosníku se laserový paprsek posune a energie dopadajícího paprsku se nerovnoměrně rozloží mezi dvojici senzitivních diod. Z poměru dílčích energií lze následně určit ohyb nosníku a tím se následně sestaví obraz povrchu. Systém měření ohybu

nosníku je natolik citlivý, že umožňuje měřit posuny hrotu v řádu nanometrů (Obr. 19). [34]

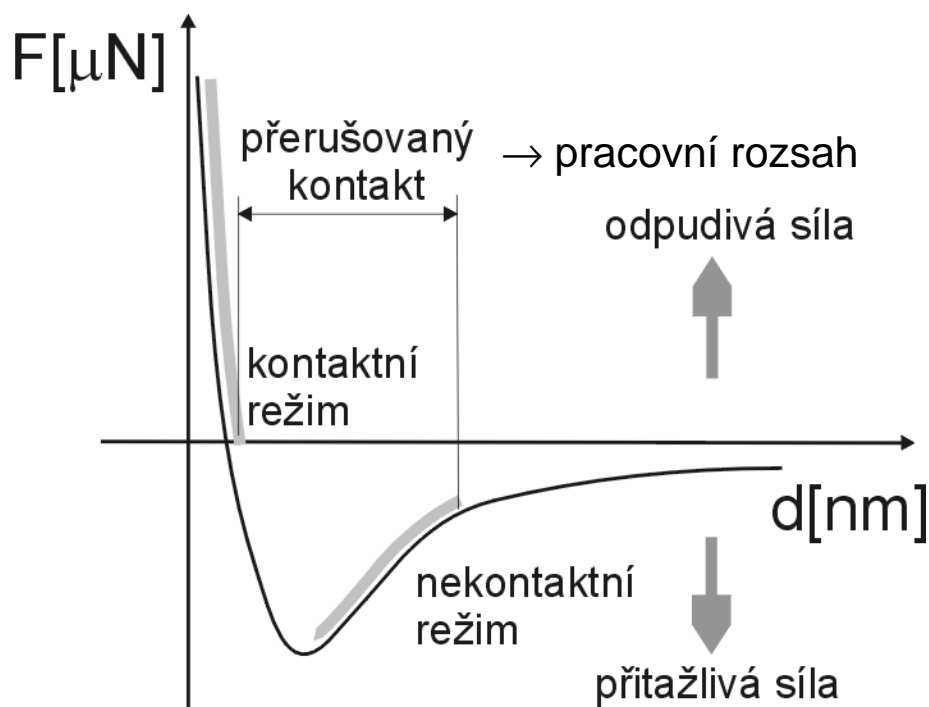


Obr. 18. Schematický náčrt uspořádání AFM



Obr. 19. Princip ohybu u AFM

Van der Waalsovy síly závisí na vzdálenosti atomů, mezi kterými působí. Pokud se hrot k povrchu vzorku přiblíží na vzdálenost, která je větší než rovnovážná vzdálenost, atomy se pak odpuzují. Ale pokud se naopak oddálí, začnou se atomy přitahovat (Obr. 20). [31]



Obr. 20. Graf závislosti celkové síly na hrot

AFM rozdělujeme na tři typy režimů, podle toho zda AFM využívá odpudivých nebo přitažlivých meziatomárních sil.

- Kontaktní režim AFM
- Nekontaktní režim AFM
- Poklepový režim AFM

Konstantní režim AFM

Při kontaktní AFM se hrot dotýká vzorku. Odpudivé síly mezi hrotem a povrchem vzorku způsobí ohyb nosníku směrem od povrchu vzorku. Konstantní režim AFM je zejména vhodný pro tuhé vzorky ($d \approx 1 \text{ nm}$) o konstantní síle $F \approx 10^{-7} \text{ N}$.

Mapovat rozměry a topografii povrchu vzorku umožňuje snímání ohybu nosníku. Nevýhodou této metody je, že hrot může při dotyku daný vzorek poškodit. [31]

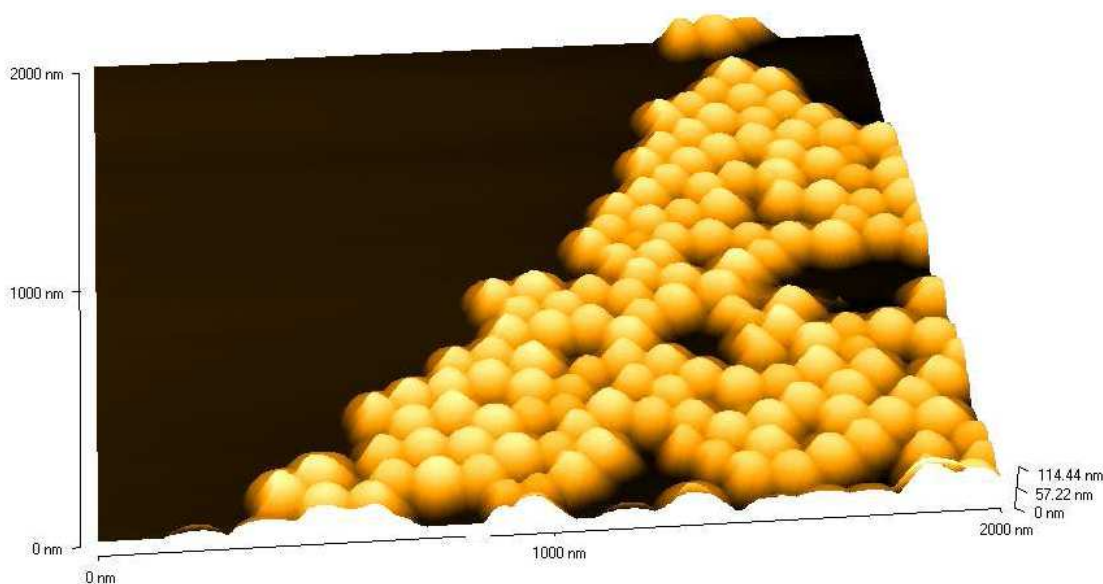
Nekontaktní režim AFM

Při nekontaktním AFM osciluje nosník s malou amplitudou okolo 5 – 10 nm od povrchu vzorku. Nosník se vlivem přitažlivých sil ohýbá směrem ke vzorku. Tento ohyb je opět snímán a vyhodnocován za vzniku trojrozměrného obrazu (Obr. 21). Tato metoda AFM měří menší přitažlivé síly a tím výchylky nosníku jsou také menší. Výsledek nekontaktního režimu AFM se tím může zdát méně přesný.

Nekontaktní AFM je zejména vhodná měkké, pružné (biologické) vzorky ($d \approx 100$ nm) o konstantní síle $F \approx 10^{-12}$ N. Raménko kmitá s frekvencí ≈ 200 kHz. [31]

Využití nekontaktního AFM

Nyní takový menší pohled do budoucnosti. S postupem času by mohl být hrot jen 500 nm dlouhý a 100 nm široký, což může být využito u dalších příbuzných technik. Jedním z nich je snaha pokrýt horní povrch nosníku různými materiály, které by byly specifické pro určité chemické látky.



Obr. 21. Ukázka nekontaktního režimu AFM měření latexových kalibračních částic

Pokleповý režim AFM

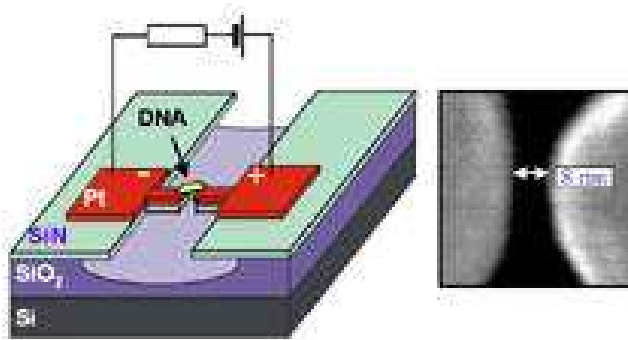
Pokleповý režim AFM se používá hlavně proto, aby se co nejvíce zabránilo riziku poškození vzorku. Pomocí této metody se daří minimalizovat poškozování vzorku.

Nosník zde vibruje, takže hrot se dotýká vzorku přerušovaně, čímž redukuje vedlejší síly a znečištění vzorku hrotem. Raménko kmitá s frekvencí $\approx 200 - 400$ kHz.

Pokleповý režim AFM je zejména vhodný pro měkké, pružné (biologické) vzorky ($d \approx 100$ nm) o konstantní síle $F \approx 10^{-12}$ N. [31]

Využití AFM

V budoucnu by nosník mohl být např. pokryt jedním řetězcem DNA. Navázáním komplementárního řetězce ze vzorku by se nosník ohnul. Ohnutí by mohlo být změřeno, jak už bylo uvedeno výše. Pak by tato metoda mohla sloužit k rychlé identifikaci DNA v soudním lékařství (Obr. 23). Ale prozatím je tato metoda stále ve výzkumu. V následujícím obrázku je zobrazeno pracoviště AFM v laboratoři. (Obr. 22) [8], [35]



Obr. 22. Testování a identifikace DNA



Obr. 23. Atomic force microscopy (AFM)

1.1.3 Optická (světelná) mikroskopie (LM)

Optická mikroskopie slouží k zvětšování mikroskopických objektů. Tyto mikroskopy jsou v základní formě složeny ze dvou spojek. Spojky mohou být dvojbypuklé, ploskovypuklé a dutovypuklé. Rozptylky mohou být dvojduté, ploskoduté a vypukloduté. Světelné mikroskopy mohou mít maximální zvětšení 1000 až 2000. Maximální rozlišovací schopnost je schopna dosáhnout cca 200 nm. [31] Při použití UV světla (zářiče) můžeme dosáhnout zlepšení rozlišovací schopnosti mikroskopů. Ovšem ve srovnání s elektronovými mikroskopy jsou mnohem horší, jak v rozlišovací schopnosti, tak i v poměrně malém zvětšení. v následujícím obrázku je znázorněn klasický laboratorní optický mikroskop (Obr. 24).[36], [37], [39]



Obr. 24. Optický (světelný) mikroskop

Speciální typy optických (světelných) mikroskopů:

1.1.3.1 Mikroskopie v ultrafialovém světle

Pro zlepšení rozlišovací schopnosti se používá UV záření (kratší vlnová délka). Nevýhodou těchto mikroskopů je především křemenná optika (optika z křemenného skla). Nemůžeme zde použít přímé pozorování a zároveň se nedají pozorovat živé objekty, jelikož UV záření je nebezpečné pro živý organismus, a proto je nutné zajistit bezpečnost

pozorování. V neposlední řadě je třeba zajistit dostatečnou propustnost optického systému pro UV záření. [38]

1.1.3.2 Fázově kontrastní mikroskopy

Některé objekty (zejména biologické) neabsorbují světlo, ale posouvají jeho fázi vlivem rozdílného indexu lomu (tzv. fázové objekty). V běžném mikroskopu nejsou však viditelné. Vhodnou konstrukcí lze fázový posun přeměnit na změnu amplitudy a tyto objekty zobrazit. [39]

1.1.3.3 Interferenční mikroskopy

Mají analogický účel jako fázově kontrastní. Jedinou věcí, kterou se liší je technika provedení tohoto mikroskopu (Obr. 25).

Mezi svazky koherentního elektromagnetického záření dochází v oblasti překrytí k interferenci. Interferenci si lze představit jako záněže intenzity mezi svazky vlnového charakteru. Záněže tvoří interferenční plochy střídavě s maximální a minimální intenzitou. [40]

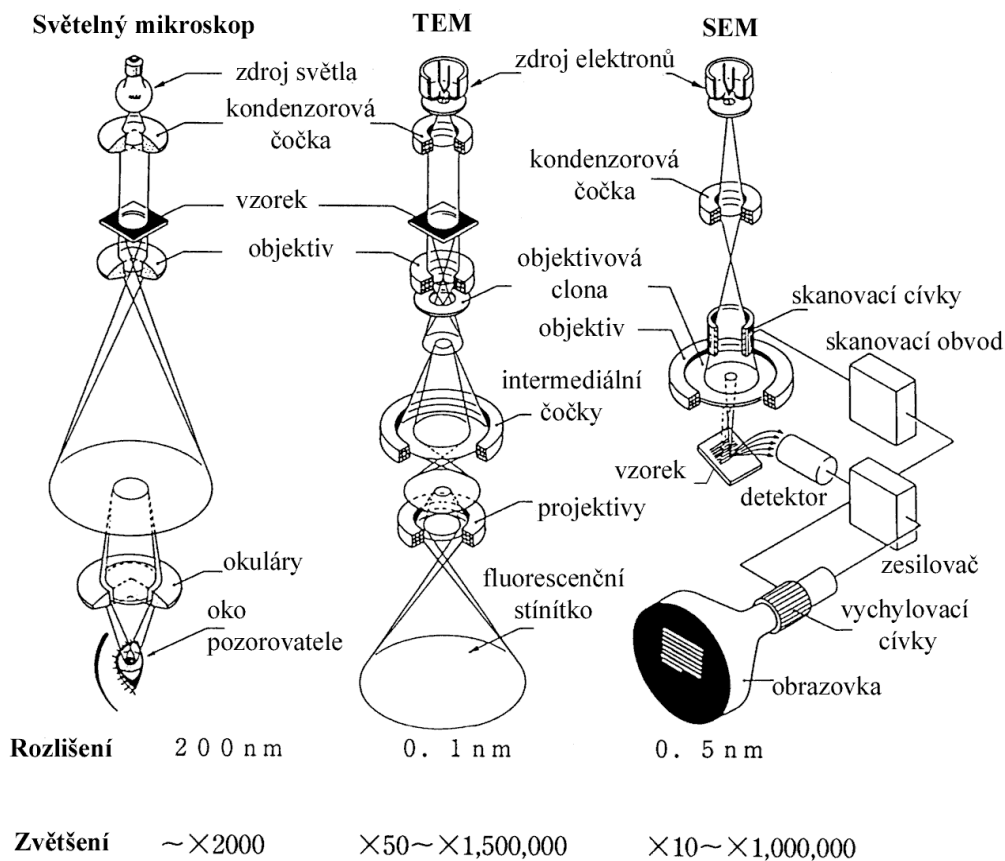


Obr. 25. Interferenční mikroskop – Epival

1.1.3.4 Inverzní mikroskopy

Shodují se s běžnými světelnými mikroskopy, ale umožňují pozorovat objekty „zespodu“. Jsou zejména vhodné pro buněčné kultury. [39]

Jako představu pro uzavření kapitoly o mikroskopech (jak světelných, tak elektronových) vkládám schématické srovnání těchto typů (Obr. 26.) [41]



Obr. 26. Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, transmisního a skanovacího elektronového mikroskopu

1.1.4 Výrobci mikroskopů

V této části je nastíněn přehled nejvýznamnějších výrobců (firem) mikroskopů, jak elektronových, tak světelných.

1.1.4.1 Elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Nejvýznamnějšími výrobci transmisních mikroskopů se staly firmy:

JEOL (EUROPE) a.s., ČR

FEI Company ČR,

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Mezi hlavní výrobce skenovacích mikroskopů patří tyto firmy.

TESCAN, s.r.o., ČR

Firma TESCAN, s.r.o. je česká firma vyrábějící vědecké přístroje a laboratorní zařízení. Nosnými výrobky této firmy jsou rastrovací elektronové mikroskopy, jejich moduly a příslušenství.

JEOL (EUROPE) a.s., ČR

Atomic force microscopy (AFM)

Nejznámějšími výrobci AFM jsou tyto firmy:

Pacific Nanotechnology

Nanosensors – NANOSENSORS™ – Switzerland

ScienTec (France)

1.1.4.2 Optická mikroskopie

Nejznámějšími výrobci světelných mikroskopů jsou firmy NIKON a OLYMPUS.

Firmu NIKON zastupuje v České republice firma Optoteam s.r.o..

Optoteam s.r.o. – ČR

Olympus C&S spol. s r.o. – ČR

Nabízí velkou škálu světelných mikroskopů. Odběratelem těchto mikroskopů může být jednak uživatel v domácnosti, nebo vědecký pracovník.

1.2 Nanoelektronika

Nanoelektronika zkoumá různé strategie využití elektronických vlastností nanostruktur v celé řadě aplikací budoucích informačních technologií.

Za diskutovatelnou hranici mezi mikroelektronikou a nanoelektronikou se považuje rozměr 300 nm. Opodstatněnou rozměrovou hranicí by však měla být až hodnota 2 – 2,5 nm jako maximální síla energetické bariéry, při které se uplatňuje přímé tunelování nosičů elektrického náboje (Obr. 27). [42]

Systémy -	Technologický předěl		Kvantově mechanický předěl
	MAKRO	MICRO	NANO
Velikost struktury	> 100 μm (> 10 μm)	>100 nm (> 4 nm)	< 2 nm
Energiové spectrum elektronů	SPOJITÉ		KVANTOVANÉ
Charakter fyzikálních jevů	STATISTICKÝ		DISKRÉTNÍ

Obr. 27. Definice makrosystému, mikrosystému a nanosystému z hlediska velikosti struktury, energiového spektra elektronů a charakteru fyzikálních jevů

Oblast nanoelektroniky se spojuje s využíváním nových kvantově – mechanických funkčních principů. Jestliže mikroelektronika je založená na pohybu nosičů elektrického náboje v elektrickém poli v polovodičových strukturách s nehomogenním rozložením koncentrace aktivních příměsí, pak nanoelektronika je založena na spínacích efektech na molekulární úrovni.

Zatímco v chemii a biologii se od počátku používá přístup, dnes označovaný jako „bottom – up“, tj. tvorba materiálu, to znamená „skládáním“ z molekul s nanometrickými rozměry (například v supramolekulární chemie).

V oblasti mikroelektroniky bylo pokroku dosahováno metodou „top – down“ tj. neustálým zmenšováním rozměrů součástek. Právě v roce 2004 však proniknutím pod hranici 100 nm vstoupila mikroelektronika do „nanosvěta“, kde se rozdíl mezi fyzikou a chemií stírají a společnou základnou se stávají kvantové jevy. [43]

Tím mikroelektronika vstoupila do éry nanoelektroniky a stává se tak úspěšným průmyslovým odvětvím s mnoha využitím, hlavně při řešení problémů ve třech směrech základního výzkumu:

- **Nalezení nových zdrojů fotonů**, kompatibilních s křemíkovou technologií, které by umožnily přenos informace fotony. Hlavním cílem bude prověřit existenci optického zisku a možnost sestrojení laseru na bázi Si nanokrystalů.
- **Využití spinu nosičů náboje** v polovodičových nanostrukturách pro uchování a přenos informace. Hlavním cílem bude příprava a výběr nejperspektivnějšího spintronického materiálu z hlediska pracovní teploty a doby spinové koherence, která přímo určuje jeho praktickou použitelnost.
- **Výzkum nanostruktur na bázi uhlíku**, zejména:
 - ✓ příprava nanodiamantových filmů, studium jejich unikátních, především vrchových elektronických vlastností a bio-aktivace povrchu s cílem navržení nových biosenzorů či polem řízených nano – transistorů,
 - ✓ příprava uhlíkových nanotrubelek a fullerenových lusků, studium jejich struktury, elektronických a fotochemických vlastností důležitých pro cílenou laserovou přípravu. Důležité pro transport aktivních sloučenin v medicíně je studium solubilizace fullerenu metodami supramolekulární chemie.

Tím se otevírají zcela nové možnosti využití unikátních kvantových jevů, ale také mohou vznikat i zásadní problémy, pro jejichž řešení je nezbytné mít základní výzkum v oblasti nanotechnologie. [44]

Charakteristickým rysem nanosvěta je mezioborovost, takže dnes např. i špičkové bioaplikace vyžadují propojení s nanoelektronikou. Právě proto bude nanoelektronika jedním z hlavních směrů evropského výzkumu.

1.3 Molekulární nanotechnologie

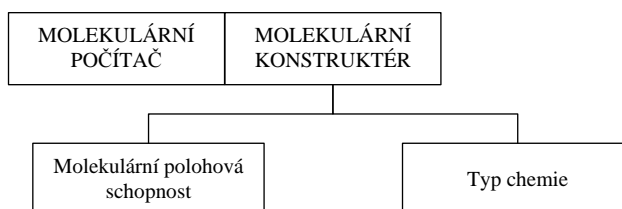
Název tohoto oboru pochází od měřítka, ve kterém se pracuje tj. nanometr $\approx 10^{-9}$. V současné době se pohybujeme v rozmezí stovek až tisíců nanometrů. Do 1 nm se přitom vejdu zhruba 3 – 4 atomy. Pro představu o stupni miniaturizace: virus je velký zhruba 100 nm, kdežto lidský vlas má průměr 200 mikrometrů. [45]

Základním stavebním prvkem molekulární nanotechnologie je atom. Různým uspořádáním atomů se mohou měnit vlastnosti výsledného produktu. Pokud přeskládáme atomy uhlíku v uhlí, můžeme vytvořit diamant. A také úpravou a přerovnáním atomů písku získáme zase křemíkovou destičku, která se používá jako základní polotovar pro výrobu polovodičových součástek. Postupem času si klademe otázku, nakolik bude křemík do budoucna v dalším vývoji důležitý. Zatím nám vše nasvědčuje tomu, že tím nejpodstatnějším prvkem bude uhlík. Na jehož bázi je tvořen i život na zemi. Diamant se osvědčuje nejen pro svou odolnost a pevnost, ale i proto, že uhlíku je v našem světě dostatek. Velkou roli by mohla molekulární nanotechnologie hrát i v medicíně. Nanomedicínu můžeme definovat jako sledování, opravování, stavbu a kontrolu nad člověkem na molekulové úrovni biologickým systémem, který je tvořen z nanosoučástek a nanosystémů. Pomoc při diagnostice, bioimplantáty, možné léčebné schopnosti nanorobotů, to jsou nejběžnější uplatnění v moderní medicíně. [46]

Např. lékařští nanoroboti o velikosti do 1000 nm by se injektovali do lidského těla (několik miliard nanorobotů řádově odpovídá 1 cm³).

Tam by mohli pomáhat imunitnímu systému, podílet se na procesech látkové výměny, provádět nějaké opravné úkony, případně se shlukovat do větších celku a vytvářet složitější a výkonnější systémy. [46] Jednoho takového nanorobota navrhl Drexler. Jeho základní součásti lze vidět na (Obr. 28). Zde je důraz kladen na malou velikost.

Obecný Drexlerův diagram pro nanorobota



Obr. 28. Schéma Drexlerova nanorobota

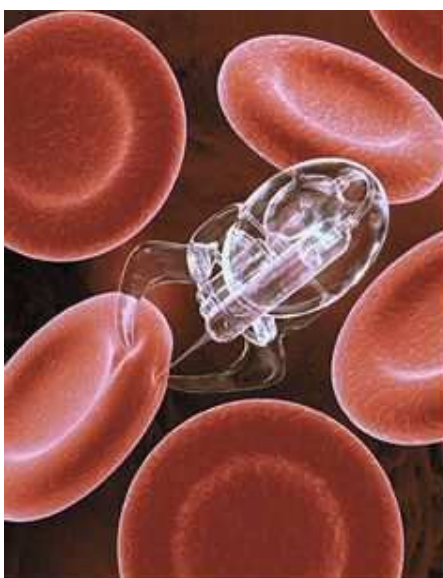
Takových zařízení (nanorobotů) by se dalo použít například pro ničení rakovinotvorných buněk. Vybavené počítačem a zásobou jedu schopného zabít buňku rakoviny by cirkulovali lidským tělem a kontrolovali předem pevně stanovená kontrolní místa. Po kontrole místa by se předal profil počítači, který by jej porovnal s rakovinovým profilem místa a pokud by se shodovaly, byl by vypuštěn jed.

Tento tzv. zabiják buněk by svoji polohu určoval podle příjmu akustických signálů z několika makroskopických zdrojů těchto signálů. A tím by zjistil přesné místo umístění rakovinotvorné buňky. Pokud by se ale místo nálezů neshodovalo s jeho profilem, tak jed by nebyl vypuštěn. [47]

Dále by zařízení bylo kdykoliv přeprogramovatelné (samozřejmě uvnitř těla pomocí akustických signálů) a mohlo by tak napadat různé cíle, což by ve výsledku zabránilo rozšiřování nechtěných struktur (bakteriové infekce apod.). [48]

Nanoroboti by se dali také využít i v kryobiologii a kryonice, vědních oborech zabývajících se možnostmi uchování a konzervace tkání tak, aby v budoucnu bylo možno tyto tkáně nějakým způsobem opět použít. Právě nanoroboti (Obr. 29) by oživovali a opravovali zmrazenou tkáň.

Základní nanosoučástky, zkonstruované enzymy a ostatní biologické produkty, budou pravděpodobně brzy enormně využívány v lékařských aplikacích, nicméně tomu všemu bude předcházet mnohaletý výzkum a testování. [45]



Obr. 29. Nanorobot mezi molekulami v živém organismu

1.4 Nanomateriály

Jsou to látky, které se vyznačují společnými znaky. Základními stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi, jako je rozměr, tvar, atomová struktura, krystalinita, mezifázové rozhraní, homogenní/heterogenní složení a chemické složení. Nanomateriály jsou limitovány rozměry (ve stupnici od molekul k pevným částicím), které leží v oblasti menších než 100 nm. Vlivem malých rozměrů v některých případech počet povrchových atomů převyšuje počet atomů ve vnitřním objemu.

Tyto stavební jednotky jsou uspořádané v makroskopických multi – klastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktovány za vzniku hranic zrn.

Mechanické vlastnosti zrn, jakožto i každé pevné látky, velmi závisí na hustotě dislokací, měrném povrchu a velikosti zrn. Rozšíření tlumících schopností nanomateriálů je spojováno s „klouzáním“ spojených zrn nebo s disipačním mechanismem. Snížení velikosti těchto zrn ovlivňuje mez skluzu a tvrdost. Charakter rozhraní mezi částicemi při skluzu nebo pohybu je důležitým faktorem, který ovlivňuje mechanické vlastnosti nanomateriálů.

Díky superplasticitě (schopnost materiálu přenést vysoké smykové deformace bez zúžení nebo poškození) se nanomateriály stále více využívají v nejrůznějších aplikacích. Tyto aplikace vyžadují velmi dobré mechanické chování při zatížení výsledného kompozitu.

Částice mohou být oddělené nebo spojené koalescencí nebo podložkou a mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubičky, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy.

Takové stavební jednotky a zároveň i jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace.

Nanomateriály (nanostrukturní materiály) jsou ty, jejichž nové vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky (částice, klastry, dutiny) o rozměrech mezi 1 – 100 nm, přinejmenším v jednom rozměru. [49]

1.4.1 Nanoplniva

1.4.1.1 Dělení nanoplniv

Synonyma pro nanoplniva:

Jako nejběžnější synonyma se používají nanopříspědy, příspědy, plniva, nanočástice, vodivé nanoplniva, magnetické nanoplniva, nanodisperze, anorganické nanoplniva a nanoprášky.

Nanoplniva mají po mnoho let velký význam v plastové průmyslu. Nanoplniva jsou v podstatě příspědy v pevné stavu, které se liší od polymerní matrice ve složení a struktuře. Obecně obsahují většinou anorganické materiály, než organické materiály. Neaktivní plniva nebo nastavovadla poskytují zvýšenou kvalitu a nízkou cenu, zatímco aktivní plniva přinášejí zlepšení v určitých mechanických nebo fyzikálních vlastnostech. [50]

Aktivita aktivních plniv může mít více druhů příčin, jako formace v chemickém svazku (např. příčná vazba u sazí v elastomerech) nebo naplněním v určitém objemu a přerušením konformačních pozic polymerní matrice, a také fixací přilehlých molekulových skupin a možnou orientací polymerních materiálů. [51]

Nejpoužívanější typy nanoplniv

Oxid hlinitý (syntetický)	Grafitové nanoplniva
Oxid hlinitý anorganický	Kaolinové nanoplniva
Uhličitan vápenatý	Hydroxid hořečnatý
Keramické nanoplniva	Slídové nanoplniva minerální nanoplniva
Saze	Montmorillonitová jílová nanoplniva
Uhlíkové nanotrubicce	Fosforečnanová nanoplniva
Uhlíkové vlákna	Poly oligomeric silsesquioxane (POSS)
Celulózové nanoplniva	Oxid křemičitý
Aktivní jílové nanoplniva	Nanoplniva na bázi stříbra
Přírodní jílové nanoplniva	Oxid titaničitý

Jílové (syntetické) nanoplňiva	Nanoplňiva na bázi titanu (bílý)
Organické jílové nanoplňiva	Oxid zinečnatý
Přírodní vláknové nanoplňiva	Organické zirkoničitany nanoplňiv
Nanoplňiva na bázi zlata	Oxid zirkoničitý

1.4.1.2 Jíly – jílové nanoplňiva

Jílové minerály provází lidskou populaci už od dávných let a rozsah průmyslového využití těchto látek je úctyhodně široký. Uplatňují se jak v keramice a stavebnictví tak v papírenství, gumárenství při výrobě plastů, dále ve farmacii a kosmetice. Existuje v současné době velké množství způsobů využití těchto materiálů.

Jílové materiály (*nebo-li* vrstevnaté silikáty) mají tloušťku jedné vrstvy závislou na použitém silikátu, okolo 1 nm. Vyznačují se také velmi vysokou hodnotou měrného povrchu. Pokud srovnáme jílová nanoplňiva s klasickými plnivými, tak je zřejmé, že u nanoplňiv stačí pouze několik procent daného vrstveného silikátu, který je dispergován v polymerní matici k vytvoření velkého interakčního povrchu polymer / plnivo. Tím získáme velmi dobrou adhezi plniva k polymeru. [52]

Jílové materiály jsou také významné schopností přijímat do své vlastní krystalové struktury velké organické molekuly polymerů nebo velké komplexní ionty, jelikož jsou vrstevnaté a mají vhodnou hostitelskou strukturu pro interkalaci. [52]

Interkalace:



Normální vrstevnatá struktura

Interkalovaná struktura
(atomy nebo molekuly jsou vpraveny mezi jednotlivé vrstvy)

Zde se interkalovaná struktura značně liší od hostitelské struktury a proto nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře. V takové struktuře se střídají organické vrstvy interkalantu se silikátovými vrstvami.

V přírodních jílech se vyskytují v mezivrstevním prostoru kationty kovů a proměnlivý obsah vody. Díky vodě vrstevnatý jíl snadno botná (nasává vodu a díky ní se rozvrstvuje). V interkalovaném jílech se mezivrstevní prostor vyplňuje komplexními ionty (molekulami) hosta.

Tím vzniknou umělé struktury se zajímavými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Dalším kladem je jejich poměrně nízká cena, která je důvodem, proč se v současné době začínají stále více používat místo látek s obdobnými vlastnostmi.[53]

Nejnovější trendy v oblasti jílových materiálů můžeme soustředit do čtyř proudů:

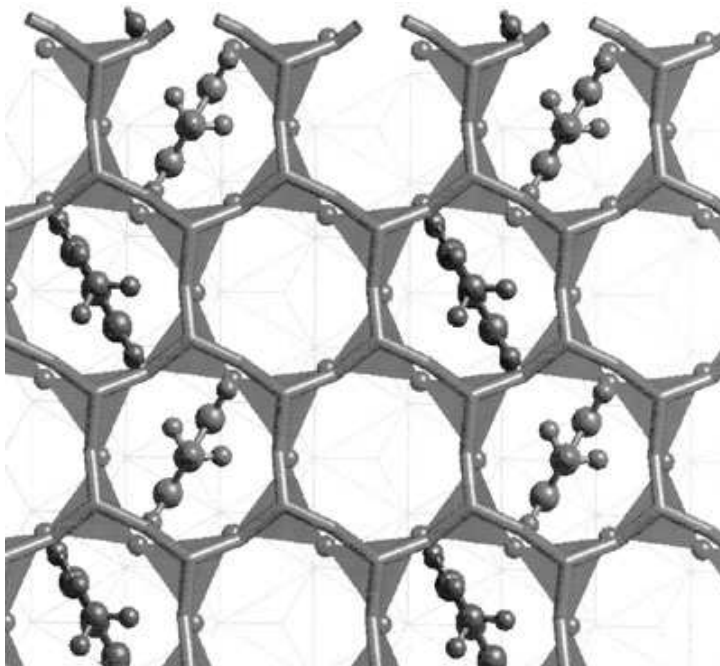
- *1. proud – Uplatnění jílu v dnešní době v optoelektronice, kde umožňují interkalaci*

Elektronové vlastnosti molekul a molekulárních systémů citlivě reagují na změnu struktury molekul (konformace), při níž se mění orientace a poloha jednotlivých součástí molekuly. Strukturu organických molekul lze ovlivnit vnějším silovým polem.

Při interkalaci do vrstevnaté struktury se molekuly ukotví k vrstvám a vzájemné působení mezi hostem a hostitelem i mezi jednotlivými hosty může mít vliv na strukturu (konformaci) interkalovaných molekul, a tudíž i na elektronové vlastnosti interkalátu. Silikátové vrstvy ve struktuře jílových minerálů mohou sloužit jako nosiče opticky aktivních látek. Opticky aktivní organické molekuly interkalované do jílových minerálů se ukotví na silikátové vrstvě a vytvoří v mezivrství organizovaný uspořádaný dvoudimenzionální supramolekulární systém.

- *2. proud – Selektivní sorbenty a katalyzátory*

Vývoj selektivních sorbentů (tj. látek, které zachycují jen určitý typ nečistot) a katalyzátorů je založen na interkalaci velkých komplexních kationtů v mezivrstevním prostoru silikátů (Obr. 30).



Obr. 30. Struktura selektivních sorbentů

Tyto kationty působí v mezivrstvích jako pilíře a mezi nimi vznikají dutiny vhodné pro sorpci velkých organických molekul, např. nečistot z vodního prostředí, jako jsou polychlorované bifenyly či aromatické uhlovodíky. Látky, které bude sorbent pohlcovat, jsou v podstatě dány rozměry interkalovaného celku. Je však třeba kontrolovat poréznost v mezivrstevním prostoru, to znamená pravidelnou síť kanálů (existují např. v zeolitech). [53]

- 3. proud – Léčiva

Interkalace biochemicky účinné látky do mezivrstevního prostoru v krystalové struktuře jílových minerálů má dva významné důsledky: [53]

- interkalovaná účinná látka se z hostitelské struktury jílu uvolňuje pozvolna, čímž se zajišťuje její rovnoměrný přísun
- s vyšší biologickou aktivitou vzrůstá terapeutická účinnost.

Je známo, že biologická aktivita velkých organických molekul závisí na jejich konformaci (vzájemná orientace jednotlivých součástí). Právě vzájemnou orientací lze příznivě ovlivnit ukotvení organických molekul na silikátovou vrstvu hostitelské struktury jílu. [53]

- 4. proud – Nanoplňiva pro konstrukční materiály

Interkalace je základem všech zmíněných trendů. Jedná se o modifikaci struktury. Při tomto způsobu se do vhodné struktury, která je tzv. hostitelskou strukturou se vpravují atomy, molekuly nebo komplexní ionty jiné látky. Při tomto vpravení jiných atomů (molekul) do struktury se docílí změna fyzikálních a chemických vlastností. [53]

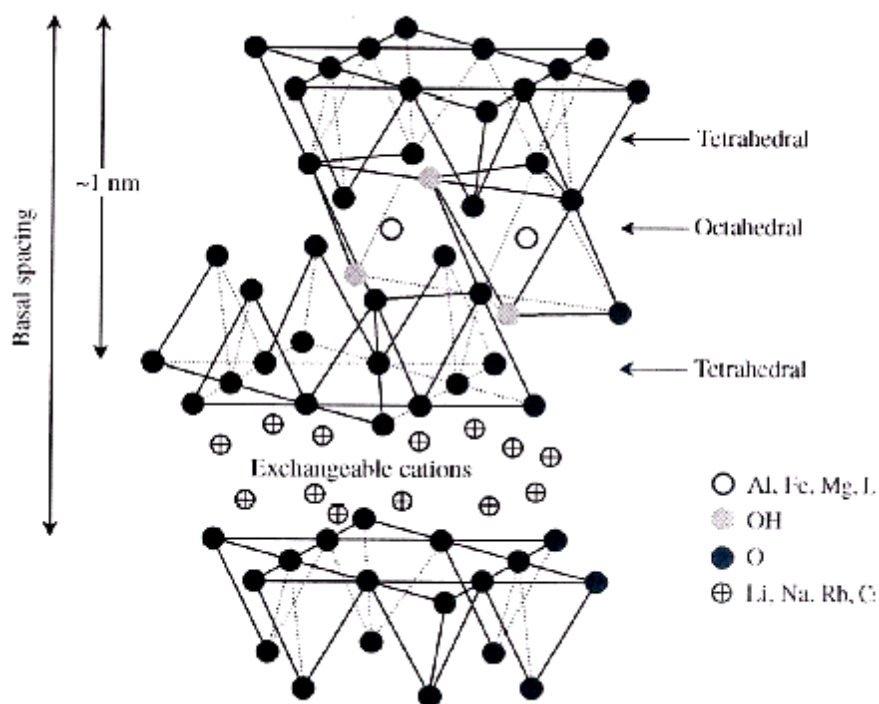
Montmorillonit – MMT

Jako materiály se používají minerály příbuzné slide (tzv. montmorillonit). Je to hlinito – křemičitanový jílový minerál přítomný v bentonitech pojmenovaný podle města Montmorillonu, kde jsou jeho hojné zásoby. Také v České republice máme naleziště tohoto materiálu.

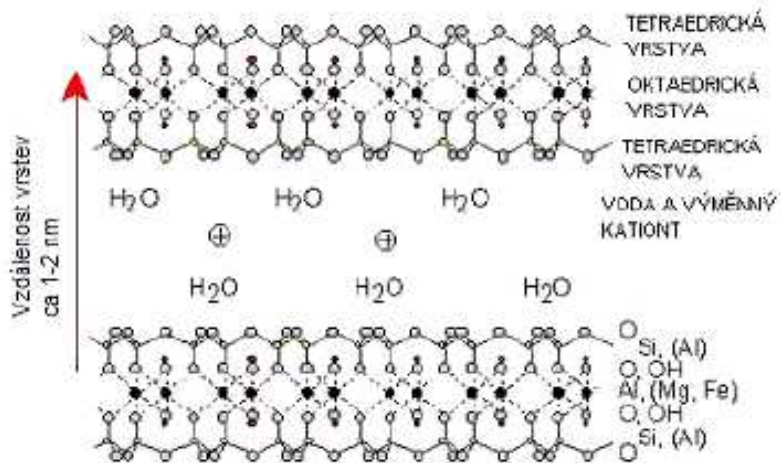
Montmorillonit je jedním z nejpoužívanějších jílových nanoplňiv. Jíl je definován jako směsný přírodní materiál, který je primárně složený z jemně zrnitých minerálů. Je plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení nebo vypálení. [54]

Součástí jílu jsou především fylosilikáty tj. silikáty s vrstevnatou strukturou. Montmorillonit patří do skupiny planárních fylosilikátů, které můžeme definovat jako fylosilikáty obsahující spjitě dvojrozměrné sítě tetraedrů. [55], [56], [57] Tyto sítě jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Spojení vrstev mezi sebou je buď vodíkovými vazbami, skupinami kationů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationy. Prostor, který se nachází mezi dvěma vrstvami se nazývá mezivrství. [58], [59], [60]

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. MMT struktura je složena z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratované kationy (Obr. 31, Obr. 32). Tím se jedná o spojení jedné oktaedrické sítě $\text{Al}(\text{OH})_3$ a dvou tetraedrických sítí SiO_2 . [55] Tato spojení se pravidelně periodicky opakují. Mezi opakujícími se trojvrstevnými je mezivrstevní prostor, který vyplňuje v normálním stavu voda a hydratované ionty prvků první a druhé skupiny periodické soustavy prvků. Tloušťka jednotlivých vrstev je 1 nm a délka od 100 nm až do několika mikrometrů. [56], [58]

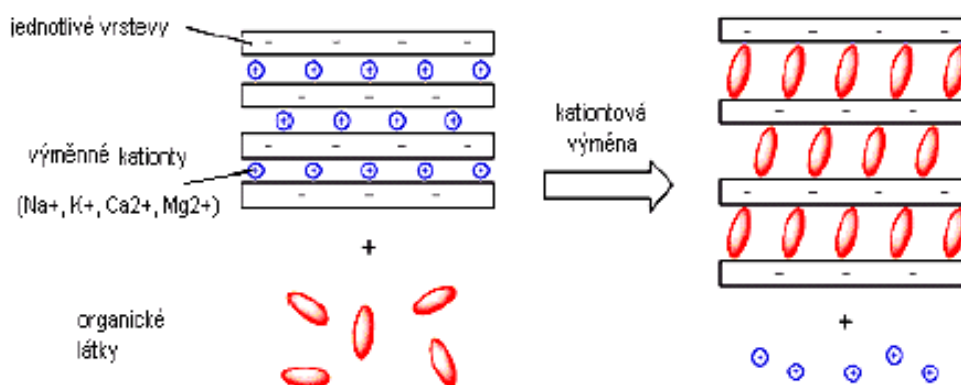


Obr. 31. Struktura montmorillonitu



Obr. 32. Struktura montmorillonitu názornější

Díky dobrým vlastnostem se montmorillonit používá na přípravu nanokompozitů typu polymer / jílu. Důležitou vlastností montmorillonitu je schopnost vázat nebo uvolňovat vodu a vyměňovat kationty z mezivrstev (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) za kationty těžkých kovů, tj. za kladně nabitě ionty organických látek (Obr. 33). [59], [60], [61]



Obr. 33. Schéma ion – výměnné interkalace

1.4.2 Polymerní nanokompozity obsahující jílové nanoplňiva

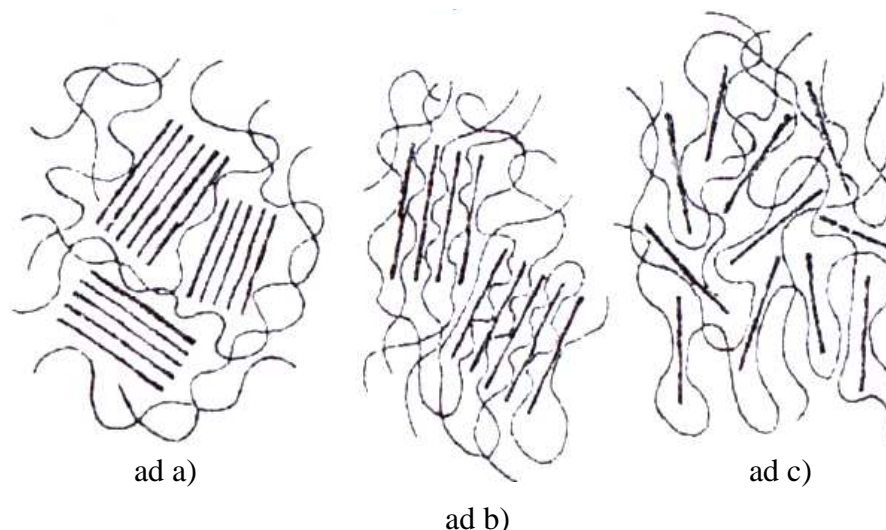
V dnešní době se v materiálovém výzkumu velmi často začíná hovořit o polymerních nanokompozitech s jílovými materiály, které představují další aktuální trend v materiálovém výzkumu. Kompozitní materiál je složený z více komponent, kde se jejich vlastnosti navzájem doplňují a spoluvytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu.

Co jsou to vlastně nanokompozity? Nanokompozity jsou materiály, kde alespoň jeden rozměr je v nanometrech. Většinou se jedná o vrstevnaté materiály, kde tloušťka je v nanometrech, šířka a délka je v desetinách až v celých μm . [53]

Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem tvoří jílové částice. Tyto částice jsou interkalovány polymerními řetězci a stmeleny a obalovány polymerní maticí. Interkalace zde může probíhat do vysokých stupňů.

Podle stupně rozvolnění (rozvrstvení) struktury je možné vytvořit tři druhy kompozitu (tzv. prosté směsi) znázorněných na (Obr. 34): [62]

- a) Konvenční kompozity
- b) Interkalované nanokompozity
- c) Rozvrstvené nanokompozity



Obr. 34. Možné způsoby rozptýlení částic montmorillonitu do polymerní matrice

ad a) Vrstvy nejsou oddělené a polymerní řetězce jsou pouze kolem nich, v podstatě klasicky plněný materiál. Vrstevnaté shluky zůstávají pohromadě jako částice mikroplniva.

ad b) Molekuly polymeru jsou mezi vrstvami, jednotlivé vrstvy jsou pouze oddáleny.

Zde jsou zavedené polymerní molekuly do krystalických vrstev montmorillonitu.

ad c) Jednotlivé vrstvy mají jakýkoliv směr. Úplné rozvrstvení struktury montmorillonitu za vzniku nanokompozitu.

Výsledný nanokompozit je složen z rozorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici. Cílem této technologie je optimalizace mechanických vlastností nanokompozitů a dosáhnout co nejlepších vlastností, jako je pevnost, tvrdost, pružnost a tepelná stabilita.

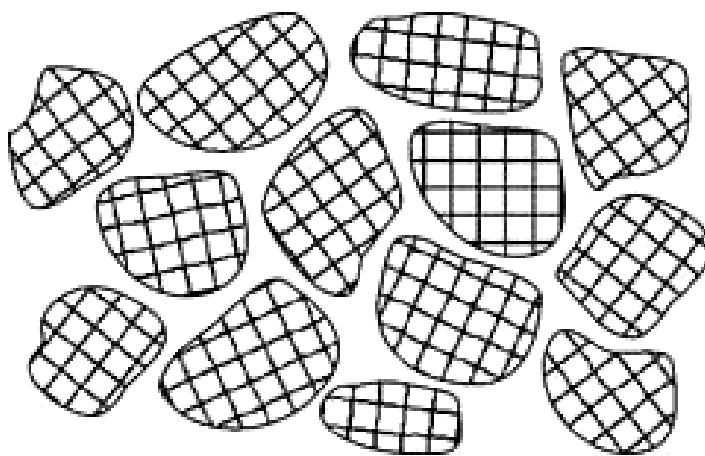
Tyto předchozí vlastnosti se vyžadovali ve dřívější době. V dnešní době už přibyly další vlastnosti, které pozitivně přispívají k širšímu využití. Mezi důležité vlastnosti patří také odolnost proti hoření (zabraňují vzplanutí, při hoření neodkapávají), nepropustnost kapalin, O_2 , CO_2 a vodních par u fólií a lahví, nepropustnost paliva u výstřiků, snížení příměsí skelných vláken, redukce smrštění a zkroucení a také mezi hlavní vlastnosti patří tenkostěnnost.

Další zajímavou zvláštností je zvýšení bariérových vlastností bez ztráty průhlednosti materiálu. V dnešní době jsou perspektivní plastové konstrukční materiály, které budou mít vyšší pevnost, tvrdost, tvarovou stálost, větší tepelnou stabilitu a menší hořlavost. [62]

1.4.3 Nanokrystalické materiály

Nanokrystalické feromagnetické materiály jsou v popředí zájmu od r. 1988, kdy byly objeveny nanokrystalické slitiny známé pod označením *FINEMET*. Jedná se o velmi jemné krystaly (nanokrystaly) feromagnetického kovu, které jsou oddělené tenkou amorfni matricí.

Tyto nanokrystalické látky se především získávají řízenou krystalizací kovových skel vhodného chemického složení. Vynikající magneticky měkké vlastnosti těchto materiálů jsou způsobeny náhodnou orientací a malou velikostí nanokrystalických zrn spolu se silnou výměnnou interakcí mezi zrny. (Obr. 35) [63]



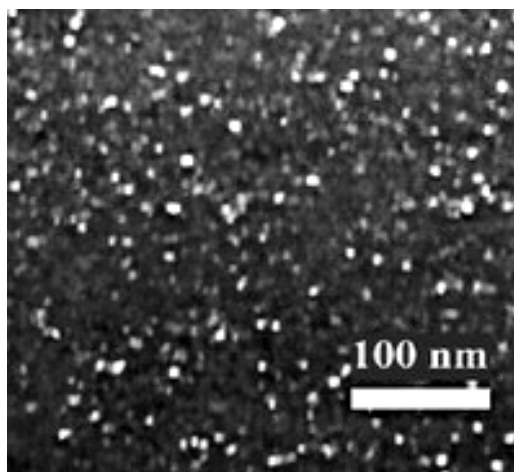
Obr. 35. Schematické znázornění nanokrystalické struktury

1.4.4 Ostatní nanokompozitní materiály

Nanogranulární kompozity jsou podobné nanokrystalickým materiálům. Kovová feromagnetická zrna (Obr. 36) jsou však oddělena nemagnetickou izolační matricí, což vede nejen k zajímavým magnetickým, ale i elektrickým transportním vlastnostem.

Některé nanokompozity s vysokým obsahem magnetického 3d-kovu mají výborné magneticky měkké vlastnosti při vysokém elektrickém odporu a mohou nalézt široké uplatnění ve vysokofrekvenčních komunikacích a ve výpočetní technice.

Naopak, nanokompozity s vyšším obsahem izolační složky vykazují superparamagnetické chování, které se využívají na izolační materiály. [63]



Obr. 36. Struktura nanokompozitní vrstvy – feromagnetická zrna

2 CÍLE PRÁCE

Cílem byla rešerše z článků v renomovaných časopisech publikovaných od 1.1. 2005, které se týkaly polymerních nanokompozitů typu – POLYMER / MMT

Rešerše se zabývala následujícími informacemi

1. Vyhledávání typů mikroskopů, které byly použité v člancích
2. Vyhledávání metod přípravy vzorků pro jednotlivé mikroskopické metody
3. Vyhledávání metod hodnocení struktury polymerních nanokompozitů obsahující jako plnivo MMT

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Použité mikroskopy pro polymer / MMT nanokompozity

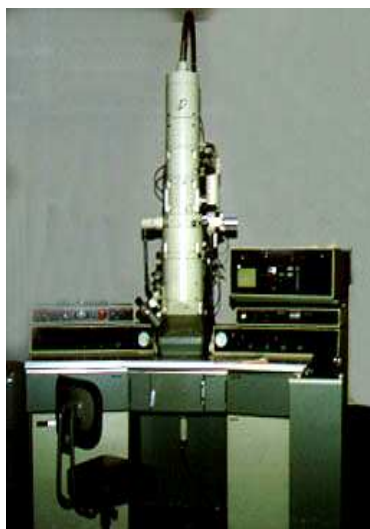
3.1.1 TEM

3.1.1.1 Mikroskopy značky JEOL

JEOL JEM 100 SX s použitým urychlovacím napětím 100 kV [78], [149], [166]

JEOL JEM 100 CX s použitým urychlovacím napětím 80 kV [173], 100 kV [165]

(Obr. 37)



Obr. 37. Mikroskop JEOL JEM 100 CX

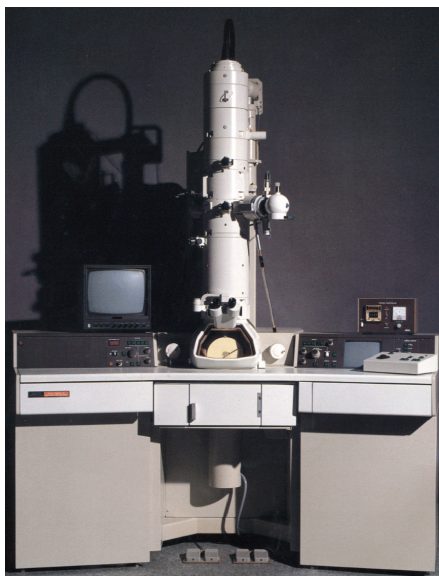
JEOL JEM 100 CX II s použitým urychlovacím napětím 100 kV [93]

JEOL JEM 200 CX s použitým urychlovacím napětím 80 kV [70], 100 kV [142], [150]

JEOL JEM 200 FX s použitým urychlovacím napětím 120 kV [91], [105]

JEOL JEM 1010 s použitým urychlovacím napětím 100 kV [106]

JEOL JEM 1010 s použitým urychlovacím napětím 100 kV a vysokým vakuem (Obr. 38) [133]



Obr. 38. Mikroskop JEOL JEM 1010

JEOL JEM 1200 EX s použitým urychlovacím napětím 80 kV [79], [111], 120 kV [120] (Obr. 39)



Obr. 39. Mikroskop JEOL JEM 1200 EX

JEOL JEM 1200 – EX II s použitým urychlujícím napětím 60 kV [64], [75], 120 kV [137]

JEOL JEM 1230 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [100], 120 kV [103], [136]

JEOL JEM 2000 EX [71]

JEOL JEM 2000 FX s použitým urychlovacím napětím 100 kV [160] (Obr. 40)



Obr. 40. Mikroskop JEOL JEM 2000 FX

JEOL JEM 2010 s použitým urychlovacím napětím 100 kV [76], [171], 120 kV [77], 200 kV [96], [164] (Obr. 41)



Obr. 41. Mikroskop JEOL JEM 2010

JEOL JEM 2010 F s použitým urychlovacím napětím 120 kV [147], [157], 200 kV [159]

JEOL JEM 2010 s LaB_6 vláknem a použitým urychlujícím napětím 120 kV [66], 180 kV [115], 200 kV [102], [131]

3.1.1.2 Mikroskopy značky HITACHI

HITACHI H – 600 s použitým urychlovacím napětím 75 kV [143], [148], 120 kV [65] (Obr. 42)



Obr. 42. Mikroskop HITACHI H – 600

HITACHI H – 600 AB s použitým urychlovacím napětím 100 kV [98], 200 kV [104]

HITACHI H – 800 s použitým urychlovacím napětím 100 kV [154], 200 kV [87], [89], [141], [174]

HITACHI H – 860 s použitým urychlovacím napětím 100 kV [123]

HITACHI H – 7500 s použitým urychlovacím napětím 100 kV [167] (Obr. 43)



Obr. 43. Mikroskop HITACHI H – 7500

HITACHI H – 7600 s použitým urychlovacím napětím 110 kV [138]

3.1.1.3 Mikroskopy značky PHILIPS

PHILIPS CM 10 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [84], [85] (Obr. 44)

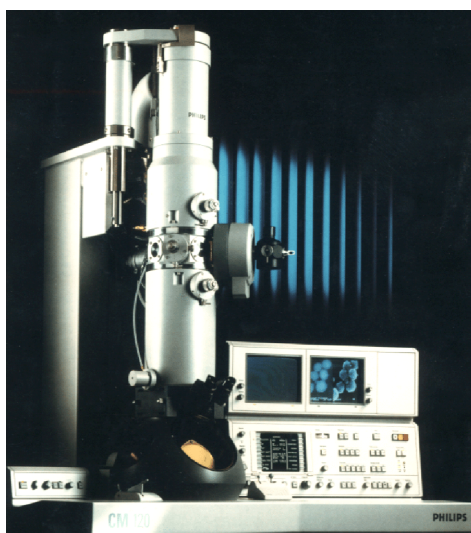


Obr. 44. Mikroskop PHILIPS CM 10

PHILIPS CM 12 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [129], [168], 120 kV [67]

PHILIPS CM 20 s použitým urychlovacím napětím 200 kV [88], [121]

PHILIPS CM 120 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [99] (Obr. 45)



Obr. 45. Mikroskop PHILIPS CM 120

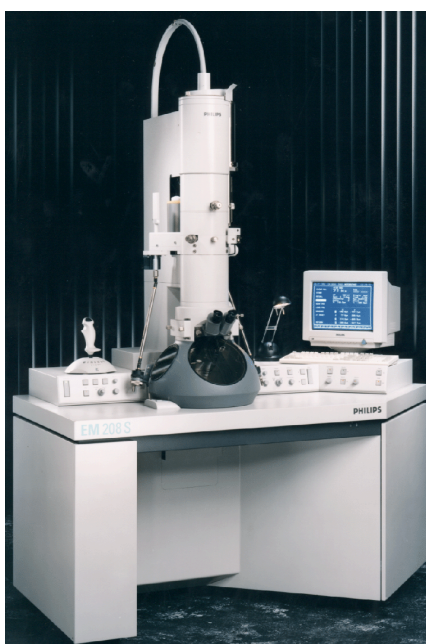
PHILIPS CM 200 s použitým urychlovacím napětím 120 kV [86] (Obr. 46)



Obr. 46. Mikroskop PHILIPS CM 200

PHILIPS CM 300 – FEG s použitým urychlovacím napětím 150 kV [114]

PHILIPS EM 208 s použitým urychlovacím napětím 120 kV [112] (Obr. 47)



Obr. 47. Mikroskop PHILIPS EM 208

PHILIPS EM 208 patří mezi mikroskopy s velmi vysokým kontrastem snímků pořízených z ultratenkých řezů biochemických materiálů.

PHILIPS EM 430 s použitým urychlovacím napětím 300 kV [128]

PHILIPS 300 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [126]

PHILIPS 400 T s použitým urychlovacím napětím 120 kV [145] (Obr. 48)



Obr. 48. Mikroskop PHILIPS 400 T

PHILIPS TECNAI 10 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [80], [92]

PHILIPS TECNAI 100 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [124]

3.1.1.4 Mikroskopy značky ZEISS

Zeiss 10c s použitým urychlovacím napětím 60 kV [69], [72]

Zeiss EM 900 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [82] (Obr. 49)



Obr. 49. Mikroskop Zeiss EM 900

Carl Zeiss CEM 902 s použitým urychlovacím napětím 80 kV [94]

Zeiss LEO – 912 Ω microscope s použitým urychlovacím napětím 120 kV [163]

3.1.1.5 Mikroskopy značky FEI

FEI TECNAI 12 s použitým urychlovacím napětím 120 kV [152]

FEI TECNAI 20 s použitým urychlovacím napětím 200 kV a vybavený digitální kamerou (Gatan Dualview) [140] (Obr. 50)



Obr. 50. Mikroskop FEI TECNAI 20

FEI TECNAI G²20 (FEI Company, USA) s použitým urychlovacím napětím 200 kV [170] (Obr. 51)



Obr. 51. Mikroskop FEI TECNAI G²20

FEI PECNAI s použitým urychlovacím napětím 200 kV [74]

3.1.1.6 Mikroskopy značky OMEGA

OMEGA LEO 906 s použitým urychlovacím napětím 60 kV [135]

OMEGA LEO 912 s použitým urychlovacím napětím 120 kV [153], [155] (Obr. 52)



Obr. 52. Mikroskop OMEGA LEO 912

OMEGA EM 912 s použitým urychlovacím napětím 120 kV [139]

3.1.2 SEM

3.1.2.1 Mikroskopy značky JEOL

JEOL JSM – 35 C [65] (Obr. 53)

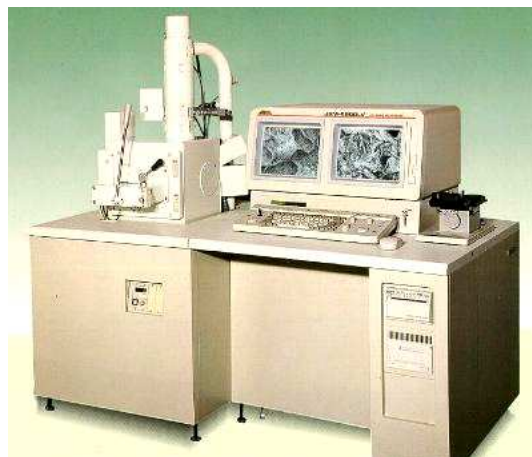


Obr. 53. Mikroskop JEOL JSM – 35 C

JEOL JSM – 5510 LV [127]

JEOL JSM – 5500 LV [150]

JEOL JSM – 5800 [71] (Obr. 54)



Obr. 54. Mikroskop JEOL JSM – 5800

JEOL JSM – 6300 F [96]

JEOL JSM – 6400 [139]

JEOL JSM – 6700 F [95]

3.1.2.2 Mikroskopy značky HITACHI

HITACHI S – 800 [81] (Obr. 55)



Obr. 55. Mikroskop HITACHI S – 800

HITACHI S – 2140 [146]

HITACHI S – 2700 [104] (Obr. 56)



Obr. 56. Mikroskop HITACHI S – 2700

HITACHI S – 3500 N [172]

HITACHI X – 650 [74]

3.1.2.3 Mikroskopy značky PHILIPS

PHILIPS XL – 3 [79]

PHILIPS XL 30 ESEM [134] (Obr. 57)



Obr. 57. Mikroskop PHILIPS XL 30 ESEM

3.1.2.4 Mikroskopy značky LEICA

LEICA Cambridge 120 [93]

LEICA Cambridge S 360 [155] (Obr. 58)



Obr. 58. Mikroskop LEICA Cambridge S 360

3.1.2.5 Mikroskop značky LEO

LEO – 435 [97] (Obr. 59)



Obr. 59. Mikroskop LEO – 435

3.1.2.6 Mikroskop značky SM

SM 1530 VP [130]

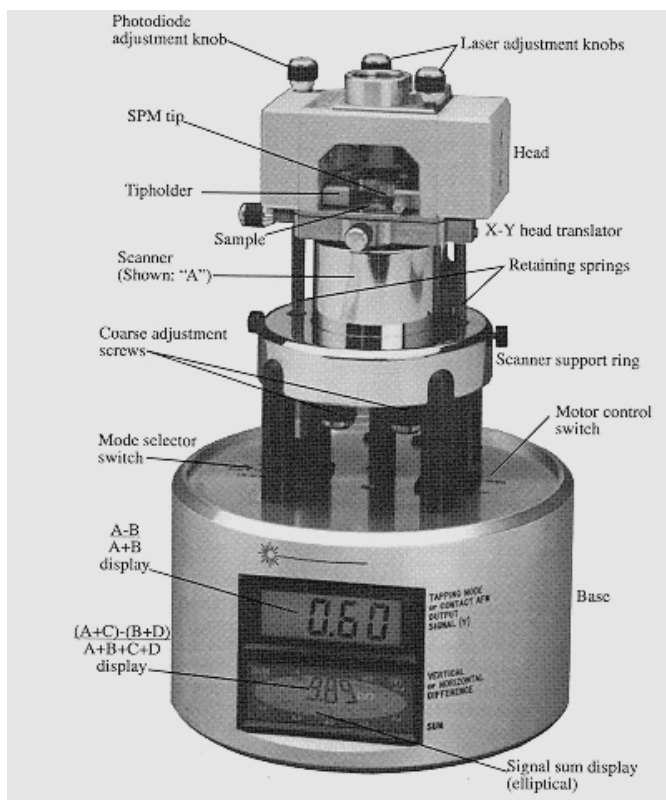
3.1.2.7 Mikroskop značky JOEL

JOEL JXA – 840 [144]

3.1.3 AFM

3.1.3.1 Mikroskop značky Nanoscope III

Digital Instrument Model Nanoscope III Thermo – Microscopes [83], [122], [161]
(Obr. 61)



Obr. 60. Mikroskop Nanoscope III Thermo – Microscopes

Nekonstantní režim používají u článku [122]

Konstantní režim při 100 snímcích s automatickým sondováním namontovaným na SiC se silovým působením 3.2 N/m s četností 270–350 kHz a při teplotou prostředí [161]

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 TEM

3.2.1.1 Ultratenké řezy nanokompozitů připravené pomocí ultramikrotomů

Ultracut Leica UCT s cryo zařízením EM – FCS

- řezy tloušťky přibližně 70 nm (PP-EVA) [64]
- řezy tloušťky (autory neuvedená informace) – (poly (L-lactide)) – vzorek pokryt uhlíkovou vrstvou [70]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm, teplota nože byla -75°C (PA 6) [84]
- řezy tloušťky přibližně 75 nm, teplota nože byla -75°C (PA 6) [85]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm, teplota nože -100°C (polyester), řezané ze 3 mm tlusté desky [86]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm, teplota nože 25°C (PBA) [87]
- řezy tloušťky přibližně 200 nm (poly (L-lactide) [102]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (ABS) [112]
- řezy tloušťky přibližně 80 nm (Chitosan) [114]
- řezy tloušťky přibližně 70 – 100 nm (polyethylen tereftalát), vzorek byl pokrytý uhlíkovou vrstvou pomocí natíracího stroje (Edwards Auto 306) [129]
- řezy tloušťky přibližně 80 nm, teplota nože -100°C (PE) [140]
- řezy tloušťky přibližně 40 nm, teplota nože -110°C (PP) [142]
- řezy tloušťky 70 nm (PE, PP) [145]
- řezy tloušťky přibližně 50 – 80 nm (polybutylen tereftalát) [149]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (LDPE) [150]
- řezy tloušťky přibližně 50 nm (silikátové polymery) [159]
- řezy tloušťky přibližně 80 nm (PS) [164]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (PS) [167]

- řezý tloušťky přibližně 50 nm (SBR) [147]



Obr. 61. Ultracut Leica UCT s cryo zařízením EM-FCS

Reichert – Jung Ultracut E

- řezý tloušťky přibližně 45 nm, teplota nože -40°C (PA 6) [66]
- řezý tloušťky přibližně 70 nm, teplota nože 25°C (ABS, HIPS)[69]
- řezý tloušťky přibližně 70 nm, teplota nože 25°C (PS) [72]
- řezý tloušťky přibližně 50–70 nm (formamid), vzorek a nůž byl chlazen kapalným N_2 [79]
- řezý tloušťky přibližně 60 nm, teplota nože -110°C (NR), vzorek a nůž byl chlazen kapalným N_2 [94]
- řezý tloušťky přibližně 60 nm, teplota nože -155 až -160°C (nylon 6) [106]
- řezý tloušťky přibližně 70 nm (VE) [111]
- řezý tloušťky přibližně 50 – 70 nm (ABS)[147]
- řezý tloušťky přibližně 70 nm (ABS) [157]
- řezý tloušťky přibližně 50 – 100 nm (PE) [163]
- řezý tloušťky přibližně 50–70 nm (PET) [173]

PowerTome XL, BAL-TEC RMC

- řezy tloušťky (autory neuvedená inf.), teplota nože 25°C (nylon 6) [67]

Ultracut 1, UK

- řezy tloušťky (autory neuvedená inf.), teplota nože 25°C (epoxidové pryskyřice) [78]

LKB Pyramitome

- řezy tloušťky přibližně 100 nm, teplota nože 25°C (LLDPE) [89]

RMC MTXL

- řezy tloušťky přibližně 80 ± 20 nm (PVP) [92]

LKB 8800 Ultratome III

- řezy tloušťky přibližně 70 nm (PP) [121]
- řezy tloušťky přibližně 80 – 100 nm (PBT) [123]

LKB – 2088

- řezy tloušťky (autory neuvedená informace), teplota nože 25°C (PP) [165]

Mikrotomy – autory neuvedené názvy

- řezy tloušťky přibližně 100 nm (PP) [74]
- řezy tloušťky přibližně 100 – 200 nm (EP – Epon 812) [76]
- řezy tloušťky (autory neuvedená informace) – (EP) [80]
- řezy tloušťky přibližně 50 nm, teplota nože -60 °C (PP) [82]
- řezy tloušťky přibližně 60 – 90 nm (PS) [91]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (polypyrol) [93]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm, teplota nože 25°C (epoxidová pryskyřice)[96]
- řezy tloušťky přibližně 60 nm (poly (hydroxyl ether z bifenyly) [98]
- řezy tloušťky přibližně 60 – 90 nm, teplota nože 25°C (epoxidová pryskyřice) [99]
- řezy tloušťky přibližně 50 – 70 nm (PB)[100]

- řezy tloušťky přibližně 60 – 100 nm (PA 6) [104]
- řezy tloušťky přibližně 75 ± 15 nm (polyimid) [105]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (vrstevnatý silikát) [120]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm (PP) [124]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (PS) [126]
- řezy tloušťky přibližně 50 – 60 nm (PS) [131]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm, teplota nože -165°C (EVA) [133]
- řezy tloušťky přibližně 50 nm (polyethylen – 2,6 – naftalen) [136]
- řezy tloušťky přibližně 80 nm, dále byly mořené v OsO₄ (PS) [139]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm (CDCA) [143]
- řezy tloušťky přibližně 100 – 200 nm (PVC), vzorky byly ořezané na S 1×1 mm² [148]
- řezy tloušťky přibližně 60 nm (PS) [152]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm, teplota nože -120°C (EPDM) [153]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm, teplota nože 25°C (EP kaučuk) [155]
- řezy tloušťky přibližně 100 – 120 nm (PET) [160]
- řezy tloušťky přibližně 100 nm (PU) [168]
- řezy tloušťky přibližně 70 nm (POSS) [171]
- řezy tloušťky (autory nevedená informace), (PE) vzorky připravené z řezů mezi vrstvami polymeru [174]

Mikrotomy byly vybaveny

- *diamantovým nožem* v těchto člancích [64], [66], [67], [78], [82], [84], [85], [87], [89], [91], [92], [93], [94], [96], [100], [102], [104], [106], [111], [112], [114], [120], [124], [126], [131], [133], [129], [136], [139], [140], [142], [143], [145], [147], [148], [149], [150], [152], [153], [155], [157], [159], [160], [163], [164], [167], [170], [171], [173]

Mikrotomy jsou vybaveny diamantovými noži v **98 %** procentech z výše uvedených článků.

- *skleněným nožem* v tomto jediném článku [120]

Mikrotomy jsou vybaveny skleněnými noži ve **2 %** procentech z výše uvedených článků.

- *antistatickým kontrolním zařízením* (Diatome Static Line II) [64]

Typy diamantových nožů

- Drukker International [84], [85]
- Diatome US, USA [92]

Řezy

- byly sbírány na měděnou síťku s hustotou otvorů (spletí)
 - 200 – [114],[143], [145], [148], [149], [168], [171]
 - 300 – [66], [85], [89], [91], [93], [126], [129], [131], [133], [140], [157]
 - 600 – [69], [72]
 - 1000 – [159]
- byly sbírány na hexagonální mřížku v těchto třech článcích [69], [72], [168]

3.2.2 SEM

3.2.2.1 Příprava ultratenkých řezů

- zchlazení v kapalném dusíku a kryogenní roztržení podél tažného směru [13]
- chlazení v kapalném dusíku následované roztříštěním [79], [104], [127], [130], [134], [139], [146], [150], [172]

3.2.2.2 Úprava ultratenkých řezů

- pokovení zlatem tloušťky několik nanometrů ve vakuovém prostředí se provádí za účelem omezení, nebo vyhnutí se efektům statického náboje,

- další výhodou pokovení je zlepšení povrchové vodivosti pozorovaného materiálu,
- pokovení zlatem prováděli ve všech člancích, kde pozorovali MMT na SEM [74], [79], [81], [93], [95], [96], [104], [111], [127], [130], [134], [139], [144], [146], [150], [155], [172]

3.2.3 AFM

- Příčné řezy vzorku byly získány křehkým lomem nanokompozitu v kapalném dusíku. [83]
- Kus čerstvě rozštípnuté slídy byl umístěn svisle ve stabilním A – MMT. Po dobu 24 hodin byl nechán odstát. Poté se slídový list vyndal a důkladně vymáchal v deionizované vodě, aby se odstranily nějaké kontaminující látky. Zrna MMT se držela na slídovém listu [122]

3.3 Metody hodnocení rozptýlení nanoplňiva v polymerní matrici

3.3.1 Vizuální analýza pozorování a hodnocení vzorků

Vizuální analýza vzorků byla provedena ve všech člancích zpracovaných v této bakalářské práci.

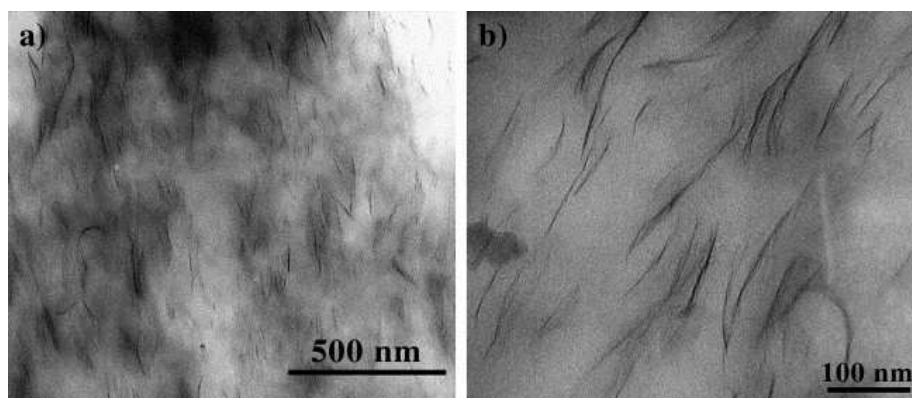
3.3.1.1 TEM

Příklady TEM snímků jsou zobrazeny na následujících obrázcích. (Obr. 62, Obr. 63, Obr. 64, Obr. 65, Obr. 66, Obr. 67, Obr. 68, Obr. 69)

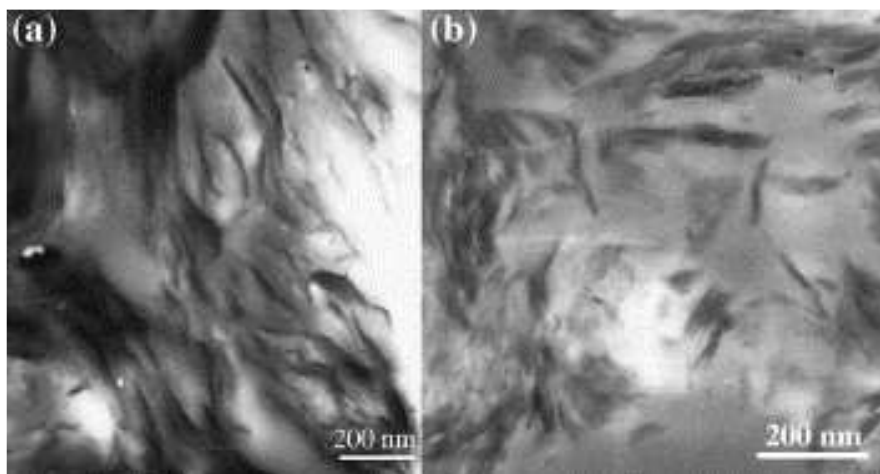
Mikrosnímky z TEM hodnocené vizuálně



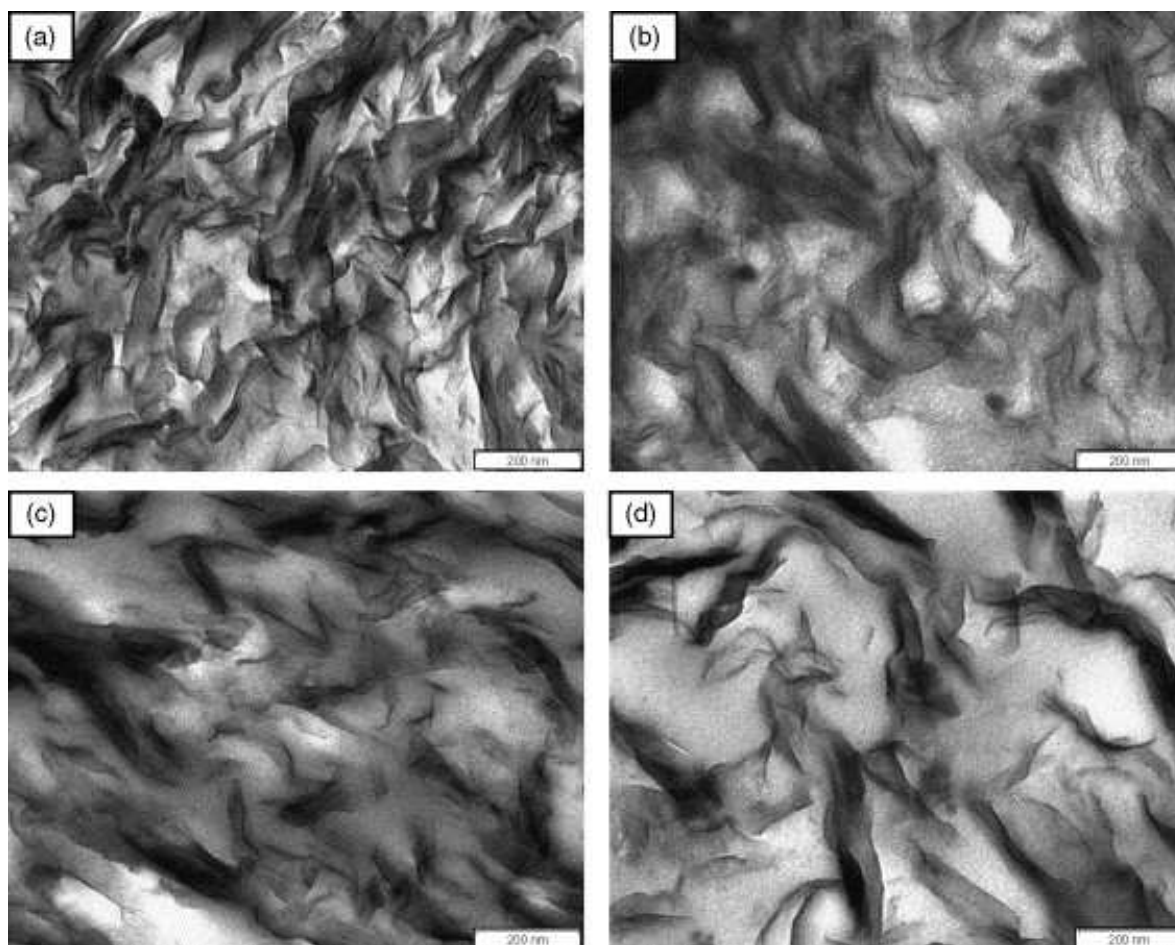
Obr. 62. TEM snímek nanokompozitu – EVA/4 hm. % organofilizovaného MMT – Cloisite 20 A. [64]



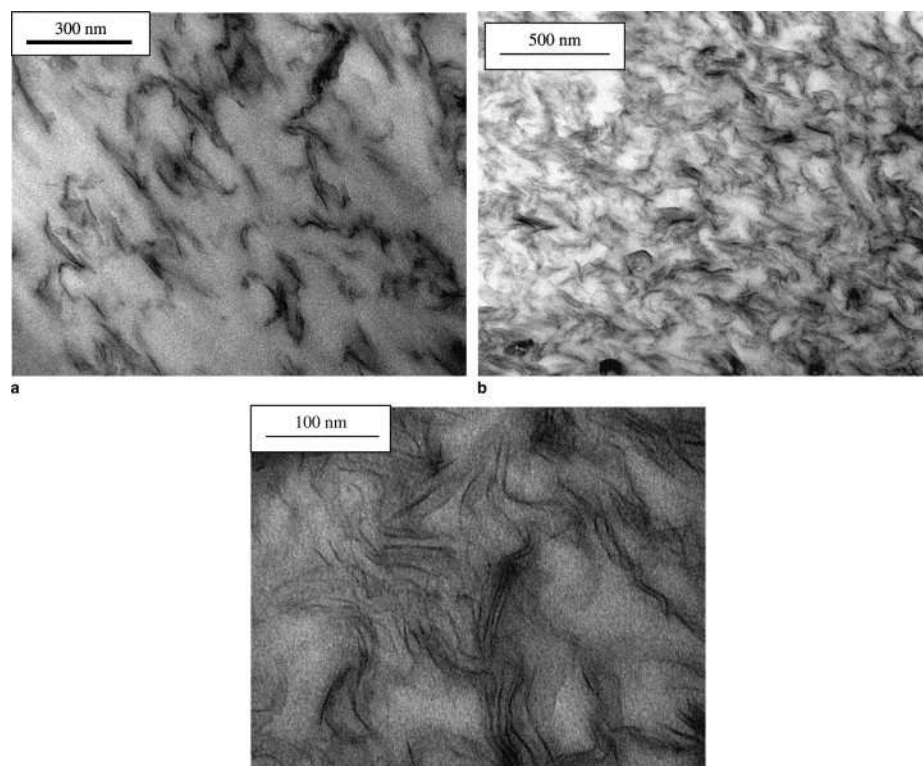
Obr. 63. TEM snímek nanokompozitu EVA + 5 hm.% organofiliz.MMT - Cloisitu[®] 30B. [109]



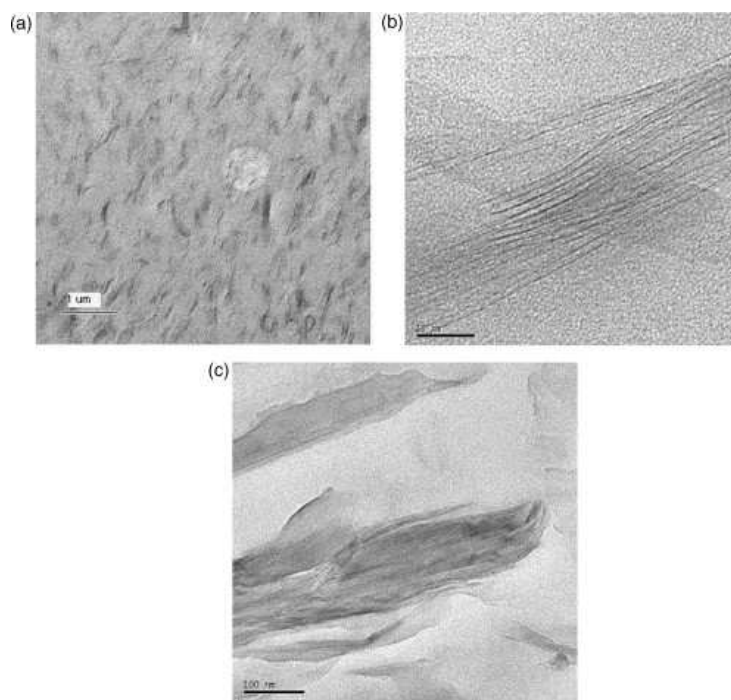
Obr. 64. TEM snímky vzorků (a) polyuretan + epoxidová pryskyřice + 1 hm. % MMT organofilizovného hexadecyl trimethyl ammonium bromidem MMT a (b) polyuretanu + 1 hm. % MMT oganofilizovaného hexadecyl trimethyl ammonium bromidem. [65]



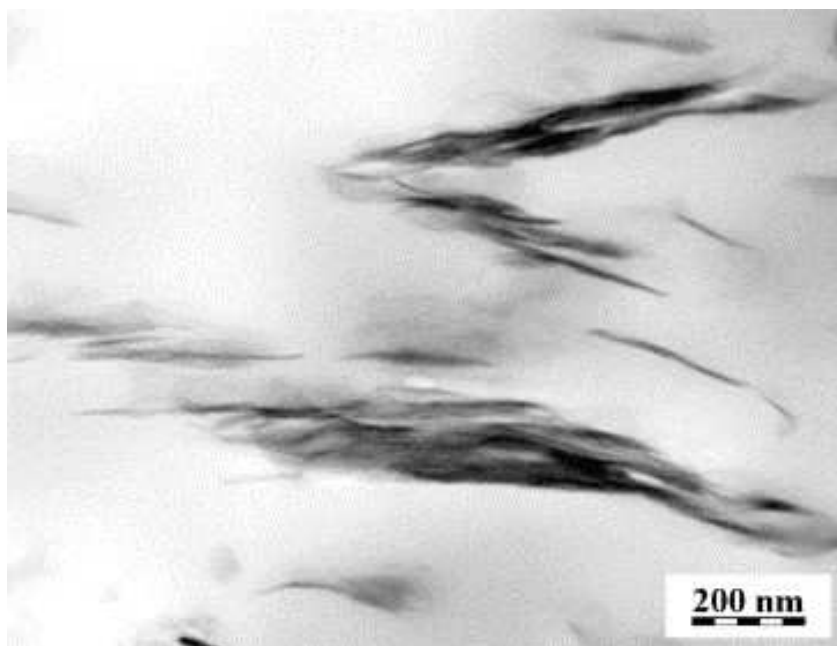
Obr. 65. TEM snímky ukazují: (a) PMMA s 30 % akrylátu Boltorn[®] H30 a 5 hm.% Na⁺ MMT přidané před akrylací, (b) PMMA s 30 % akrylátu Boltorn[®] H30 a 5 hm. % Na⁺ MMT přidané po akrylaci, (c) a (d) mají pouze jiný obsah akrylátu Boltorn[®] H30 (70 %) s 5 hm. % Na⁺ MMT. [80]



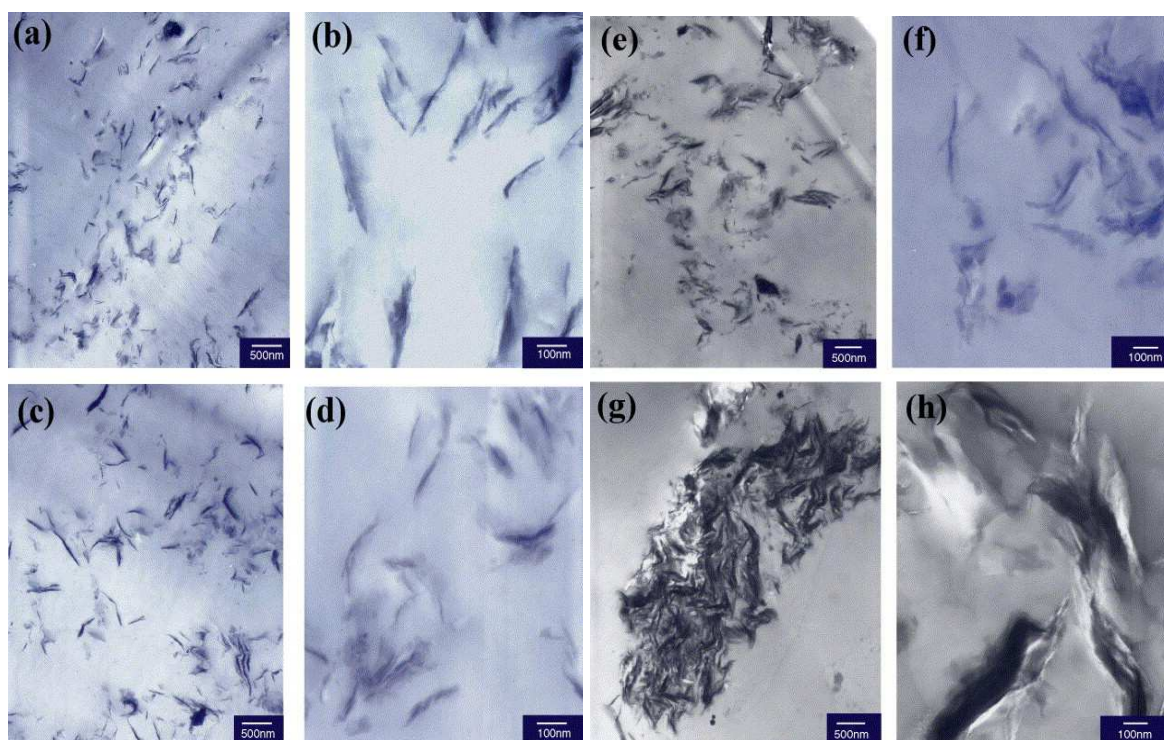
Obr. 66. TEM snímek nanokompozitů PVP (polyvinyliden pyrrolidon) s obsahem Na⁺/MMT: (a) 1 obj.%, (b) 1.7 obj.% a (c) 3.3 obj.%. [92]



Obr. 67. TEM snímek nanokompozitů PLA – Cloisite 25A: (a) malé zvětšení, (b) velké zvětšení, (c) střední zvětšení [102]



Obr. 68. TEM snímek nanokompozitů PP / Cloisite 15A [142]

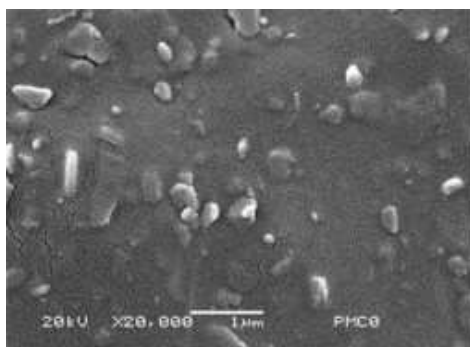


Obr. 69. TEM snímky pro různé polyimidy obsahující 3 hm.% MMT různě organofiliz: (a,b) (2-dimethylaminethyl trifenyl bromid) - 4,4-oxydaniol/MMT, a (c,d) (2-dimethylaminethyl trifenyl bromid) – MMT, (e,f) ODA-MMT, a (g,h) Na-MMT. [105]

3.3.1.2 SEM

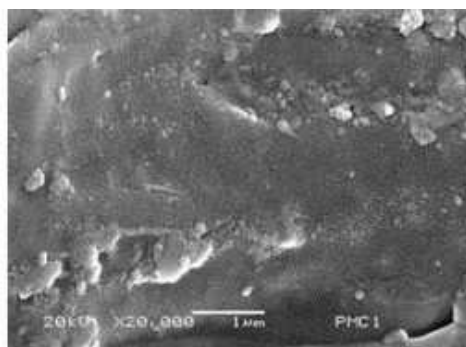
Příklady SEM snímků jsou zobrazeny na následujících obrázcích. (Obr. 70, Obr. 71, Obr. 72)

Mikrosnímky z SEM hodnocené vizuálně



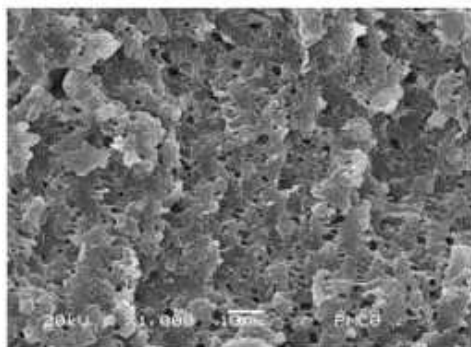
(a) PPCN-0

microscope morphology, photo ($\times 20,000$)



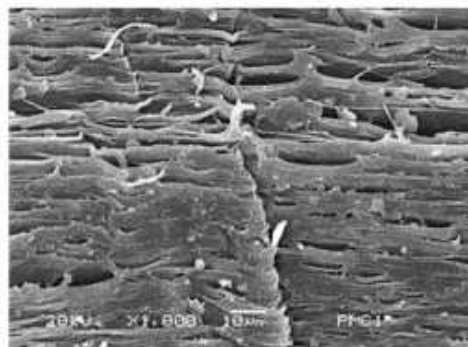
(b) PPCN-100

microscope morphology, photo ($\times 20,000$)



(c) PPCN-0

fracture morphology, photo ($\times 1,000$)



(d) PPCN-100

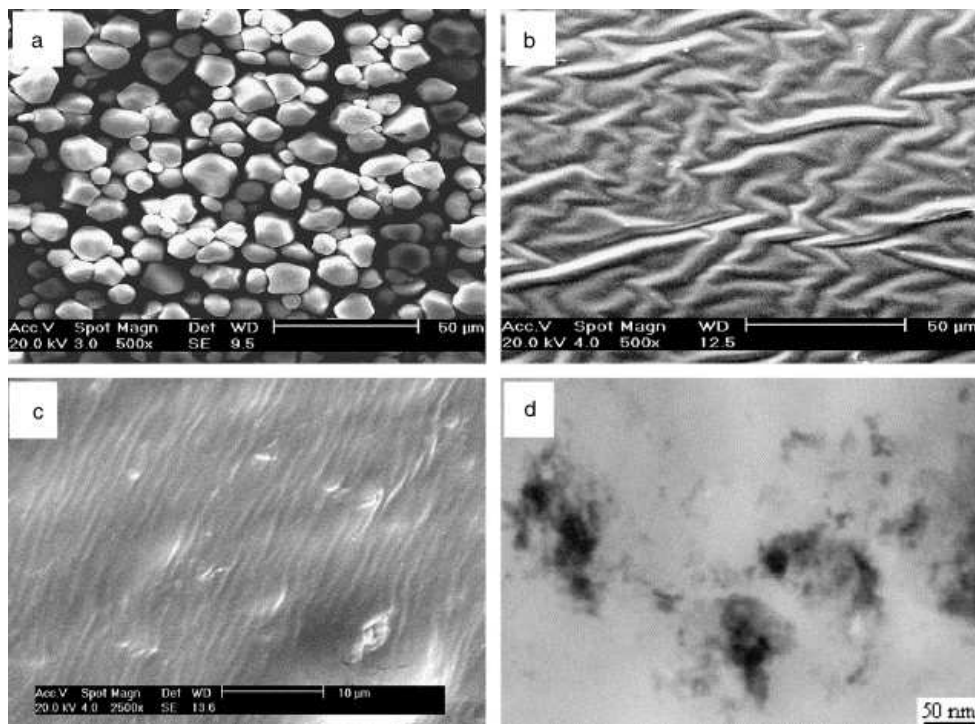
fracture morphology, photo ($\times 1,000$)



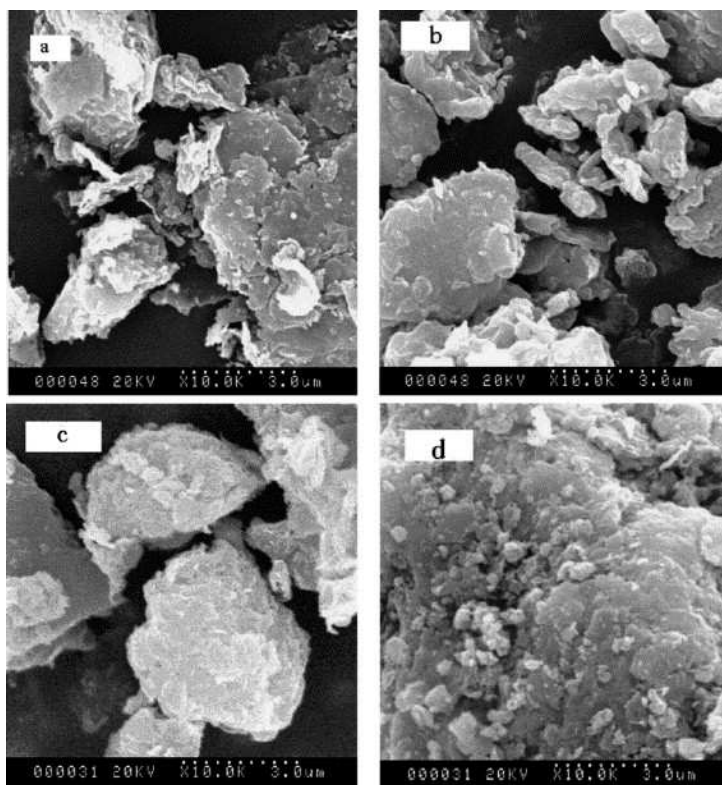
(e) PP

fracture morphology, photo ($\times 1,000$)

Obr. 70. SEM snímky PP a PP/montmorillonitu (OMMT, DK1) modifikovaného 16-C alkyl kvartérní amonnou solí, kde číslo za zkratkou označuje ultrazvukovou úpravu (a, c) nerozptýlený MMT v polymerní matrici (b, d) rozptýlený MMT v polymerní matrici za pomoci ultrazvuku (e) samotný PP [74]



Obr. 71. SEM snímky různých druhů materiálů. (a) SEM snímek přírodního kukuřičného škrobu (b) SEM snímek močovino formamidového – zvláčněného termoplastického kukuřičného škrobu (UFTPCS). (c) SEM snímek UFTPCS/MMT (d) TEM snímek UFTPCS/MMT [79]

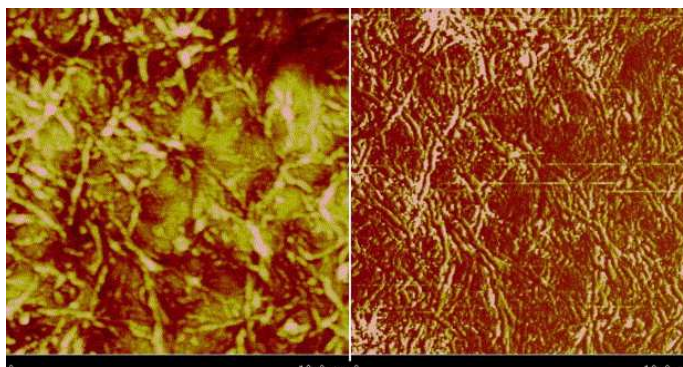


Obr. 72. SEM snímky žíhaných částic (a) čistého MMT; (b) MMT / 7,3 obj. % TiO_2 ; (c) MMT / 22,7 obj. % TiO_2 ; (d) MMT / 37,0 obj. % TiO_2 [71]

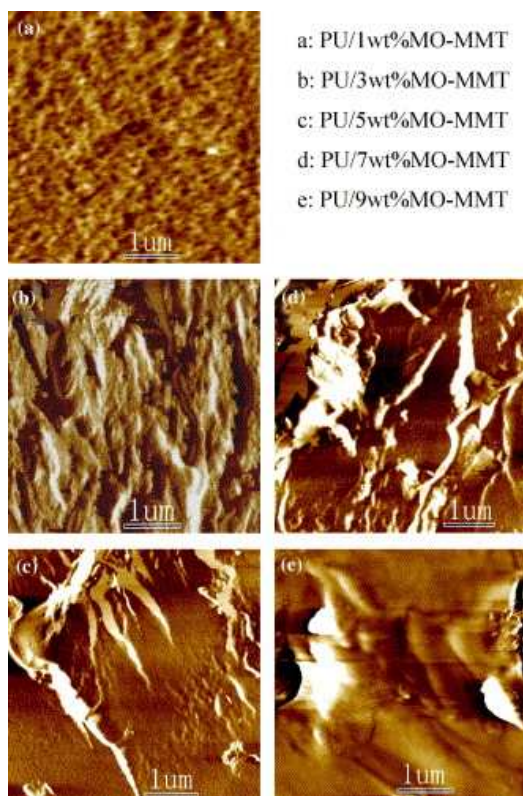
3.3.1.3 AFM

Příklady AFM snímků jsou zobrazeny na následujících obrázcích. (Obr. 73, Obr. 74)

Mikrosnímky z AFM hodnocené vizuálně



Obr. 73. AFM snímek PA6/ organofilizovaný MMT – Organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT) byl připraven ion – výměnou reakcí mezi Na^+ - MMT a oktadecyl amoniovou solí, (pokleповý režim) připraveného v tavenině polymeru [161]



Obr. 74. AFM snímky příčného řezu nanokompozitu typu PU/organofilizovaný MMT (s augentovým jílem interkalovaným methylen-bis-ortho-chloroanilinem) lišící se obsahem organofilizovaným MMT [83]

3.3.2 Matematická analýza pozorování vzorků

- Kromě vizuální analýzy byla provedena i matematická analýza v následujících sedmi článcích [66], [85], [92], [102], [142], [147], [157]
- Měření velikostí částic bylo provedeno použitím obrazového měřítka a zpracované softwarem TDI Scope Eye[®]. Mikrosnímky TEM byly pořízené v příčném směru. Negativní filmy byly snímány digitálním zobrazovacím zařízením. Podélná a kolmá dimenze byla změřená v nejlepším místě zobrazovací oblasti. Následně byla tato oblast změřená a průměry částic byly vypočítané. V tomto článku bylo analyzováno několik zorných polí, které obsahují kolem 200 částic. Jelikož některé částice byly nekulového tvaru, nepodařilo se tím žádná přeměna na skutečný rozměr. [66]
- V dalším článku se určoval kvantitativní stupeň odlupování. Mikrosnímky nanokompozitů z TEM byly tištěné na 21.6×27.9 cm² papír. Úroveň rozptýlení byla kvantifikována následujícím způsobem. Počet částic v části mikrosnímků byl spočítán a rozdělený do sekcí. Tímto způsobem se stanovila hustota částic (PD). Jedna částice byla definovaná jako jedna silikátová vrstva. Hustota částic také závisí na MMT koncentraci. Hustota částic je proto rozdělena hmotnostním procentem MMT, tím se získá specifická hustota částic (SPD). Specifická hustota částic je množství částic v μm² upraveným pro koncentraci MMT (což je míra rozsahu odlupování.) [85]
- Analýza digitálního zobrazení byla získána pomocí softwaru (AnalySIS software – Soft Imaging System GmbH, Germany). [92]
- Analýza digitálního zobrazení byla získána pomocí digitální kamery GIF (Gatan Image Filter), následně byl vzorek hodnocen z hlediska struktury. Kryodržák typu Gatan 613 byl chlazený a teplota chlazení byla regulována regulátorem teplotSmartSet. [102]
- Vzorky byly zaznamenány na fotografickém filmu a převedené do soustavy číslic od 0 do 9 na PC. Pozorování bylo provedeno pomocí digitální kamery DXM1200 (Nikon) [142]
- Analýza obrazu ve článku [147] byla provedena na digitálně zachycených obrazech, u kterých se snímalo 100 – 200 částic ve čtyřech různých místech

v daném režimu TEM. Software pro analýzu: Gatan Digital Micrograph změřit délku a tloušťku každého rysu, kde tyto jednotlivé rysy světelně zvýraznil.

- Analýza obrazu ve článku [157] byla provedena na digitálně zachycených obrazech, u kterých se snímalo přibližně 100 částic ve 3 až 4 různých místech v daném režimu TEM. Software pro analýzu: Gatan Digital Micrograph změřit délku a tloušťku každého rysu, kde tyto jednotlivé rysy světelně zvýraznil.

Rozdíl mezi vizuální a matematickou analýzou mikrosnímků je:

- U vizuální analýzy snímku se posuzuje rozložení plniva v materiálu (jak je plnivo rozptýleno v polymerní matici)
- U matematické analýzy se hodnotí snímek, který obsahuje plnivo tím, že se počítá přesný rozměr částíček a vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami.

ZÁVĚR

Mezi hlavní cíle bakalářské práce spadá zpracování výhod a nevýhod elektronových mikroskopů (tj. skenovací elektronový mikroskop, transmisní elektronový mikroskop a mikroskop atomárních sil) za účelem lepšího prozkoumání vzorku. Tyto mikroskopy slouží především k pozorování morfologie (molekulové struktury) nanokompozitů ve formě polymer / jíl. Dále hodnocení těchto mikroskopických metod a příprava vzorků z zmiňovaných mikroskopů.

Tématem první části bylo zhodnotit elektronové mikroskopy mezi sebou, zjistit jejich výhody a nevýhody a popsat jejich principy a techniky získávání digitálního obrazu zkoumaného vzorku.

Mezi nejpoužívanější elektronové mikroskopy patří transmisní elektronový mikroskop. Jeho hlavní výhoda oproti SEM a AFM je především velká rozlišovací schopnost. Nevýhodou TEM je velmi náročná příprava preparátů a v neposlední řadě jeho pořizovací cena je dosti vysoká. Po finanční stránce se jeho cena rovná ceně mikrotomů. Ostatní vlastnosti TEM jsou skoro totožné se SEM.

Dalším mikroskopem, který vědci s oblibou používají je skenovací elektronový mikroskop. Výhodou zmiňovaného mikroskopu je především jednoduchá příprava preparátu. Hlavním důvodem a tím i nevýhodami, díky nimž se dává přednost TEM před SEM je především: malá rozlišovací schopnost a nutnost pokovení vzorku před daným pozorováním.

Třetím mikroskopem, který byl zmíněn je mikroskop atomárních sil. Mezi jeho hlavní výhody patří velmi vysoká rozlišovací schopnost. Příprava preparátů je poměrně jednoduchá, jelikož se preparát nemusí pokovovat.

Aby byl vzorek co nejvíce zvětšený, musí být povrch daného preparátu co nejrovnější (pokud možno bez žádných výběžků). Také zde je menší nevýhodou tohoto mikroskopu pořizovací cena, která je dosti vysoká. Cena se pohybuje zhruba kolem 3 500 000 Kč.

V praktické části práce jsem se zabýval 3 hlavními cíly.

Prvním cílem bylo vyhledávání typů mikroskopů, které byly použité v článcích publikovaných v renomovaných časopisech od 1. 1. 2005, které se týkaly polymerních nanokompozitů. Na základě cíle bylo zjištěno, že v 89 článcích ze 111 byly použity pro

pozorování a hodnocení struktury nanokompozitů TEM a v 19 článcích SEM. V některých článcích byla použita kombinace těchto mikroskopů. Převážně SEM s TEM nebo AFM s TEM. Pozorování struktury nanokompozitů pomocí AFM bylo použito ve 3 článcích. Z čehož vyplývá, že hlavní prioritou pro zobrazování snímků je použití TEM, jelikož vykazuje dostatečnou rozlišovací schopnost i za cenu náročné přípravy vzorků.

Druhým cílem bylo vyhledávání metod přípravy vzorků pro jednotlivé mikroskopické metody. Zde bylo zjištěno, že u TEM se vzorky připravují pomocí ultramikrotomu Ultracut Leica UCT s cryo zařízením EM – FCS v 27 % a pomocí ultramikrotomu Reichert – Jung Ultracut E 16 % a autory neuvedených názvů mikrotomů 57 %. Tyto výsledky byly získány ze zpracovaných článků. Ultramikrotomy byly převážně vybaveným z 97 % diamantovým nožem a 2 % skleněným nožem. U SEM se preparáty připravují poměrně jednoduchou cestou, a to nejprve roztříštěním (ochlazením) vzorku v kapalném dusíku a následným pokovením (ve všech zpracovaných článcích se pokovalo zlatem).

Ve článcích používajících AFM byl preparát nejspíš také upravován před pozorováním, ale nebyla uvedena jeho příprava. Což je velká škoda pro zhodnocení.

Ve třetím bodu bylo ze zpracovaných článků zjištěno, že velká většina autorů pozoruje a hodnotí preparáty pouze vizuálně. Ze 111 zpracovaných článků publikovaných od 1.1. 2005 jenom ve 3 článcích, které se týkaly polymerních nanokompozitů typu polymer / MMT, používaly na hodnocení speciální software pro podrobnější analyzování daného preparátu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Odkazy:

- [1] *Nanotechnologie včetně nanochemie* [online]. [cit. 2005-11-16]. Dostupný z WWW:
<<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/orbital/nano/nano2.htm>>
- [2] *Nanotechnologie* [online]. [cit. 2005-11-16]
<<http://fpm.euba.sk/KMVal/MI/Diskusie/antonforro2nanotechnologie.pdf>>
- [3] *There's Plenty of Room ...* [online]. [cit. 2005-11-16]. Dostupný z WWW:
<<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>
- [4] *K. Eric Drexler, Ph.D.* [online]. [cit. 2006-11-16]. Dostupný z WWW:
<<http://e-drexler.com/p/idx04/00/0404drexlerBioCV.html>>
- [5] *Nanotechnology* [online]. [cit. 2005-11-23]. Dostupný z WWW:
<<http://www.zyvex.com/nano>>
- [6] *Úvod do nanotechnologie* [online]. [cit. 2005-11-23]. Dostupný z WWW:
<<http://csnmt.fme.vutbr.cz/OKO/2-6/pruv01.pdf>>
- [7] *Wikipedie – otevřená encyklopedie* [online]. [cit. 2005-11-23]. Dostupný z WWW:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Nanotechnologie>>
- [8] *NANOTECHNOLOGIE* [online]. [cit. 2005-11-23]. Dostupný z WWW:
<<http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2000/xfrolik.htm>>
- [9] *Američan elements* [online]. [cit. 2005-11-25]. Dostupný z WWW:
<<http://www.americanelements.com/nanotech.htm>>
- [10] *Katedra Makromolekulární fyziky* [online]. [cit. 2005-11-28]. Dostupný z WWW:
<<http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyuka/index.php?id=phd>>
- [11] *Nanotechnologie* [online]. [cit. 2005-12-08]. Dostupný z WWW:
<<http://cs.felk.cvut.cz/~xneuman/data/nanotech.html>>
- [12] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2005-12-08]. Dostupný z WWW:
<<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/1.0.html>>
- [13] *Ernst August Fridrich Ruska* [online]. [cit. 2005-12-08]. Dostupný z WWW:
<<http://www.quido.cz/osobnosti/ruska.htm>>
- [14] *Věk elektronové mikroskopie* [online]. [cit. 2005-12-08]. Dostupný z WWW:
<<http://www.scienceworld.cz/sw.nsf/0/B51AB8E153B44E00C1256E970048FBB5?OpenDocument&cast=1>>
- [15] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2005-12-14]. Dostupný z WWW:
<<http://www.paru.cas.cz/lem/book/index.html>>

- [16] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2005-12-14]. Dostupný z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.0.html>>
- [17] *Histologie embryologie* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.lf3.cuni.cz/histologie/materialy/doc/skripta.pdf>>
- [18] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2005-12-14]. Dostupný z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/4.0.html>>
- [19] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2005-12-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.1.html>>
- [20] Williams, D.B., Carter, C.B.: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, 1996 New York
- [21] *Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2005-12-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.natur.cuni.cz/parasitology/parpages/mikroskopickatechnika/elektronovamikroskopie.doc>>
- [22] *Metallic Materials Analysis Group* [online]. [cit. 2006-01-05]. Dostupný z WWW: <http://www.nims.go.jp/analysis/e/002_e.html>
- [23] *FEI – TEM Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2006-01-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Labmetody/Elektronova%20mikroskopie.pdf>>
- [24] *Porovnání možností klasické (vysokovakuové, SEM) a environmentální (ESEM) rastrovací elektronové mikroskopie* [online]. [cit. 2006-01-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/structure/lem/esem/Porovnani.htm>>
- [25] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2006-01-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/8.0.html>>
- [26] *Pokročilé cvičení z fyzikální chemie II.* [online]. [cit. 2006-01-13]. Dostupný z WWW: <<http://atmilab.upol.cz/texty/fyzchem.pdf>>
- [27] *Atomic force microscopy* [online]. [cit. 2006-02-04]. Dostupný z WWW: <www.triple-o.de/pages/application_spm.html>
- [28] *Zviditelňujeme atomy* [online]. [cit. 2006-02-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.fzu.cz/texty/brana/atomy/spm1.php>>
- [29] *Techblog – nanotrubky s diamantovým povlakem* [online]. [cit. 2006-02-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.techblog.cz/nano/nanotrubky-s-diamantovym-povlakem-nejtvrdsi-material-sveta-a-torzni-pruzina.html>>
- [30] *Nanocrystalline diamond* [online]. [cit. 2006-02-04]. Dostupný z WWW: <http://www.bgi.uni-bayreuth.de/annual_report/2004/c_88.phtml>

- [31] *Domov* [online]. [cit. 2005-11-19]. Dostupný z WWW:
<http://s1.lf2.cuni.cz/04/tusm/bf/semin_prace/domov.html>
- [32] *Mikroskopie skenující sondou* [online]. [cit. 2005-11-19]. Dostupný z WWW:
<<http://atmilab.upol.cz/spm.html>>
- [33] *AMF – Atomic force microscopy* [online]. [cit. 2005-11-19]. Dostupný z WWW:
<<http://web.mit.edu/cortiz/www/afm.gif>>
- [34] *Nanotechnology Now* [online]. [cit. 2005-11-19]. Dostupný z WWW:
<http://www.nanotech-now.com/Art_Gallery/antonio-siber.htm>
- [35] *AFM* [online]. [cit. 2005-11-19]. Dostupný z WWW:
<<http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/mschmidt/equipment/equipment.html>>
- [36] *Světelné mikroskopy* [online]. [cit. 2006-03-09]. Dostupný z WWW:
<<http://laboratorni-potreby.cz/dokumenty/Mikroskopy2005.pdf>>
- [37] *Mikroskopy – Světelné mikroskopy* [online]. [cit. 2006-03-09]. Dostupný z WWW:
<<http://www.faf.cuni.cz/docs/study/syllabs/bakalar/bioanalytika/fyz/biofyzika/Mikroskopy.ppt#8>>
- [38] *Fluorescenční mikroskopie* [online]. [cit. 2006-03-09]. Dostupný z WWW:
<<http://www.natur.cuni.cz/parasitology/parpages/mikroskopickatechnika/fluorescencnimikroskopie.doc>>
- [39] *Základní metody světelné mikroskopie* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.mikroskopy.cz/nikon.pdf>>
- [40] *Interferenční mikroskopy* [online]. [cit. 2006-03-11]
<http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/prednasky_2005/03_Interferencni_mikroskop.pdf>
- [41] *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.1.html>>
- [42] *Mikroelektronika A Nanoelektronika* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.spseroznov.cz/persp05/05/musil.pdf>>
- [43] Hoenlein, W., Duesberg, G.S., Graham, A.P., Kreupl, F., Liebau, M., Pamler, W., Seide, R., Unger, E., *Nanoelectronics beyond silicon*, Microelectronic and nanoelectronic Engineering, 2006, 83 (4-9). 619-623
- [44] Waser, R., *Nanoelectronics and information technology*, Wiley-VCH (2003), ISBN 3-527-40363-9.
- [45] *Nanotechnologie v Medicíně* [online], [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.nanomedicina.cz/files/Nanotechnologie.htm>>

- [46] *Začíná věk molekulární nanotechnologie* [online], [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.scienceworld.cz/sw.nsf/0/3C0818C7706B9B93C1256E970048FF0A?OpenDocument&cast=1>>
- [47] *Nanotechnologie a medicína* [online]. [cit. 2005-12-20]. Dostupný z WWW:
<<http://fry.mstu.cz/skola/fmm1/Fmm2003leto/Vav%F8%EDn%20Radek/index.html#fullereny>>
- [48] *Nanosilver* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupný z WWW:
<<http://www.nanosilver.cz/nanotechnologie/>>
- [49] Dutta, J., Hofmann, H., Schmid, G., *European consortium on nanomaterials*, *Advanced Materials*, 1996, 8 (7), 555 – 557
- [50] *The Phyllosilicate Subclass* [online]. [cit.2005-12-10]. Dostupný z WWW:
<<http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/class.htm#phyllo>>
- [51] *NanoFillers / NanoAdditives* [online]. [cit.2006-03-20]. Dostupný z WWW:
<http://www.reade.com/Products/Nanomaterials/nanofillers_nanoadditives.html>
- [52] *Plasty a kaučuk* [online]. [cit.2006-03-20]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ft.utb.cz/czech/upmt/pak/pak-3-4-05-obsah.pdf>>
- [53] *Jíly nejen v optoelektronice a farmacii* [online]. [cit.2006-01-15]. Dostupný z WWW:
<<http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460>>
- [54] BAREŠ, R., *Kompozitní materiály*, SNTL Praha, 1988. – Kompozity
- [55] *Nanostruktury na bázi vrstevnatých minerálů* [online]. [cit.2006-03-14]. Dostupný z WWW:
<<http://csnmt.fme.vutbr.cz/nano02/sbornik/218.pdf>>
- [56] Churchman, G.J, *Appl. Clay Sci*, 2002, 21, 177-189.
- [57] Stein, A.Q., Melde, B.J., Schrodin, R.C, *Adv. Mater*, 2000, 12, 1403 – 1419.
- [58] *Montmorillonit* [online]. [cit.2006-03-14]. Dostupný z WWW:
<http://www.xray.cz/xray/csca/kol2002/doc/miroslav_pospisil.htm>
- [59] Kurková, M., Prau, P., Klika, Z., *Použití kapilární izotachoforézy pro studium interkalace kvartérních solí do montmorillonitu*, *Chemické listy* 2000, 241-244.
- [60] Okamoto, M., Sinha, S., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Polymer Materials Engineering*, 2003, 28 (1), 1539-1641.
- [61] *Supramolekulární sloučeniny* [online]. [cit.2006-03-14]. Dostupný z WWW:
<<http://www.upce.cz/win/priloha/kant-modmaterialy>>
- [62] *Jíly sloužící v nových technologiích* [online]. [cit.2006-03-14]. Dostupný z WWW:

<<http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>>

[63] *Nanokrystalické materiály* [online]. [cit.2006-03-30]. Dostupný z WWW:

<http://www.fzu.cz/oddeleni/magnetism/amorph_cz.html>

[64] Zaragoza, M.V., Vargas, E.R., Rodríguez, F.J. M., Martínez, B.H.M., *Thermal stability and flammability properties of heterophasic PP – EP / EVA / organoclay Nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (6), 1319 – 1325

[65] Jia, Qing-ming, Zheng, Mao-sheng, Chen, Hong-xiang, Shen, Ren-jie, *Morphologies and properties of polyurethane / epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay*, Materials Letters, 2006, 60 (9 – 10), 1306 – 1309

[66] Ahn, Young-Cheol, Paul, D.R., *Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites*, Polymer 2006, 47 (8), 2830 – 2838

[67] Yang, K., Ozisik, R., *Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites*, Polymer, 2006, 47 (8), 2849 – 2855

[68] Zhou, Y., Pervin, F., Biswas, M.A., Rajtar, V.K., Jeelani, S., *Fabrication and characterization of montmorillonite clay – filled SC – 15 epoxy*, Materials Letters, 2006, 60 (7), 869 – 873

[69] Chigwada, G., Wang, D., Jiang, D.D., Wilkie, Ch.A., *Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl – containing modified clay*, Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (4), 755 – 762

[70] Kubiše, D., Ščudla, J., Puffr, R., Sikora, A., Baldrián, J., Kovářová, J., Šlouf, M., Rypáček, F., *Structure and mechanical properties of poly (L – lactide) / layered silicate nanocomposites*, European Polymer Journal, 2006, 42 (4), 888 – 899

[71] Xiang, L., Zhao, X., *Preparation of montmorillonite / titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity*, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296 (1), 131 – 140

[72] Chigwada, G., Wang, D., Wilkie, Ch.A., *Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants*, Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (4) 848 – 855

[73] Chowdhury, F.H., Hosur, M.V., Jeelani, S., *Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon / nanoclay – epoxy laminates*, Materials Science and Engineering: Article in Press, Corrected Proof

[74] Zhao, L., Li, J., Guo, S. Du, Q., *Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene / montmorillonite nanocomposites*, Polymer, 2006, 47 (7), 2460 – 2469

- [75] Meneghetti, P., Qutubuddin, S., *Synthesis, thermal properties and applications of polymer – clay nanocomposites*, *Thermochimica Acta*, 2006, 442 (1 – 2), 74 – 77
- [76] He, A., Wang, L., Li, J., Dong, J., Han, Ch.C., *Preparation of exfoliated isotactic polypropylene / alkyl – triphenylphosphonium – modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization*, *Polymer*, 2006, 47(6), 1767 – 1771
- [77] Wu, Tzong-Ming, Wu, Cheng-Yang, *Biodegradable poly (lactic acid) / chitosan – modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization*, *Polymer Degradation and Stability*, Article in Press, Corrected Proof
- [78] Lu, H., Hu, Y., Li, M., Chen, Z., Fan, W., *Structure characteristics and thermal properties of silane – grafted – polyethylene / clay nanocomposite prepared by reactive extrusion*, *Composites Science and Technology*, Article in Press, Corrected Proof
- [79] Huang, M., Yu, J., Ma, X., *High mechanical performance MMT – urea and formamide – plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites*, *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63 (3), 393 – 399
- [80] Fogelström, L., Antoni, P., Malmström, E., Hult, A., *UV – curable hyperbranched nanocomposite coatings*, *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55 (3), 284 – 290
- [81] Mravčáková, M., Boukerma, K., Omastová, M., Chehimi, M.M., *Montmorillonite / polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties*, *Materials Science and Engineering*, 2006, 26 (2 – 3), 306 – 313
- [82] Bertini, F., Canetti, M., Audisio, G., Costa, G., Falqui, L. *Characterization and thermal degradation of polypropylene – montmorillonite nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (3), 600 – 605
- [83] Xiong, J., Zheng, Z., Jiang, H., Ye, S., Wang, X., *Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Article in Press, Corrected Proof
- [84] Homminga, D., Goderis, B., Dolbnya, I., Groeninckx, G., *Crystallization behavior of polymer / montmorillonite nanocomposites. Part II. Intercalated poly (ϵ -caprolactone) / montmorillonite nanocomposites*, *Polymer*, 2006, 47 (5), 1620 – 1629
- [85] Homminga, D. S., Goderis, B., Mathot, V. B. F., Groeninckx, G., *Crystallization behavior of polymer / montmorillonite nanocomposites. Part III. Polyamide 6 / montmorillonite nanocomposites, influence of matrix molecular weight, and of montmorillonite type and concentration*, *Polymer*, 2006, 47 (5), 1630 – 1639

- [86] Pollet, E., Delcourt, C., Alexandre, M., Dubois, P., *Transesterification catalysts to improve clay exfoliation in synthetic biodegradable polyester nanocomposites*, European Polymer Journal, Article in Press, Corrected Proof
- [87] Wang, T., Wang, M., Zhang, Z., Ge, X., Fang, Y., *Preparation of core (PBA / layered silicate) – shell (PS) structured complex via γ – ray radiation seeded emulsion polymerization*, Materials Letters, Article in Press, Corrected Proof
- [88] Xu, J., Li, R.K.Y., Meng, Y.Z., Mai Y.W., *Biodegradable poly (propylene carbonate) / montmorillonite nanocomposites prepared by direct melt intercalation*, Materials Research Bulletin, 2006, 41 (2), 244 – 252
- [89] Qiu, L., Chen, W., Qu, B., *Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE / MMT and LLDPE / LDH nanocomposites*, Polymer, 47 (3), 922 – 930
- [90] Han, Z., Zhu, H., Shi, J., Lu, G.Q., *A straightforward wet – chemical route to the nanocomposites of general layered clays and metal sulfides*, Materials Letters, Article in Press, Corrected Proof
- [91] Chang, Kung-Chin, Lai, Mei-Chun, Peng, Chih-Wei, Chen, Yi-Tsen, Yeh, Jui-Ming, Lin, Ching-Lung, Yang, Jen-Chang, *Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA – doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na^+ – MMT and organophilic organo – MMT clay platelets*, Electrochimica Acta, Article in Press, Corrected Proof
- [92] Hedenqvist, M.S., Backman, A., Gällstedt, M., Boyd, R.H., Gedde, U.W., *Morphology and diffusion properties of whey / montmorillonite nanocomposites*, Composites Science and Technology, Article in Press, Corrected Proof
- [93] Boukerma, K., Piquemal, Jean-Yves, Chehimi, M.M., Mravčáková, M., Omastová, M., Beaunier, P., *Synthesis and interfacial properties of montmorillonite / polypyrrole nanocomposites*, Polymer, 2006, 47 (2), 569 – 576
- [94] Valadares, L.F., Leite, C.A.P., Galembeck, F., *Preparation of natural rubber – montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer – platelet adhesion*, Polymer, 2006, 47 (2), 672 – 678
- [95] Zeng, H., Gao, Ch., Wang, Y., Watts, P.C.P., Kong, H., Cui, X., Yan, D., *In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes – reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior*, Polymer, 2006, 47 (1), 113 – 122

- [96] Miyagawa, H., Jurek, R.J., Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., *Biobased epoxy / clay nanocomposites as a new matrix for CFRP*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37 (1), 54 – 62
- [97] Önal, M., Çelik, M., *Polymethacrylamide / Na – montmorillonite nanocomposites synthesized by free – radical polymerization*, Materials Letters, 2006, 60 (1), 48 – 52
- [98] Gurmendi, U., Eguiazabal, J.I., Nazabal, J., *Structure and properties of a new polymer nanocomposite based on a poly (hydroxy ether of bisphenol A) matrix*, Composites Science and Technology, Article in Press, Corrected Proof
- [99] Pluart, L.L., Duchet, J., Sautereau, H., *Epoxy / montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties*, Polymer, 2005, 46 (26), 12267 – 12278
- [100] Ray, S. S., Bousmina, M., *Poly (butylene succinate – co – adipate / MMT nanocomposites: effect of organic modifier miscibility on structure, properties, and viscoelasticity*, Polymer, 2005, 46 (26), 12430 – 12439
- [101] Homminga, D., Goderis, B., Dolbnya, I., Reynaers, H., Groeninckx, G., *Crystallization behavior of polymer / montmorillonite nanocomposites. Part I. Intercalated poly (ethylene oxide) / montmorillonite nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (25), 11359 – 11365
- [102] Thellen, Ch., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D'Souza, N.A., Ratto, J. A., *Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L – lactide) blown films*, Polymer, 2005, 46 (25), 11716 – 11727
- [103] Xu, Jun-Ting, Zhao, Yan-Qin, Wang, Q., Fan, Zhi-Qiang, *Isothermal crystallization of intercalated and exfoliated polyethylene / montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization*, Polymer, 2005, 46 (25), 11978 – 11985
- [104] González, I., Eguiazábal, J.I., Nazábal, J., *Rubber – toughened polyamide 6 / clay nanocomposites*, Composites Science and Technology, Article in Press, Corrected Proof
- [105] Wang, Hong-Wen, Dong, Rui-Xuan, Chu, Hsuan-Chih, Chang, Kung-Chin, Lee, Wan-Chia, *Improvements on the synthesis and properties of fluorinated polyimide – clay nanocomposites by using double – swelling agents*, Materials Chemistry and Physics, 2005, 94 (1), 42 – 51
- [106] Tung, J., Gupta, R.K., Simon, G.P., Edward, G.H., Bhattacharya, S.N., *Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt – blended nylon 6 nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (23), 10405 – 10418

- [107] Ray, S. S., Bousmina, M., *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*, Progress in Materials Science, 2005, 50 (8), 962 – 1079
- [108] Ke, Z., Yongping, B., *Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization*, Materials Letters, 2005, 59 (27), 3348 – 3351
- [109] Peeterbroeck, S., Alexandre, M., Jérôme, R. Dubois, Ph., *Poly (ethylene – co – vinyl acetate) / clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (2), 288 – 294
- [110] Camino, G., Tartaglione, G., Frache, A., Manfredi C., Costa ,G., *Thermal and combustion behaviour of layered silicate – epoxy nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (2), 354 – 362
- [111] Lingaiah, S., Shivakumar, K. N., Sadler, R., Sharpe, M., *A method of visualization of dispersion of nanoplatelets in nanocomposites*, Composites Science and Technology, 2005, 65 (14), 2276 – 2280
- [112] Zammarano, M., Franceschi, M., Bellayer, S., Gilman, J.W., Meriani, S., *Preparation and flame resistance properties of revolutionary self – extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides*, Polymer, 2005, 46 (22), 9314 – 9328
- [113] Morlat-Therias, S., Mailhot, B., Gardette, Jean-Luc, Silva, C. D., Haidar, B. Vidal, A., *Photooxidation of ethylene – propylene – diene / MMT nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (1), 78 – 85
- [114] Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.Y., P. Lim, Q., Liu, T.X., *Biopolymer chitosan / montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 90 (1), 123 – 131
- [115] Jing, Ch., Chen, L., Shi, Y., Jin, X., *Synthesis and characterization of exfoliated MEH – PPV / clay nanocomposites by in situ polymerization*, European Polymer Journal, 2005, 41 (10), 2388 – 2394
- [116] Zhao, J., Morgan, A.B., Harris, J.D., *Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*, Polymer, 2005, 46 (20), 8641 – 8660
- [117] Wooster, T.J., Abrol, S., MacFarlane, D.R., *Rheological and mechanical properties of percolated cyanate ester nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (19), 8011 – 8017

- [118] Osman, M.A., Rupp, J.E.P., Suter, U. W., *Effect of non – ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene – layered silicate nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (19), 8202 – 8209
- [119] Benetti, E. M., Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Ferrara, G., Ferraro, A., Consalvi, M. Fantinel, F., *Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (19), 8275 – 8285
- [120] Salem, N., Shipp, D.A., *Polymer – layered silicate nanocomposites prepared through in situ reversible addition – fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, Polymer, 2005, 46 (19), 8573 – 8581
- [121] Diagne, M., Guèye, M., Vidal, L., Tidjani, A., *Thermal stability and fire retardant performance of photo - oxidized nanocomposites of polypropylene – graft – maleic anhydride / clay*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 89 (3), 418 – 426
- [122] Li, H., Yu, Y., Yang, Y., *Synthesis of exfoliated polystyrene / montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier*, European Polymer Journal, 2005, 41 (9), 2016 – 2022
- [123] Wu, D., Zhou, Ch., Hong, Z., Mao, D., Bian, Z., *Study on rheological behaviour of poly (butylene terephthalate) / montmorillonite nanocomposites*, European Polymer Journal, 2005, 41 (9), 2199 – 2207
- [124] Gianelli, W., Ferrara, G., Camino, G., Pellegatti, G., Rosenthal, J., Trombini, R.C., *Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (18), 7037 – 7046
- [125] Noda, N., Lee, Yu-Hsin, Bur, A.J., Prabhu, V.M., Snyder, Ch.R., Roth, S.C., McBrearty, M., *Dielectric properties of nylon 6 / clay nanocomposites from on - line process monitoring and off - line measurements*, Polymer, 2005, 46 (18), 7201 – 7217
- [126] Bhiwankar, N.N., Weiss, R.A., *Melt – intercalation of sodium – montmorillonite with alkylamine and quarternized ammonium salts of sulfonated polystyrene ionomers*, Polymer, 2005, 46 (18), 7246 – 7254
- [127] Peng, M., Li, H., Wu, L., Chen, Y., Zheng, Q., Gu, W., *Organically modified layered – silicates facilitate the formation of interconnected structure in the reaction – induced phase separation of epoxy / thermoplastic hybrid nanocomposite*, Polymer, 2005, 46 (18), 7612 – 7623
- [128] Plummer, Ch. J.G., Rodlert, M., Bucaille, Jean-Luc, Grünbauer, H.J.M., Manson, E., *Correlating the rheological and mechanical response of polyurethane nanocomposites containing hyperbranched polymers*, Polymer, 2005, 46 (17), 6543 – 6553

- [129] Barber, G.D., Calhoun, B.H., Moore, R.B., *Poly (ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion*, Polymer, 2005, 46 (17), 6706 – 6714
- [130] Ding, Ch., Guo, B., He, H., Jia, D., Hong, H., *Preparation and structure of highly confined intercalated polystyrene / montmorillonite nanocomposite via a two – step ethod*, European Polymer Journal, 2005, 41 (8), 1781 – 1786
- [131] Dazhu, Ch., Haiyang, Y., Pingsheng, H., Weian, Z., *Rheological and extrusion behavior of intercalated high – impact polystyrene / organo MMT nanocomposites*, Composites Science and Technology, 2005, 65 (10), 1593 – 1600
- [132] Laachachi, A., Leroy, E., Cochez, M., Ferriol, M., Cuesta, J.M. L., *Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly (methyl methacrylate)*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 89 (2), 344 – 352
- [133] Chaudhary, D.S., Prasad, R., Gupta, R.K., Bhattacharya, S.N., *Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA – based clay nanocomposites*, Thermochemica Acta, 2005, 433 (1–2), 187 – 195
- [134] Colombo, E.B.P., Manias, E., *SiOC glass modified by montmorillonite clay*, Ceramics International, Article in Press, Corrected Proof
- [135] Pourabas, B., Raeesi, V., *Preparation of ABS / montmorillonite nanocomposite using a solvent / non – solvent method*, Polymer, 2005, 46 (15), 5533 – 5540
- [136] Wu, Tzong-Ming, Liu, Chuh-Yi, *Poly (ethylene 2,6 – naphthalate) / layered silicate nanocomposites: fabrication, crystallization behavior and properties*, Polymer, 2006, 46 (15), 5621 – 5629
- [137] Yu, T., Lin, J., Xu, J., Chen, T., Lin, S., *Novel polyacrylonitrile nanocomposites containing Na – montmorillonite and nano SiO₂ particle*, Polymer, 2005, 46 (15), 5695 – 5697
- [138] Lee, Dong-ho, Kim, Hyuk-soo, Yoon, Keun-byoung, Min, K.E., Seo, K.H., Noh, S.K., *Polyethylene / MMT nanocomposites prepared by in situ polymerization using supported catalyst systems*, Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6 (5), 457 – 462
- [139] Uthirakumar, P., Hahn, Y.B., Nahm, K.S., Lee, Youn-Sik, *Exfoliated high – impact polystyrene / MMT nanocomposites prepared using anchored cationic radical initiator – MMT hybrid*, European Polymer Journal, 2005, 41 (7), 1582 – 1588
- [140] Lee, J.A., Kontopoulou, M., Parent, J.S., *Synthesis and characterization of polyethylene – based ionomer nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (14), 5040 – 5049

- [141] Xie, S., Zhang, S., Liu, H., Chen, G., Feng, M., Qin, H., Wang, F., Yang, M., *Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon – 6 / montmorillonite nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (14), 5417 – 5427
- [142] Kotek, J., Kelnar, I., Studenovský, M., Baldrian, J., *Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene – clay nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (13), 4876 – 4881
- [143] Someya, Y., Shibata, M., *Morphology, thermal, and viscoelastic properties of poly (glycidyl methacrylate – co – methyl methacrylate) – based nanocomposites with various organo - modified clays*, Polymer, 2005, 46 (13), 4891 – 4898
- [144] Rehab, A., Salahuddin, N., *Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay*, Materials Science and Engineering, 2005, 399 (1 – 2), 368 – 376
- [145] Zhang, J., Jiang, D.D., Wilkie, Ch.A., *Polyethylene and polypropylene nanocomposites based upon an oligomerically modified clay*, Thermochimica Acta, 2005, 430 (1-2), 107 – 113
- [146] Lee, Y.H., Lee, J.H., An, In-Gu, Kim, Ch., Lee, D.S., Lee, Y.K., Nam, Jae-Do, *Electrospun dual – porosity structure and biodegradation morphology of Montmorillonite reinforced PLLA nanocomposite scaffolds*, Biomaterials, 2005, 26 (16), 3165 – 3172
- [147] Stretz, H.A., Paul, D.R., Cassidy, P.E., *Poly (styrene – co – acrylonitrile) / MMT organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (11), 3818 – 3830
- [148] Ren, J., Huang, Y., Liu, Y., Tang, X., *Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride) / compatibilizer / organophilic – MMT nanocomposites by melt intercalation*, Polymer Testing, 2005, 24 (3), 316 – 323
- [149] Xiao, J., Hu, Y., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Fan, W., *Preparation and characterization of poly (butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic – modified MMT*, European Polymer Journal, 2005, 41 (5), 1030 – 1035
- [150] Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., Krasnikowa, N., *Preparation and properties of compatibilized LDPE / organo – modified MMT nanocomposites*, European Polymer Journal, 2005, 41 (5), 1115 – 1122
- [151] Wang, M., Hsieh, A.J., Rutledge, G.C., *Electrospinning of poly (MMA – co – MAA) copolymers and their layered silicate nanocomposites for improved thermal properties*, Polymer, 2005, 46 (10), 3407 – 3418

- [152] Zhong, Y., Zhu, Z., Wang, Shi-Qing, *Synthesis and rheological properties of polystyrene / layered silicate nanocomposite*, Polymer, 2005, 46 (9), 3006 – 3013
- [153] Gatos, K. G., Karger-Kocsis, J., *Effects of primary and quaternary amine intercalants on the organoclay dispersion in a sulfur – cured EPDM rubber*, Polymer, 2005, 46 (9), 3069 – 3076
- [154] Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., Shen, D., *Photo – oxidative degradation of polypropylene / montmorillonite nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (9), 3149 – 3156
- [155] Chow, W.S., Bakar, A. A., Ishak, Z.A.M., Karger-Kocsis, J. Ishiaku, U.S., *Effect of maleic anhydride – grafted ethylene – propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6 / polypropylene nanocomposites*, European Polymer Journal, 2005, 41 (4), 687 – 696
- [156] Sharif, J., Yunus, W.Z.W., Dahlan, K.Z.H.M., Ahmad, M.H., *Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber / clay nanocomposites*, Polymer Testing, 2005, 24 (2), 211 – 217
- [157] Stretz, H.A., Paul, D.R., Li, R., Keskkula, H., Cassidy, P.E., *Intercalation and exfoliation relationships in melt – processed poly (styrene – co – acrylonitrile) / MMT nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (8), 2621 – 2637
- [158] Fu X.A., Qutubuddin S., *Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283 (2), 373 – 379
- [159] Kurian, M., Galvin, M.E., Trapa, P.E., Sadoway, D.R., Mayes, A.M., *Single – ion conducting polymer – silicate nanocomposite electrolytes for lithium battery applications*, Electrochimica Acta, 2005, 50 (10), 2125 – 2134
- [160] Lee, Sang-Soo, Ma, Y.T., Rhee, Hee-Woo, Kim, J., *Exfoliation of layered silicate facilitated by ring – opening reaction of cyclic oligomers in PET – clay nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (7), 2201 – 2210
- [161] Jiang, T., Wang, Yu-hua, Yeh, Jen-Taot, Fan, Zhi-qiang, *Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6 / clay nanocomposite*, European Polymer Journal, 2005, 41 (3), 459 – 466
- [162] Paul, M.A., Delcourt, C., Alexandre M., Degée, Ph., Monteverde, F., Dubois, Ph., *Polylactide / montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 87 (3), 535 – 542
- [163] Osman, M.A., Rupp, J.E.P., Suter, U.W., *Tensile properties of polyethylene – layered silicate nanocomposites*, Polymer, 2005, 46 (5), 1653 – 1660

- [164] Uthirakumar, P., Song, Min-Ki, Nah, Ch., Lee, Youn-Sik, *Preparation and characterization of exfoliated polystyrene / clay nanocomposites using a cationic radical initiator – MMT hybrid*, European Polymer Journal, 2005, 41 (2), 211 – 217
- [165] Ding, Ch., Jia, D., He, H., Guo, B., Hong, H., *How organo – montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene*, Polymer Trstiny, 2005, 24 (1), 94 – 100
- [166] Wang, J., Hu, Y., Wang, S., Chen, Z., *Sonochemical one – directional growth of montmorillonite – polystyrene nanocomposite*, Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12 (3), 165 – 168
- [167] Yei, Ding-Ru, Kuo, Shiao-Wei, Fu, Huei-Kuan, Chang, Feng-Chih, *Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant / cyclodextrin inclusion complex*, Polymer, 2005, 46 (3), 741 – 750
- [168] Cao, X., Lee, L.J., Widya, T., Macosko, Ch., *Polyurethane / clay nanocomposites foams: processing, structure and properties*, Polymer, 2005, 46 (3), 775 – 783
- [169] Choi, Y.S., Xu, M., Chung, I.J., *Synthesis of exfoliated acrylonitrile – butadiene – styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer*, Polymer, 2005, 46 (2), 531 – 538
- [170] Zhang, Z., Zhang, L., Li, Y., Xu, H., *New fabricate of styrene – butadiene rubber / montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization*, Polymer, 2005, 46 (1), 129 – 136
- [171] Liu, H., Zhang, W., Zheng, S., *Montmorillonite intercalated by ammonium of octaaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin*, Polymer, 2005, 46 (1), 157 – 165
- [172] Wang, S., Song, C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., Zhang, B., Takeuchi, S., *Characteristics and biodegradation properties of poly (3 – hydroxybutyrate – co – 3 – hydroxyvalerate) / organophilic montmorillonite (PHBV / OMMT) nanocomposite*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 87 (1), 69 – 76
- [173] Wang, De-Yi, Wang, Yu-Zhong, Wang, Jun-Sheng, Chen, Dan-Qi, Zhou, Q., Yang, B., Li, Wei-Yi, *Thermal oxidative degradation behaviours of flame - retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group / MMT nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 87 (1), 171 – 176
- [174] Zhao, Ch., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., *Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene / clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2005, 87 (1), 183 – 189

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MIT – Massachusetts Institute of Technology

TEM – Transmisní elektronová mikroskopie

SEM – Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

STEM – Kombinace skenování a transmisní elektronová mikroskopie

AFM – Mikroskopie meziatomárních sil „Atomic force microscopy“

STM – (Scanning Tunnelling Microscope – Řádkovací tunelový mikroskop).

MMT – Montmorillonit

POSS – Poly oligomeric silsesquioxane PE – polyetylen

PEI – poly (ether imid)

PP – polypropylen

PS – polystyren

ABS – akrylonitril butadien styren

PBA – polybutyl akrylát

EP – epoxidové pryskyřice

PA6 – polyamid 6

NR – přírodní kaučuk

CDCA – poly (glycidyl metakrylát-co-methyl metakrylát)

POSS – polyhedral oligomeric silsesquioxane

Si – křemík

SiO₂ – oxid křemičitý

TiO₂ – oxid titaničitý

ZnO – oxid zinečnatý

Fe₂O₃ – oxid železitý

Fe₃O₄ – oxid železnato – železitý

PBT – polybutylentereftalát

PET – polyetylentereftalát

PLA – poly – l – laktid

PVP – polyvinyliden pyrrolidon

SBR – styren butadienový kaučuk

PU – polyuretan

PLLA – poly (L – laktik acid)

Al (OH)₃ – hydroxid hlinitý

DAETPB – 2 – (dimethylamin)ethyl trifenyl bromid

ODA – 4, 4 - oxydanilín

PiCN – polyimid – jílový nanokompozit

Ka – katoda

A – anoda

KO – kondenzor

O – objektiv

R – skanovací cívky

P – preparát

E – bloček

C – držák objektu

A – rameno

S₁, S₂ – pružinový závěs

p – podpěra ramena

B – základní desk

Kn – nůž

obj. % – objemové %

hm. % – hmotnostních %

UV záření – ultrafialové záření

H – křížový stolek

F – síla u AFM

d – průměr částice

S – obsah plochy

G – goniometrický stolek

TED – detektor transmitovaných elektronů

AED – detektor absorbovaných elektronů

SED – detektor sekundárních elektronů

OED – detektor odtržených elektronů

XD – detektor rentgenového záření

VM – vakuová měrka

inf. – informace

VS – vychylovací systém obrazovky

OB – obrazovka

RG – rastrovací generátor

Z – zesilovač

RV – regulátor vakua

DV – difúzní vývěva

R – rotační vývěva

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Srovnání světa v rozměrech nanometrů
- Obr. 2. Schéma elektronového a optického mikroskopu
- Obr. 3. Řez transmisním elektronovým mikroskopem (TEM)
- Obr. 4. Obecné schéma ultramikrotomu
- Obr. 5. Katoda z LaB6
- Obr. 6. Termoemisioní wolframová katoda
- Obr. 7. Transmisní elektronový mikroskop (pracoviště)
- Obr. 8. Zjednodušené blokové schéma SEM
- Obr. 9. Výzkumné pracoviště SEM
- Obr. 10. Schéma skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu
- Obr. 11. Přehled metod použitelných pro přípravu preparátů pro SEM
- Obr. 12. Hrot AFM snímající povrch vzorku v trojrozměrném prostoru
- Obr. 13. Schematický náčrt uspořádání STM
- Obr. 14. Hrot a část raménka AFM
- Obr. 15. Hrot a část raménka AFM
- Obr. 16. Ukázka struktury nanotrubic
- Obr. 17. Atomic Force Microscopy (mikroskopie meziatomárních sil)
- Obr. 18. Schematický náčrt uspořádání AFM
- Obr. 19. Princip ohybu u AFM
- Obr. 20. Graf závislosti celkové síly na hrot
- Obr. 21. Ukázka nekontaktního režimu AFM měření latexových kalibračních částic
- Obr. 22. Testování a identifikace DNA
- Obr. 23. Atomic force microscopy (AFM)
- Obr. 24. Optický (světelný) mikroskop
- Obr. 25. Interferenční mikroskop – Epival

Obr. 26. Porovnání konstrukce světelného mikroskopu, transmisního a skanovacího elektronového mikroskopu

Obr. 27. Definice makrosystému, mikrosystému a nanosystému z hlediska velikosti struktury, energiového spektra elektronů a charakteru fyzikálních jevů

Obr. 28. Schéma Drexlerova nanorobota

Obr. 29. Nanorobot mezi molekulami v živém organismu

Obr. 30. Struktura selektivních sorbentů

Obr. 31. Struktura montmorillonitu

Obr. 32. Struktura montmorillonitu názornější

Obr. 33. Schéma ion – výměnné interkalace

Obr. 34. Možné způsoby rozptýlení částic montmorillonitu do polymerní matrice

Obr. 35. Schematické znázornění nanokrystalické struktury

Obr. 36. Struktura nanokompozitní vrstvy – feromagnetická zrna

Obr. 37. Mikroskop JEOL JEM 100 CX

Obr. 38. Mikroskop JEOL JEM 1010

Obr. 39. Mikroskop JEOL JEM 1200 EX

Obr. 40. Mikroskop JEOL JEM 2000 FX

Obr. 41. Mikroskop JEOL JEM 2010

Obr. 42. Mikroskop HITACHI H – 600

Obr. 43. Mikroskop HITACHI H – 7500

Obr. 44. Mikroskop PHILIPS CM 10

Obr. 45. Mikroskop PHILIPS CM 120

Obr. 46. Mikroskop PHILIPS CM 200

Obr. 47. Mikroskop PHILIPS EM 208

Obr. 48. Mikroskop PHILIPS 400 T

Obr. 49. Mikroskop Zeiss EM 900

Obr. 50. Mikroskop FEI TECNAI 20

Obr. 51. Mikroskop FEI TECNAI G220

Obr. 52. Mikroskop OMEGA LEO 912

Obr. 53. Mikroskop JEOL JSM – 35 C

Obr. 54. Mikroskop JEOL JSM – 5800

Obr. 55. Mikroskop HITACHI S – 800

Obr. 56. Mikroskop HITACHI S – 2700

Obr. 57. Mikroskop PHILIPS XL 30 ESEM

Obr. 58. Mikroskop LEICA Cambrige S 360

Obr. 59. Mikroskop LEO – 435

Obr. 60. Mikroskop Nanoscope III Thermo – Microscopes

Obr. 61. Ultracut Leica UCT s cryo zařízením EM-FCS

Obr. 62. TEM snímek nanokompozitu – EVA/ 4 hm. % organofilizovaného MMT – Cloisite 20 A. [64]

Obr. 63. TEM snímek nanokompozitu EVA + 5 hm.% organofilizovaný MMT - Cloisitu[®] 30B [109]

Obr. 64. TEM snímky vzorků (a) polyuretan + epoxidová pryskyřice + 1 hm. % MMT organofilizovaného hexadecyl trimethyl ammonium bromidem MMT a (b) polyuretanu + 1 hm. % MMT organofilizovaného hexadecyl trimethyl ammonium bromidem. [65]

Obr. 65. TEM snímky ukazují: (a) PMMA s 30 % akrylátu Boltorn[®] H30 a 5 hm.% Na⁺ MMT přidané před akrylací, (b) PMMA s 30 % akrylátu Boltorn[®] H30 a 5 hm. % Na⁺ MMT přidané po akrylací, (c) a (d) mají pouze jiný obsah akrylátu Boltorn[®] H30 (70 %) s 5 hm. % Na⁺ MMT. [80]

Obr. 66. TEM snímek nanokompozitů PVP (polyvinyliden pyrrolidon) s obsahem Na⁺/MMT: (a) 1 obj. %, (b) 1.7 obj. % a (c) 3.3 obj.%. [92]

Obr. 67. TEM snímek nanokompozitů PLA – Cloisite 25A: (a) malé zvětšení, (b) velké zvětšení, (c) střední zvětšení [102]

Obr. 68. TEM snímek nanokompozitů PP / Cloisite 15A [142]

Obr. 69. TEM snímky pro různé polyimidy obsahující 3 hm.% MMT různě organofiliz: (a,b) (2-dimethylaminethyl trifenyl bromid) - 4,4-oxydanilín/MMT, a (c,d) (2-dimethylaminethyl trifenyl bromid) – MMT, (e,f) ODA-MMT, a (g,h) Na-MMT. [105]

Obr. 70. SEM snímky PP a PP/montmorillonitu (OMMT, DK1) modifikovaného 16-C alkyl kvartérní amonnou solí, kde číslo za zkratkou označuje ultrazvukovou úpravu (a, c) nerozptýlený MMT v polymerní matrici (b, d) rozptýlený MMT v polymerní matrici za pomoci ultrazvuku (e) samotný PP [74]

Obr. 71. SEM snímky různých druhů materiálů. (a) SEM snímek přírodního kukuřičného škrobu (b) SEM snímek močovino formamidového – zvláčeného termoplastického kukuřičného škrobu (UFTPCS). (c) SEM snímek UFTPCS/MMT (d) TEM snímek UFTPCS/MMT [79]

Obr. 72. SEM snímky žíhaných částec (a) čistého MMT; (b) MMT / 7,3 obj. % TiO_2 ; (c) MMT / 22,7 obj. % TiO_2 ; (d) MMT / 37,0 obj. % TiO_2 [71]

Obr. 73. AFM snímek PA6/ organofilizovaný MMT – Organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT) byl připraven ion – výměnou reakcí mezi Na^+ - MMT a oktadecyl amoniovou solí, (pokleповý režim) připraveného v tavenině polymeru [161]

Obr. 74. AFM snímky příčného řezu nanokompozitů typu PU/organofilizovaný MMT (s augentovým jílem) lišící se obsahem organofilizovaným MMT [83]