

Vliv modifikace vrstevnatých jílů na vlastnosti PVC

Jiří Šmotek

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jiří ŠMOTEK

Osobní číslo: T08950

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Vliv modifikace vrstevnatých jíílů na vlastosti PVC

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární studii zaměřenou na:

- přehled používaných vrstevnatých jíílů v matrici PVC
- vliv modifikovaných jíílů na finální vlastnosti PVC



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Wypych, G. Handbook of filler. 3rd ed. ChemTec Publishing, 2010, ISBN: 978-1-895198-41-6.

Utracki, L.A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, Volumes 1-2. Smithers Rapra Technology, 2004, Electronic ISBN: 978-1-61583-122-7.

Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. Handbook of Clay Science, Elsevier Ltd. All rights reserved, 2006, ISBN 10: 0-08-044183-1.

Odborné články z licencovaných databází.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jitka Zýková

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

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

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

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

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

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

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Literární rešerše bakalářské práce je rozdělena na několik kapitol. První část se věnuje hojně užívanému termoplastu PVC, jehož vlastnosti mohou být zušlechťovány za účelem zlepšení například mechanických, tepelných nebo bariérových charakteristik. Jednou z mnoha možností modifikace vlastností PVC je příprava nanokompozitních materiálů na bázi vrstevnatých jílu, jejichž základní složení je uvedeno v následující kapitole. Současně je zde obecně popsána struktura, příprava a vlastnosti nanokompozitních materiálů typu polymer/jíl. Další oddíl je již zaměřen na nanokompozity o složení PVC/jíl, popisuje rovněž vliv modifikace vrstevnatých jílu na jednotlivé vlastnosti tohoto nanokompozitu, což bylo zároveň hlavním cílem práce.

Klíčová slova: PVC, vrstevnaté jíly, interkalace, polymerní nanokompozity, PVC/jíl

ABSTRACT

The literature study of the bachelor thesis is divided into few main parts. The first part is interested in the most widespread thermoplastic materials, namely PVC. The various kinds of the ways to modify PVC properties for example mechanical, thermal and barrier have been used. The nanocomposite preparation type of polymer/layered clay could be one of the methods. The main characteristics of layered clay are summarised in the next part of this work. Further, the structure, preparation and properties of polymer/layered clay are described. The last section is focused on PVC/layered clay studying and the main aim of the thesis is also included which is the influence of layered clay modification on PVC properties.

Keywords: PVC, layered clays, intercalation, polymer nanocomposites, PVC/clay

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Jitce Zýkové za odborné rady, ochotu a trpělivost.

Poděkování patří také okolí mých nejbližších za všestrannou podporu.

Motto:

„Staří vojáci neumírají – prostě mizí. Staré plasty neskonají – drží se a zůstávají.“

Herman Mark

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

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 8 |
| 1 PVC (POLYVINYLCHLORID) | 9 |
| 1.1 HISTORIE PVC | 9 |
| 1.2 MONOMER VC (VINYLCHLORID)..... | 10 |
| 1.3 VÝROBA PVC | 10 |
| 1.4 PŘÍSADY PRO PVC | 15 |
| 1.4.1 Stabilizátory | 15 |
| 1.4.2 Kostabilizátory | 15 |
| 1.4.3 Změkčovadla PVC | 16 |
| 1.4.4 Plniva PVC..... | 17 |
| 1.4.5 Maziva..... | 18 |
| 1.5 VLASTNOSTI A POUŽITÍ PVC | 18 |
| 2 JÍLY V MATRICI POLYMERU | 23 |
| 2.1 JÍLY A JÍLOVÉ MINERÁLY | 23 |
| 2.1.1 Jíly | 23 |
| 2.1.2 Jílové minerály | 23 |
| 2.2 POLYMER/JÍL NANOKOMPOZITY | 28 |
| 2.2.1 Co jsou nanokompozity?..... | 28 |
| 2.2.2 Struktura polymer/jíl nanokompozitů | 30 |
| 2.2.3 Příprava polymer/vrstevnatý jíl nanokompozitů..... | 31 |
| 2.2.4 Vlastnosti polymer/jíl nanokompozitů | 34 |
| 3 VLIV MODIFIKACE VRSTEVNATÝCH JÍLŮ NA ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY PVC | 39 |
| 3.1 JÍLY V MATRICI PVC | 39 |
| 3.2 PŘÍPRAVA PVC/MMT NANOKOMPOZITŮ | 40 |
| 3.3 VLASTNOSTI PVC/JÍL NANOKOMPOZITŮ | 42 |
| 3.3.1 Morfologické vlastnosti | 42 |
| 3.3.2 Mechanické vlastnosti | 43 |
| 3.3.3 Tepelné vlastnosti..... | 45 |
| 3.3.4 Ohnivzdornost | 47 |
| 3.3.5 Jiné vlastnosti | 49 |
| ZÁVĚR | 52 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 54 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 57 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 59 |
| SEZNAM TABULEK | 61 |

ÚVOD

Vědci se po desetiletí zabývali mikrokompozity. První myšlenkou použití mikroplniva, zejména skleněných a uhlíkových vláken, bylo nahrazení dražší polymerní matrice levnějším produktem a docílení nižší ceny finálního produktu. Plniva se však také používala z důvodu snadné dostupnosti. Nově používané nanočástice poskytují nevídaný měrný povrch (např. bentonity až 800 m²/g v porovnání se sazemi, jejichž měrný povrch dosahuje 150 m²/g). Výsledkem je, že nanokompozity s obsahem malého množství jílu (optimálně do 5 hm. % procent) vykazují v mnoha ohledech vylepšené vlastnosti.

Nanotechnologie poskytují unikátní příležitosti pro rozvoj nových materiálů. Toto odvětví výzkumu přitahuje velkou pozornost kvůli možnostem uplatnění v oblastech, jako jsou elektronika, optika, keramika nebo polymerní nanokompozity. S rostoucími nároky na lehkost nebo toxicitu výrobků nacházejí nanomateriály s výhodnými fyzikálními znaky další uplatnění.

Začleňování anorganických nanočástic do polymerních systémů vedlo ke vzniku polymerních nanokompozitů, jejichž charakteristiky v mnoha ohledech překonávají tradičně plněné polymerní systémy. Výjimečné funkce spočívají v tepelné odolnosti, ohnivzdornosti, odolnosti vůči vlhku nebo chemické stálosti. Dávkování plniv v nanoměřítku umožňuje maximalizovat vlastnosti daného polymerního materiálu pro účely současných vojenských, leteckých i komerčních požadavků. Díky hydrofobnímu charakteru většiny polymerních matic a hydrofilní povaze jílu je nezbytným krokem pro přípravu kompatibilního nanokompozitního systému typu polymer/jíl úprava jílu interkalačními činidly. Modifikace jílu má za úkol jednak zvětšení mezivrstevné vzdálenosti, snížení interakce mezi jednotlivými vrstvami jílu a také zvýšení interakcí mezi těmito vrstvami a polymerní maticí právě díky změně charakteru povrchu plniva. [1]

Současný průmysl v oblasti polymerních materiálů využívá v rostoucí míře účinných úprav jílových minerálů (automobilový průmysl, obaly, ale třeba také vnitřky tenisových míčků). Hlavním cílem této práce je vypracování literární rešerše zabývající se modifikací vrstevnatých jílu a jejich následným vlivem na vlastnosti matrice PVC.

1 PVC (POLYVINYLCHLORID)

1.1 Historie PVC

PVC je jedním z nejstarších syntetických materiálů s dlouhou historií v průmyslové výrobě. Badatelé ho náhodně objevili v 19. století a to nejméně ve dvou případech. Poprvé to byl v roce 1838 francouzský fyzik a chemik Henri Victor Regnault (Obr. 1) a podruhé v roce 1872 Němec Eugen Baumann. V obou případech byl polymer objeven ve formě pevné bílé hmoty z vinylchloridu (VC), který byl vystaven slunečnímu záření. Materiál byl obtížně zpracovatelný a nikdo ho neuměl komerčně aplikovat. [2]



Obr. 1 Henri Victor Regnault

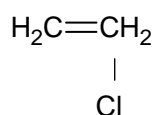
V roce 1913 získal patent na výrobu PVC německý vynálezce Friedrich Heinrich August Klatte s metodou polymerizace VC prostřednictvím slunečního záření. PVC však ještě nebyl stabilní. K nejvýznamnějšímu průlomů došlo v USA, když si společnost BFGoodrich najala vědce Walda Semona za účelem nahrazení stále dražšího přírodního kaučuku. PVC byl využit nejprve jako voděodolné nátěry pro textilní vlákna. Poptávka po tomto materiálu ovšem gradovala během druhé světové války, když PVC nahradil tradiční gutaperču pro izolaci vedení válečných lodí. [2]

Během padesátých let dvacátého století zavedlo výrobu PVC množství firem a jeho produkce ve světě dramaticky rostla. Odolnost plastu vůči světlu, chemikáliím i korozi z něj postupně učinilo ideální volbu pro aplikace ve stavebním průmyslu. Rezistence proti extrémním teplotám umožnila prostřednictvím PVC transport vody pro tisíce domácností a podniků. Od osmdesátých let produkovalo PVC asi dvacet společností. Dnes je PVC třetí

nejprodávanejší polymerní hmotou na světě, po polyetylenu a polypropylenu. Nízké náklady, excelentní odolnost a zpracovatelnost – to jsou předpoklady pro uplatnění PVC např. pro zdravotnický, IT, dopravní, textilní i stavební průmysl. [2]

1.2 Monomer VC (vinylchlorid)

Vinylchlorid (Obr. 2) je toxická plynná látka s b. v. $-13,9^{\circ}\text{C}$, jejíž polymerací získáváme PVC. Maximální přípustná koncentrace při výrobě a zpracování se pohybuje od 2 ppm (pro nové provozy) do 5 ppm (pro staré provozy), kvůli rakovinotvornému působení na játra a ledviny. [3]



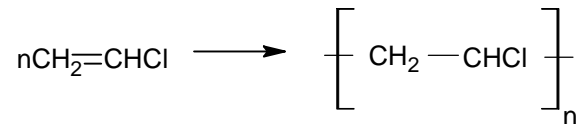
Obr. 2 Molekula VC

Většinou se VC získává tradiční dvoustupňovou metodou, oxychlorací, z etylenu a chloru. Např. společnost EVC (Evropa) rozvíjí novější jednostupňový způsob výroby z etylenu. Výhody spočívají v nižší spotřebě energie a v redukci emisí. [4]

Při přímé chloraci reaguje etylen a chlor (vznikající elektrolýzou soli) v přítomnosti katalyzátoru za vzniku meziprojektu EDC (etylendichlorid). Ten je za vysokých teplot krakován na vinylchlorid monomer. EDC vzniká i při reakci chlorovodíku jako vedlejšího produktu výše uvedené reakce za přítomnosti katalyzátoru a kyslíku. Takovým způsobem probíhá oxychlorace. Pokud je EDC vniklý tímto procesem dehydratován a krakován, vzniká znovu monomerní VC. [2]

1.3 Výroba PVC

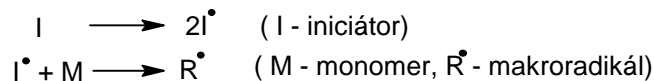
Výroba PVC probíhá radikálovým mechanismem, uplatňují se techniky suspenzní (nejpoužívanější), emulzní a nověji blokové polymerace. Schéma je znázorněno na Obr. 3.



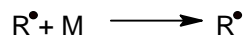
Obr. 3 Obecné schéma polymerace VC

Základní stupně radikálové polymerace (Obr. 4):

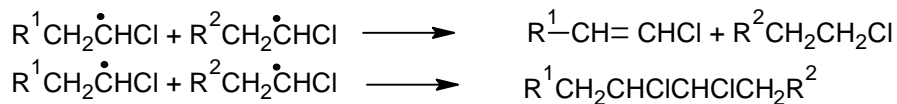
- iniciace – dochází k rozpadu iniciátoru na volné radikály, které reagují s monomerm a zahajují propagaci, typickými iniciátory jsou např. dikumylperoxid nebo dibenzoylperoxid
- propagace – probíhá reakce makroradikálu s další molekulou monomeru
- terminace – ukončení řetězce disproportionací nebo rekombinací



propagace



terminace



Obr. 4 Schéma radikálové polymerace [5]

Rostoucí radikál může reagovat s monomerm, pak vzniká polymer a radikál monomeru, který dále roste v důsledku reakce s monomerm. **Transferová konstanta (C_m)** pro PVC je

$$C_m = 125 \exp\left\{-\frac{7300}{RT}\right\} \quad (1)$$

R – plynová konstanta (8,314 J/K.mol)

T – teplota (°C)

a dosahuje vysokých hodnot díky značné reaktivitě PVC. Se vzrůstající reakční teplotou roste, dochází k většímu počtu přenosových reakcí, což vede k nižším hodnotám molekulové hmotnosti produkovaných řetězců. Různá transferová činidla jako např. thioglycerol nebo dodecylmerkaptan se využívají ke snížení molekulových hmotností vzniklých polymerů. [5]

Techniky přípravy PVC

V současnosti je nejdůležitější technikou suspenzní polymerace, následovaná polymerací emulzní, která obstarává asi 15 % světové produkce PVC. Technicky zajímavá bloková polymerace hraje menší roli kvůli problémům při odvodu tepla. [4]

Suspenzní polymerace

Je prováděna ve vodném prostředí v reaktorech o velikosti 8-200 m³. Monomer vytváří s vodou dvoufázovou soustavu – suspenzi, přičemž iniciátor (organické peroxidy) se rozpouští v monomeru. Suspenzní kapičky (10⁻³-1 mm) jsou stabilizovány ochranným koloidem, který je částečně rozpustný ve vodě a současně zvyšováním viskozity prostředí brání zpětnému shlukování. Soustava je intenzivně míchána s obsahem monomeru 30 – 40 %. Teplota polymerace se pohybuje v rozmezí 45-75 °C, doba reakce 8-14 hod, konverze dosahuje 75-90 %. [6] Ochranným koloidem bývá polyvinylalkohol či želatina. Tento typ polymerace slouží k výrobě trubek, okenních rámců, tvrdších folií apod. Velikost získaných perliček je 50 – 200 μm. [3]

Vlastní produkt je ovlivněn následujícími aspekty [5]:

- typ a koncentrace iniciátoru
- procesní teplota
- typ a četnost defektů, rybí oka
- výběr suspenzního činidla
- velikost polymeračního reaktoru, jeho povrch
- účinnost míchání
- doba a teplota stripování
- sušící metody a zbytková vlhkost

Emulzní polymerace

40 % VC se ve vodě rozptýlí do nanoformy, přidáním 2-4 % emulgátoru vytváří dvoufázovou soustavu. Roli iniciátoru hraje $\text{NaHSO}_3 + \text{Fe}^{2+}$ při pH 4-6,5. Reakce probíhá v autoklávu s chlazením, při počátečních teplotách 30-40 °C přes pozdějších 40-60 °C reaguje exotermně. Po 1-2 hodinách poklesne tlak monomeru z reakčních hodnot 0,3-0,8 MPa. Potom dojde k odplynění a separaci polymeru nástřikem do sušárny (nubiloza). Stabilitu produktu ovlivňují podobné faktory jako u suspenzní polymerace. [6] Vzniklé částice mají kulový tvar o průměru 0,1 – 2 μm . [3]

Emulze s kapičkami do 2 μm nacházejí využití u barev na vodní bázi, u tiskových barev, při povrchových úpravách papíru a textilií. [7]

Mikrosuspenzní polymerace

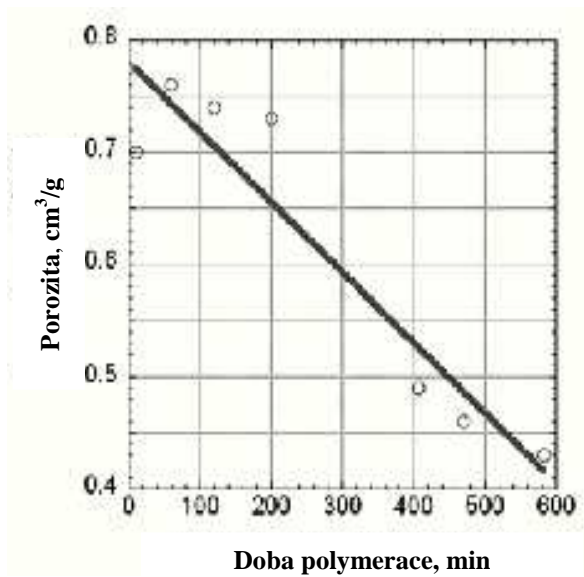
Zatímco emulzní polymerace používá ve vodě rozpustný iniciátor, mikrosuspenzní pracuje s iniciátorem rozpustným v monomeru. Monomer je homogenizován ve vodě spolu s emulgátorem nebo suspenzním činidlem. Mikrosuspenzní částice o velikosti 0,3-1 μm slouží k výrobě plastisolů (např. pro podlahy, těsnění atd.), které vznikají splynutím se změkčovadlem za zvýšených teplot. Částice větší než 10 μm slouží jako plniva past. [7] V Tabulce 1 je uvedena koncentrace částic v mikrosuspenzi a emulzi.

Tabulka 1 Typické hodnoty pro mikrosuspenzní a emulzní polymeraci [5]

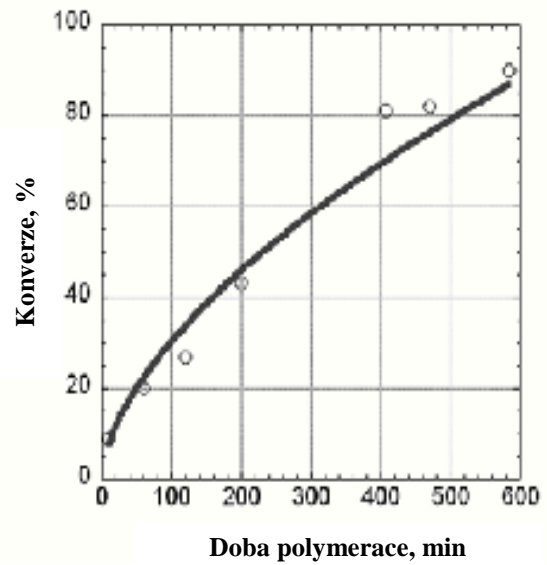
| | Koncentrace částic | |
|--------------------------------|--------------------|----------|
| | mikrosuspenze | emulze |
| vinylchlorid | 100 | 100 |
| voda | 137 | 110 -180 |
| v monomeru rozpustný iniciátor | 0,2 | - |
| ve vodě rozpustný iniciátor | - | 1 - 1,2 |
| emulgátor | 1 | 1 - 2 |

Bloková polymerace

PVC je ve svém monomeru nerozpustný, připravuje se heterogenní blokovou polymerací. Reakční soustava obsahuje 0,05 - 0,3 % iniciátoru, který musí být vždy rozpustný v druhé složce, v monomeru (vhodné jsou organické peroxidy). [8] Metoda nevyžaduje přípravu roztoků, sušení, odstředování ani čištění odpadních vod. Jedná se o velmi účinný proces s vysokou výnosností produktu. Výsledkem této polymerace je velmi čistý PVC.



Obr. 5 Porozita vs. doba polymerace [5]



Obr. 6 VC konverze vs. doba polymerace [5]

Na Obr. 5 můžeme pozorovat sníženou porozitu PVC s rostoucí dobou polymerace, naopak konverze VC se s časem zvyšuje (Obr. 6).

Menší působnost výrobní technologie je dána:

- vytápění potřebné ke stripování zbytkového monomeru
- obtížné odstraňování plynů ze zbytkového monomeru, porozita
- komplikovaný dvoustupňový proces
- produkce příliš jemných částic

Polymerace v bloku byla vyvinuta firmou Saint Gobain, v současnosti je rozvíjena společností Arkema u produktu Lacovyl. [5]

Kopolymerace

Kopolymerací VC různými monomery se zlepšuje zpracovatelnost PVC.

Vinylacetát je nejdůležitějším komerčním komonomerem. Je používán k redukcí krystalinity, což napomáhá rozpustnosti a umožňuje nižší teploty zpracování. Takové kopolymery se uplatňují v podlahářství a u nátěrových hmot. Mohou obsahovat kyselinu maleinovou nebo vinylalkohol (hydrolyzovaný z PVC) ke zlepšení adheze nátěrů k jiným materiálům včetně kovů. Kopolymery s vinylidenchloridem se používají jako bariérové vrstvy a nátě-

ry. Kopolymerací PVC s maláty nebo fumaráty dochází ke zvýšení tepelné odolnosti. Akrylestery s PVC tvoří filmy nátěrových hmot či netkaných textilií. Kopolymery s olefiny vynikají tepelnou stabilitou a tokovými vlastnostmi, čehož se využívá při vyfukování transparentních obalů. [7]

1.4 Přísady pro PVC

1.4.1 Stabilizátory

PVC musí být při zpracování chráněn proti tepelné degradaci. Deformace polymeru může být zpomalena nebo úplně zastavena pomocí aditiv. Je možná kombinace tepelných i světelných stabilizátorů. Teprve ty umožňují široké využití PVC, ovšem zároveň mění jeho vlastnosti, a proto je důležité přizpůsobit stabilizační systém pro dané potřeby. [9]

Stabilizátory mohou působit jako akceptory HCl, jako antioxidanty, jako absorbéry UV – záření nebo se mohou vázat na dvojnou vazbu vzniklou odštěpením HCl. [3]

K nejdůležitějším skupinám stabilizátorů směsí PVC patří organociničité, olovnato-barnato-zinečnaté a vápenato-zinečnaté stabilizátory stejně jako vápenatoorganické a jiné bez obsahu kovů. Stabilizátory na bázi kadmia nejsou používány v Evropě od roku 2001 po dohodě evropských zpracovatelů PVC. Olovnaté stabilizátory by měly být nahrazeny do roku 2015 alternativními aditivami. Nedostatečná stabilizace PVC způsobuje rozkladné procesy za odštěpování HCl, jejichž důsledkem může být lepení hmoty při zpracování, vznik bublinek nebo špatné zbarvení materiálu. [9]

Vliv některých stabilizátorů na aplikace PVC zachycuje Tabulka 2.

1.4.2 Kostabilizátory

Hrají důležitou roli u komplexních stabilizačních systémů. Působí synergicky se stabilizátory, přerušují rozkladné reakce nebo brzdí katalyticky účinkující vedlejší produkty stabilizačních a štěpných reakcí.

Jedná se především o organické substance jako organofosfáty, epoxidované oleje, 1,3 – diketony, antioxidanty a UV – stabilizátory. [9]

Tabulka 2 Aplikace stabilizátorů (Evropa 2008)[2]

| Typ stabilizátoru | | | | | | | |
|------------------------|----|----------|-------|--------|-------|------|----------|
| Aplikace | Pb | Pb/Ba/Cd | Ba/Cd | Ca/Zn | Ba/Zn | Sn | K/Zn (2) |
| Tvrký PVC | | | | | | | |
| Potrubí | ++ | | | ++ (1) | | | |
| Tvarovky | ++ | | | | | +(1) | |
| Profily | ++ | ++ | | + | | | |
| Fólie | | | | | | ++ | |
| Duté výrobky | | | | ++ | | ++ | |
| Desky | + | | | (+) | | ++ | |
| Měkký PVC | | | | | | | |
| Izolace vodičů | + | | | ++ | | | |
| Fólie a desky | + | | | + | ++ | | |
| Podlahoviny | | | | | ++ | + | ++ |
| Izolace | | | | (+) | ++ | + | ++ |
| Zdravotnický sortiment | | | | ++ | | | |
| Obuv | | | | + | ++ | | |
| Potravinové obaly | | | | ++ | | | |
| Textilní nátěry | | | | + | ++ | | ++ |

(++ hlavní, + vedlejší, (+) příležitostný význam, (1) pro pitnou vodu, (2) pro pěnové vrstvy)

1.4.3 Změkčovadla PVC

PVC je jedním z mála termoplastů, jejichž tvrdost může být regulována pomocí změkčovadel. Tím se rapidně zvětšuje oblast jeho použití. Měkčení lze provádět pomocí kopolymerace (vnitřní změkčování) nebo prostřednictvím přísad (externí změkčování). Většího významu nabývá změkčování vnější, přičemž k dispozici existuje množství aditiv. Jedná se především o estery kyseliny ftalové. Nejvýznamnějším je bis(2-ethylhexyl)ftalát a v poslední době zabírá větší tržní podíl i bis-isononylftalát. Méně významné jsou potom estery kyseliny adipové a jiných organických kyselin jako např. estery kyseliny fosforečné. Při polymerním měkčení jsou používány polyestery kyseliny adipové. Důležitější než druh použitého změkčovadla bývá zpravidla množství, které teoreticky nemá žádnou stechiometricky související horní hranici omezení. V závislosti na druhu změkčovadla může dojít při nízkém podílu k prokřehnutí, proto je nejmenší požadované množství stanoveno na 20 %. S rostoucím podílem změkčovadel se produkty stávají pružnější, měkčí a zpracovatelnější. Změkčovadla mohou být postupně odstraňována vypařováním nebo extrakcí. Obvykle to však není žádoucí. [9]

Obecně se změkčovadla dělí na **primární** (estery kyseliny ftalové, představují velkou část celkové spotřeby, estery alifatických dikarboxylových a trikarboxylových kyselin, estery

kyseliny fosforečné) s dobrou snášenlivostí s PVC a **sekundární** (estery kyseliny olejové, epoxidované sloučeniny, chlorované parafíny), která jsou nesnášenlivá. Používají se také polymerní změkčovadla jako polyestery kyseliny adipové.

Kromě snášenlivosti s PVC patří mezi další požadavky změkčovadel měkkící schopnost, tepelná a světelná stabilita, nízká těkavost, netoxičnost a nízká migrace. [3]

1.4.4 Plniva PVC

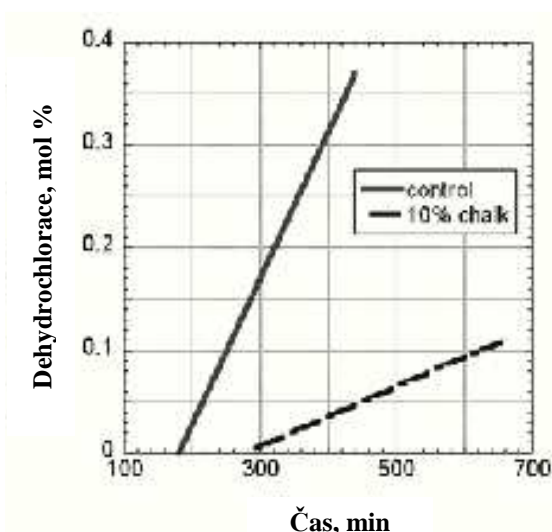
Hlavním úkolem plniv PVC je zvýšit objem směsi. Pod pojmem plnivo se rozumí zejména pevné, drcené, většinou anorganické látky s různou velikostí zrna a částic. Cíleným výběrem a chemickou úpravou obvykle používaných minerálů lze stále častěji zlepšovat vlastnosti a zpracovatelnost požadované látky. Neměkčené potrubní a profilové PVC se plní zpravidla vápencovými látkami. Například kanalizační potrubí obsahuje 10-30 jednotek plniva (na 100 jednotek PVC), drenážní trubky tvoří 5-20 jednotek plniva při tloušťce často menší než 0,8 mm. U okenních profilů se přidává 5-10. U soklových lišt či žaluzii se obsah plniva pohybuje kolem 25-30 jednotek. [9]

CaCO_3 je ve formě křídly, kalcitu a mramoru také nejdůležitějším plnivem pro měkčený PVC. Vyšší podíl tvoří především u kabelových a profilových směsí. U primárních izolací je obsaženo 50-70 jednotek, u plášťových směsí kolem 80 jednotek plniva, u vstříkovaných výrobků 10-15. Přídavek kaolínu zvyšuje specifický izolační odpor kabelových hmot, používá se proto v kabelovém průmyslu. [9]

Mezi plniva PVC dále patří hliníková vlákna, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Sb_2O_3 , uhlíková vlákna, jíly, skleněné kuličky, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, slída, písek, křemen, karbid křemíku, mastek, částice odpadní kůže, wollastonit, dřevní moučka a vlákna.

Ke snížení tepelné stability PVC vede užití sloučenin obsahujících měď, soli železa a olova, kadmia, kobaltu či manganu.

Plniva jsou také přidávána pro zajištění tepelné stability PVC. Roli tepelného stabilizátoru splňuje například stearan vápenatý při použití v systému s vápenatými solemi mastných kyselin. Může také reagovat uhličitan vápenatý s chlorovodíkem, který vzniká při rozkladu PVC. Použití křídly navrhli Braun a Kraemer při PVC recyklaci. Přídavek 10- ti % je vhodný ke zvýšení stability PVC pro opakované zpracování. [9]



Obr. 7 Rychlost dehydrochlorace s přidavkem a bez přidavku 10% křídý [5]

Je tedy zřejmé, že existují plniva, která způsobují urychlení tepelné degradace PVC. Tyto způsoby jsou známé, avšak nejsou u moderních technologií zpracování PVC využívány. Plniva běžně užívaná buď nemají žádný vliv na tepelnou degradaci, nebo stabilitu zlepšují. Rychlost dehydrochlorace PVC vztážená na přidávek křídý je zobrazena na Obr. 7. [5]

Snížení nákladů je hlavním požadavkem na použitá plniva. Důležitou roli však hraje také odolnost plniv vůči světelné i tepelné degradaci a kvalitní disperze plniva v polymerní matrici. [7]

1.4.5 Maziva

Maziva jsou nutná zejména pro zpracování neměkčeného PVC. Omezují vznik frikčního tepla při vlastním tření PVC částic i při jejich kontaktu s kovovými plochami zpracovatelského stroje. Kromě toho zabraňují nalepení taveniny na kov. Maziva dále zlepšují tok PVC a usnadňují přesné tvarování. Příkladem jsou kovová mýdla (stearan vápenatý), vosky, oleje, estery vyšších mastných kyselin, oxidované parafíny a podobně. [3]

1.5 Vlastnosti a použití PVC

PVC jako produkt se vyskytuje ve formě bílého prášku s nízkým stupněm krystalinity a charakterem termoplastu při obsahu chloru přibližně 55,5 %. \bar{M}_v se u komoditních typů pohybuje v rozmezí 40 000 až 130 000. PVC je blíže charakterizováno hodnotou K, která

je odvozena z Fikentscherovy rovnice, závisí na tvaru a velikosti makromolekul a vykazuje bezmála lineární závislost na \bar{M}_v . U neměkčených výrobků bývá používán polymer při $K = 55$ až 65 , u měkčených nabývá K hodnot 70 až 80 . PVC má T_g 80 °C, měknutí se projevuje blízko 85 °C, a proto je použití PVC možné pouze do teplot kolem 75 °C. Snížení T_g ovlivňuje přídavek změkčovadla.

Nejdůležitější vlastnosti PVC

- výborná odolnost vůči vodě, kyselinám, alkáliím i organickým látkám
- nízká permeabilita vodní páry, kyslíku a velkého počtu těkavých organických sloučenin
- tvrdost, odolnost proti oděru a mechanická pevnost
- elektroizolační vlastnosti
- lesk a průhlednost
- zpracovatelnost prakticky všemi způsoby
- samozhášivost v důsledku obsahu chloru [3]

PVC ve stavebnictví

PVC je jedním z nejpobulárnějších plastů používaných ve stavebnictví a konstrukci (Obr. 8). Funguje zde jako náhrada tradičních materiálů – dřeva, kovu, betonu či skla. Klíčovou roli zde hrají vlastnosti jako pevnost a tuhost, odolnost proti oděru a nízká váha. PVC lze variabilně řezat, tvarovat a spojovat. Další výhodou je životnost materiálu díky chemické odolnosti. Životnost PVC trubek se odhaduje na 100 let, okenních profilů a kabelů na více než 40. Podstatnou výhodou materiálů je jeho cenová dostupnost i nízké náklady na údržbu. Izolace budov z PVC zvyšují energetickou úsporu, hladké povrchy trubek snižují náklady na čerpání tekutin. Ve srovnání s jinými materiály PVC vykazuje menší energetickou náročnost i při výrobě a dopravě, významným plusem materiálů je možnost recyklace. PVC je inertní polymer, který je důkladně sledován a testován. Splňuje všechny mezinárodní normy pro bezpečnost a ochranu zdraví v používaných aplikacích. [2]



Obr. 8 PVC ve stavebnictví [9]

PVC ve zdravotnictví

PVC je schopen uspokojit požadavky i na materiály tolik náročného odvětví. Původně nahrazoval přírodní kaučuk a sklo, díky možnosti výroby pro jednorázové použití zdravotnických prostředků získal PVC důležitou pozici v tomto průmyslu. Hlavní aplikace tvoří inertní obaly (Obr. 9) a hadičky používané pro odběry a skladování krve, soupravy pro hemodialýzu apod. Téměř třetina zdravotnických plastů je vyrobena z PVC (roční spotřeba 85 000 tun). Hlavním důvodem jsou bezpečnost, chemická odolnost i dostupnost materiálu. [2]



Obr. 9 PVC ve zdravotnictví [9]

PVC v dopravním průmyslu

Nátěry podvozků, podlahových modulů, izolace kabelových svazků, palubní desky (Obr. 10), výplně dveří, ochranné lišty nebo těsnící proužky – to vše představuje aplikace PVC v automobilovém odvětví. Přínos PVC spočívá v životnosti, snížení hmotnosti vozidla, samozhášivosti materiálu, variabilitě interiérových prvků a v neposlední řadě v redukci cenových nákladů. [2]



Obr. 10 PVC v automobilovém průmyslu [2]

PVC v každodenním životě

Tvrký i měkčený PVC se používá v moderním nábytkářství. Tvrdý především na desky a madla, kdežto měkčený slouží na podlahoviny (Obr. 11). Kuchyňský a koupelnový nábytek je často chráněn tenkým PVC filmem. V obuvnictví poskytuje PVC alternativu ke koženým produktům. Výhodou je rentabilita a tvarovatelnost. Sportovní obuv využívá tlumivosti a pevnosti materiálu. Tvrdost, flexibilita, odolnost a nákladovost upřednostňují PVC při výrobě kreditních a telefonních karet. Termoplast umožňuje snadný potisk. Materiál je masově používán u produkce sportovních potřeb a oblečení. Prim v této oblasti hrají outdoorové a ochranné oděvy. Houževnatost dělá z PVC ideální komoditu pro výrobu tašek a zavazadel. [2]



Obr. 11 PVC v každodenním životě [9]

PVC obaly

Několik jednoduchých vlastností dělá z PVC nepostradatelný materiál pro ochranu rozmanitých produktů. Pružnost, lehkost, cena, transparentnost, pevnost a zdravotní nezávadnost Obaly udržují trvanlivost a zabraňují šíření kontaminace, zejména potom při výrobě. V Evropě se používá přibližně 500 000 tun PVC na balení. Hlavní aplikace tvoří pevné obaly, fólie a uzávěry na blistrování, toaletní potřeby, tuby na zubní pastu, balení potravin, nádoby, příslušenství pro mobilní telefony atd. (Obr. 12) [2,9]



Obr. 12 PVC obaly [2,9]

Výroba PVC prochází neustálým vývojem a její technologie jsou zdokonalovány stejně jako způsoby recyklace a spalování. Eliminuje se tak vznik nebezpečných dioxinů. Těžké kovy stabilizátorů jsou postupně nahrazovány šetrnějšími sloučeninami, tento termoplast setrvává pod drobnohledem vědců. Spotřeba PVC v současnosti stagnuje, což se ale dá přičíst celosvětové ekonomické situaci a s oživením nejspíš můžeme očekávat další růst.

2 JÍLY V MATRICI POLYMERU

2.1 Jíly a jílové minerály

2.1.1 Jíly

Jíly lze charakterizovat jako sedimentární nebo reziduální nezpevněné horniny s více než 50- ti % podílem jílu ve smyslu zrnitostní frakce (velikost zrn menší než 0,002 mm), jejichž podstatnou složkou jsou jílové minerály, zejména skupiny kaolinitu, illitu a montmorillonitu. Dle obsahu jílových minerálů jsou jíly rozdělovány na monominerální (např. kaolinitové nebo illitové) a polyminerální (složené z více jílových minerálů). Další příměsi mohou být křemen, slídy, karbonáty, organické složky, oxidy a hydroxidy železa apod. Druhotně zpevněné jíly nazýváme jílovce, nemetamorfně rekrystalizované potom jílovité břidlice. [10]

Tabulka 3 Hlavní složky jílu [11]

| Jíl | Hlavní jílový minerál |
|-----------------|------------------------|
| „Ball clay“ | Kaolinit |
| Běžný jíl | Směs illitu a smektitu |
| Kaolín | Kaolinit |
| Šamot | Kaolinit |
| Žáruvzdorný jíl | Kaolinit |
| Nanojíl | Montmorillonit |

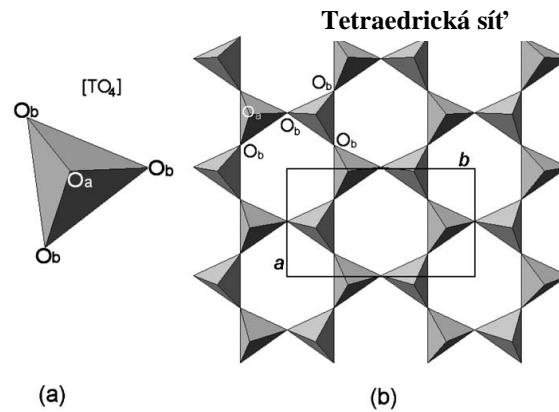
V průmyslových aplikacích se uplatňují především bentonity, kaolíny a jíly na bázi illit/smektit. Hlavní podíl jílových minerálů u některých jílu zobrazuje Tabulka 3.

2.1.2 Jílové minerály

Jedna z možných definic udává, že se jedná o fylosilikáty a minerály, které dodávají jílu plastičnost a tvrdnou při sušení a pálení (Guggenheim and Martin, 1995) [11]. Jílové minerály mohou být ovšem získávány i synteticky. Patří zde jak planární fylosilikáty, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, tak neplanární fylosilikáty, u kterých dochází k periodickému porušení planární fylosilikátové struktury. [12]

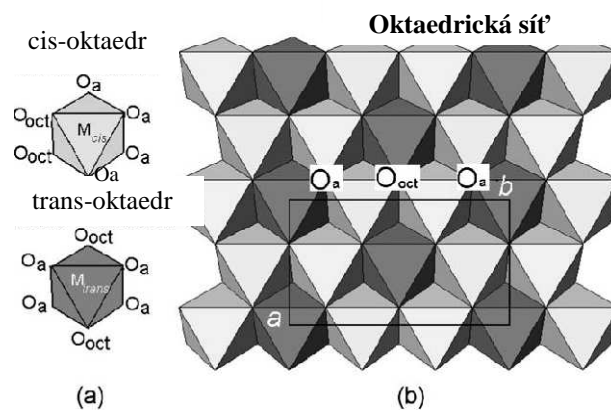
Struktura jílových minerálů

Za předpokladu, že fylosilikáty tvoří kontinuální **tetraedrickou** síť (Obr. 13), bude každý tetraedr obsahovat kation – T, koordinovaný na čtyři atomy – O, a bude spojen s dalšími tetraedry sdílením tří rohů. Dojde k vytvoření kontinuálních dvourozměrných hexagonálních sítí dle a, b krystalografických směrů.



Obr. 13 (a) tetraedr (TO_4), (b) tetraedrická síť; O_a , O_b , znázorňují apikální a bazální kyslíkové atomy; a, b jsou jednotkové parametry

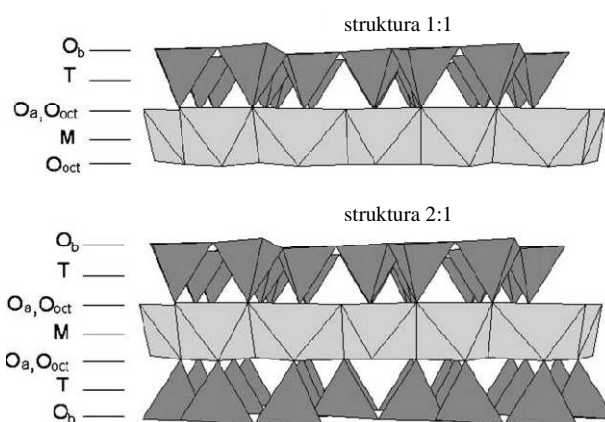
U **oktaedrické síti** (Obr. 14) dochází ke spojení oktaedrů (M) prostřednictvím hran. Tvoří se síť hexagonální či pseudo-hexagonální symetrie.



Obr. 14 (a) $O_{oct}(OH, F, Cl)$ orientace v cis- a trans-oktaedru; (b) umístění v oktaedru v oktaedrické síti

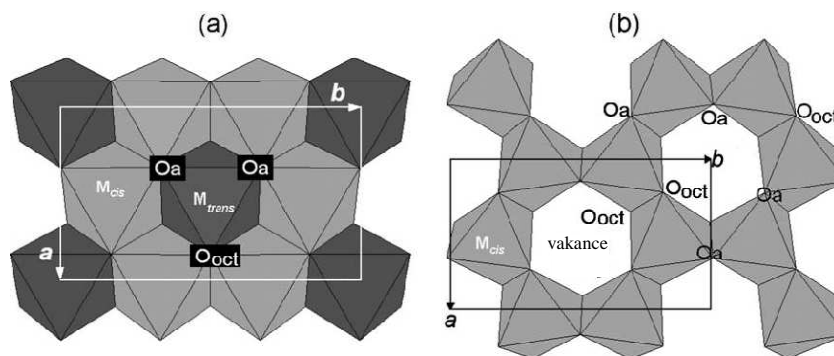
Tetraedrické kationty mohou být Si^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , oktaedrické zpravidla Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ale vyskytují se také Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} kationty. K pozici (OH) se vztahuje orientace cis a trans.

Volné apikální kyslíkové atomy tetraedru směřují stejným směrem a zprostředkovávají spojení s oktaedrem do jedné roviny. O_{oct} leží blízko středu šestičlenného prstence, ale nejsou sdíleny s tetraedrem. Struktura 1:1 se skládá z opakovaného spojení sítě tetraedrů a sítě oktaedrů, kdežto ve struktuře 2:1 obklopují dvě tetraedrické sítě jednu oktaedrickou (Obr. 15). [11]



Obrázek 15 Model vrstevnatých struktur 1:1 a 2:1

Ve struktuře 1:1 tvoří základní jednotku 6 oktaedrických pozic a 4 tetraedrické pozice. U struktury 2:1 se počet tetraedrických míst zdvojnásobí. Sítě, ve kterých jsou obsazeny všechny oktaedrické pozice, se nazývají trioktaedrické (Obr. 16). Jestliže jsou zaplněny pouze 4 z 6 pozic, potom jsou označovány jako dioktaedrické.



Obr. 16 (a) trioktaedrická síť, (b) dioktaedrická síť

Vrstva vytvořená spojením tetraedrické a oktaedrické sítě vykazuje elektrickou neutralitu nebo nese náboj záporný. Neutrálně se jeví, jestliže **oktaedrická** síť zahrnuje trivalentní kationty ve dvou místech (Al^{3+} nebo Fe^{3+}), přičemž třetí je vakantní – $[\text{R}_2^{3+}(\text{OH})_6]$, **dvojmocné** kationty (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) obsazují všechny oktaedrické pozice – $[\text{R}_3^{2+}(\text{OH})_6]$ či **všechny** tetraedry sítě obsahují Si^{4+} . Záporný náboj vzniká **substitucí** Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedrické síti, **substitucí** Al^{3+} nebo Mg^{2+} v oktaedrické síti za kationt s menším nábojem nebo **v přítomnosti** vakancí. Velikost náboje je pozorovanou hodnotou především u 2:1 fylosilikátů a slíd. [11]

- Minerály skupiny kaolinu

Tato skupina zahrnuje především kaolinit, dickit a halloysit-endellit. Strukturální zápis pro kaolinit a endellit - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, resp. $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kaolinit sestává z jedné sítě tetraedrické (Si^{4+} a O^{2-}) a jedné sítě oktaedrické (Al^{3+} , O^{2-} , OH^-), odsud tedy struktura dvouvrstvá, ozačovaná též 1:1. [13]

Použití kaolinu: výroba porcelánu, keramických a skleněných vláken, PVC, izolace drátů (pálený, drcený kaolín s polyvinylem) atd. [12]

- Serpentiny

Náhradou Mg^{2+} za Al^{3+} ve struktuře kaolinitu vzniká $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Všechny tři oktaedrické kationty jsou obsazeny, nesou náboj +6. V kaolinitu jsou zaplněny pouze 2/3 pozic, vytváří se di-oktaedrická síť. Serpentinové struktury jsou většinou vláknité či trubičkovité. [13]

Použití: Vlákňitý chrysotil se používá na výrobu žáruvzdorných tkanin.[12]

- Minerály skupiny slíd

Slída je obecný termín používaný pro komplexy aluminosilikátů s vrstevnatou skladbou a širokou škálou chemického složení i fyzikálních vlastností. Tyto minerály mají vynikající bazální štěpivost skýtající tenké pláty či šupiny, jsou bezbarvé až uhelnaté, průhledné, krystalizují v jednoklonné soustavě. Slídy tvoří sendvičové struktury s mezivrstvím obsahujícím kationty, pár tetraedrických sítí obklopuje síť oktaedrickou. Koordinačně působí

OH⁻ anionty. Obecná struktura má podobu $XY_{2-3}Z_4O_{10}(OH)_2$, kde X reprezentuje mezi-
vrstvi, Y oktaedrickou a Z tetraedrickou vrstvu. [13]

Použití: Výhodné izolační vlastnosti v elektrotechnice, plniva. [12]

- Chlority a vermikulity

Chlorit byl identifikován jako minerál s mezivrstevní vzdáleností 1,4nm. Je to třívrstvý
fylosilikát dělený vrstvou Mg(OH)₂. Mezivrstvi vermikulitu tvoří oktaedrické kationty
Mg²⁺ obklopené vodou. [13]

Použití: Vermikulity jako absorbenty hnojiv či toxických odpadů, volně sypaná izolace.
[12]

- Glaukonit

Zelený di-oktaedrický slídový minerál, bohatý na Fe³⁺ a K⁺ ionty. Může obsahovat náhod-
né vrstvy montmorillonitového typu.

Použití: Úprava vody, filtry radioaktivních odpadů, katalýza.[12]

- Sepiolit a palygorskit

Obsahují pouze dvoudimenzální tetraedrické vrstvy a liší se od ostatních vrstevnatých sili-
kátů absencí oktaedrické části. Mají jiné vlastnosti než minerály planární, např. výraznou
reflexivitu nebo výskyt tixotropie. [13]

Použití: Sepiolit je obsažen v kapalných detergentech, kosmetice, autokosmetice. Oba mi-
nerály tmelí krmné granule, zlepšují kvalitu půdy, využití i v hrnčířství. [12]

- Smektity

Jsou nejčastěji aplikované jíly pro rozmanité nekeramické uplatnění. Fylosilikáty 2:1
s trojvrstvou sendvičovou strukturou, která sestává z centrálního oktaedrického listu váza-
ného prostřednictvím kyslíku ze dvou tetraedrických vrstev. Smektity strukturálně vychází
z pyrofylytu [Si₈Al₄O₂₀(OH)₄] nebo mastku [Si₈Mg₆O₂₀(OH)₄], substituce probíhá přede-
vším v oktaedrické vrstvě. Nerovnováha iontů bývá kompenzována přítomností kationtů

(Na⁺, K⁺, Ca²⁺) v mezivrstevních prostorech. Komerčně důležitou roli v této skupině plní především montmorillonit (MMT) - $[Al_{1.67}Mg_{0.33}(Na_{0.33})]Si_4O_{10}(OH)_2$ a hektorit. Tabulka 4 obsahuje vybrané vlastnosti MMT. [13]

Tabulka 4 Vlastnosti montmorillonitu [Grimshaw]

| Fyzikální konstanty | |
|--|--|
| Molekulární hmotnost (g/mol) | 540,46 |
| Hustota (g/ml) | 2,3 – 3,0 |
| Krystalografická soustava a mezivrstevní vzdálenosti | Jednoklonná; 1,470×0,442×0,149 |
| Tvrdość | 1,5 – 2,0 |
| Vzhled | Bílý, žlutý nebo hnědý, matný lesk |
| Štěpnost | Dokonalá v jednom směru |
| Charakteristický rys | V H ₂ O expanduje až na 30-ti násobek |

Použití: Tvorba sorpčních komplexů, produkce nanokompozitů, odbarvování a čištění kapalin (např. vína, džusy), plnivo papíru či kaučuků, vrtné suspenze, přísada do krmiv pro zvířata, základní složka pro kosmetiku, léky, pesticidy, herbicidy, pojivo ve slévárenství, výroba mazacích olejů. [13]

2.2 Polymer/jíl nanokompozity

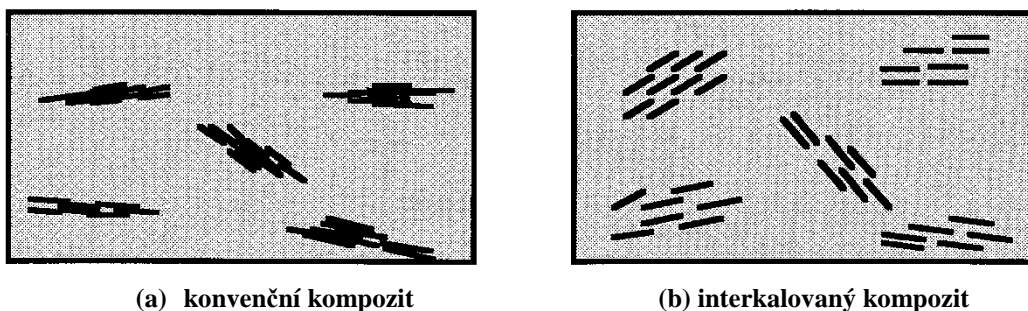
2.2.1 Co jsou nanokompozity?

Částicová plniva používají výrobci v kombinaci s polymery za účelem zlepšení jejich tuhosti a houževnatosti, bariérových vlastností, odolnosti proti hoření nebo jednoduše k re-

dukci nákladů. Nevýhodou těchto směsí mohou být naproti tomu nežádoucí vlastnosti jako křehkost či opacita. [14]

Nanokompozity jsou stále poměrně nová třída kompozitů – polymery plněné částicemi, přičemž alespoň jeden rozměr dispergovaných částic se pohybuje v řádu **nanometrů**. Podle výskytu těchto částic se rozlišují tři typy nanokompozitů. Pokud nanometrických hodnot dosahují tři rozměry, pak se jedná o sférické silikátové nanočástice vyráběné metodou „in situ sol-gel“ nebo přímou polymerací jejich povrchu. Když se nachází dva rozměry v nanodimenzi a třetí je větší, tvoří se protáhlé struktury, mluvíme o nanovlákněch. Takovými jsou např. karbonová vlákna, která jsou zkoumána jako výztuže plastických materiálů s mimořádnými vlastnostmi. Třetím typem jsou polymerní vrstvy nanokompozitů, které charakterizuje jeden nanorozměr. Tloušťka těchto ploch se pohybuje v řádu několika nanometrů, délka dosahuje stovek až tisíců nanometrů. Vrstvené nanokompozity se vyrábí interkalací. K dispozici je velké množství přírodních i syntetických krystalických plniv, jimiž lze za daných podmínek interkalovat polymer. [14]

Vrstevnaté jíly byly dlouhou dobu zkoumány jako materiály využitelné pro interkalaci z důvodu jejich snadné dostupnosti. Díky nanovelikosti částic získávaných disperzí vykazují nanokompozity značné vylepšení vlastností mechanických, tepelných, optických i fyzikálně – chemických ve srovnání s čistými polymery nebo konvenčně připravovanými kompozity. [14] V Obr. 17 je ilustrována struktura konvenčního a interkalovaného kompozitu.



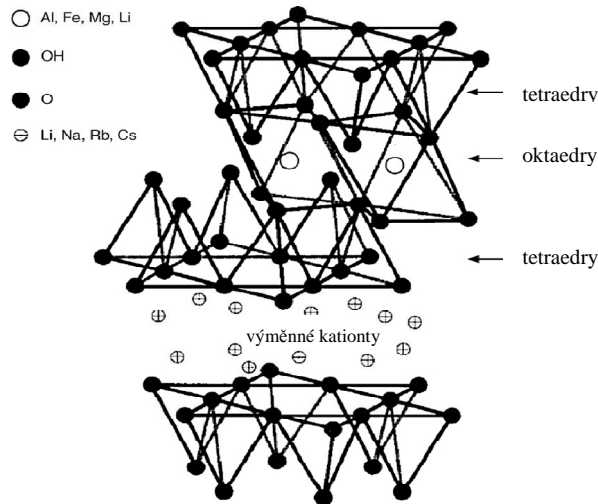
(a) konvenční kompozit

(b) interkalovaný kompozit

Obr. 17 (a) Konvenční kompozit; (b) interkalovaný nanokompozit [15]

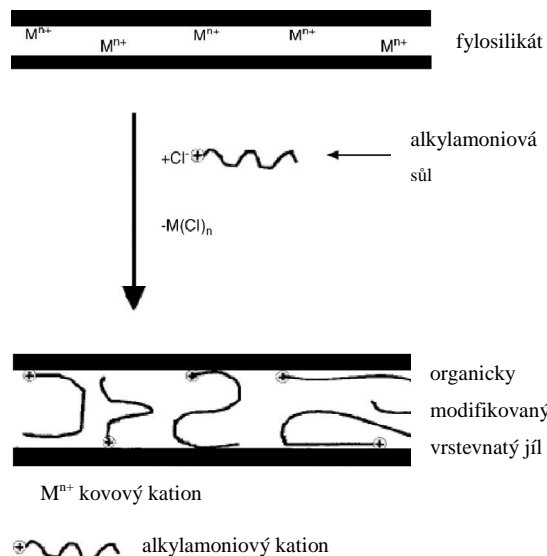
2.2.2 Struktura polymer/jíl nanokompozitů

K syntéze nanokompozitů jsou obvykle používány jíly ze skupiny 2:1 fylosilikátů (Obr. 18), přesněji smektitů, především potom MMT, kaolinit nebo hektorit.



Obr. 18 Schéma 2:1 vrstevnatý jíl

Negativní náboje mezivrsteví bývají vyváženy sodnými nebo vápenatými ionty hydratovanými uvnitř struktury. Použití jílu bohužel limituje oblast mísitelných polymerů - na hydrofilní z nich, zejména polyetylenoxid a polyvinylalkohol. K překonání tohoto problému se využívá výměny původních kationtů mezivrsteví za ionty organických surfaktantů, hlavně primárního, sekundárního, terciárního a kvartérního alkylamonia a kationtů fosfoniových.



Obr. 19 Schéma modifikace jílu pomocí alkylamonia

Organické kationty sníží povrchovou energii anorganického hostitele a zlepší tak přilnavost s matricí polymeru. Mimoto jejich alifatické části zvětší mezirovinné vzdálenosti (Obr. 19). [16]

2.2.3 Příprava polymer/vrstevnatý jílnanokompozitů

Interkalací jílnů by mělo být dosaženo mezirovinných vzdáleností 3-4 nm a organofility. Takové jíly jsou dále používány pro nanokompozitní technologie. Postupuje se v několika krocích:

- V suchém jílu udržují interakce pevná látka-pevná látka mezirovinné prostory na úrovni kolem 0,26 nm. Obvyklou metodou pro snížení těchto interakcí (kvůli průchodnosti pro interkalant) je disperze jílu ve vodě nebo ve vodném roztoku organických rozpouštědel – např. alkohol nebo glykol. [13]
- Jako další krok následuje zpravidla výměna sodných iontů za organické kationty. Vzhledem k tomu, že disociační konstanta oniových (amoniových a fosfoniových) solí se zvyšuje se stupněm substituce, většinou se používají kvartérní soli. Primární nebo sekundární soli mohou být upřednostňovány při použití organojílnů jako reakčních složek (u termosetů). V závislosti na aplikaci bývají součástí oniových solí také funkční skupiny. [13]
- Ve třetí fázi může být organojíl zušlechťován reaktivní sloučeninou pro kompatibilitu systémů polymer/jíl. Používají se tyto tři typy sloučenin: skelná vlákna jako spojovací činidla (silany, titanáty), kompatibilizéry (např. oligomerní nebo polymerní sloučeniny s maleinovou či izokyanátovou reaktivní skupinou) a organokovové sloučeniny. Tento krok bývá poslední částí přípravy nanokompozitu. [13]

Způsoby interkalace jílnů lze klasifikovat:

- pomocí rozpouštědel nebo nízkomolekulárních roztoků – voda, alkoholy, glykoly, roztoky monomerů
- použitím organických kationtů – amoniové či fosfoniové kationty
- silylací jílových vrstev
- začleněním anorganických složek za vzniku mezilamelárních pilířů

- použitím organických kapalin – monomery, oligomery, polymery a jejich roztoky
- interkalace tavením
- jiné možnosti [13]

Modifikace povrchů jílu je nejčastěji dosahováno pomocí výměnných reakcí kationtů alkaliálních kovů mezi hlinitosilikátovými vrstvami. Pro modifikaci jílu se používají soli jako např. methyl-bis(2-hydroxyethyl) amonium (hydrogenace alkyly z tuku), dimethyl(2-ethylhexyl) amonium (hydrogenace z tuku), methyl amonium (dihydrogenace z tuku), trimethyl(oktadecyl)amonium, dimethyl(oktadecyl)amonium, cetyltrimethyl amonium a další kvartérní amoniové soli, stejně tak se užívá imidazolia, fosfonia či sulfonia. Modifikace MMT probíhá obecně ve třech fázích. Nejdříve se připraví suspenze MMT ve vodě nebo vodném roztoku organického rozpouštědla (alkohol, glykol) k dostatečnému rozšíření mezivrstev. V dalším kroku dojde k výměně kovových iontů za organické v roztoku vody, acetonu nebo etanolu obsahujícím koncentrovanou HCl. Suspenze MMT je poté smíchána s roztokem obsahujícím organické kationty v uhlíkovém řetězci. Nakonec je suspenze modifikovaného jílu promyta horkou destilovanou vodou a etanolem, vzniklý organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT) je sušený ve vakuu. Interkalace je závislá na délce alkylového řetězce, hustotě náboje vrstev, stupni výměny a interakční energií. Aromatické amoniové soli jsou tepelně stabilnější než alifatické a způsobují větší mezery uvnitř jílu. [17]

Interkalace polymeru mezi hostitelské vrstvy vrstevnatých jílu se ukázala jako úspěšný postup pro syntézu PLS (polymer/layered silicate) nanokompozitů. Metody přípravy se dělí do tří hlavních větví v závislosti na výchozích látkách a technikách zpracování.

Interkalace polymeru z roztoku

Závisí na rozpouštědle, ve kterém se polymer rozpouští. Nejdříve bobtná jíl ve vodě, chloroformu nebo toluenu. Když se potom roztok polymeru a vrstevnatého jílu smíchá, řetězce polymeru interkalují a vytěsňují rozpouštědlo z mezivrstev jílu. Po odstranění rozpouštědla tvoří zbylá interkalovaná struktura PLS nanokompozity. [18]

Použití např. u PVAL, PEO, PVPyr, PPA.

Interkalační metoda „in situ“

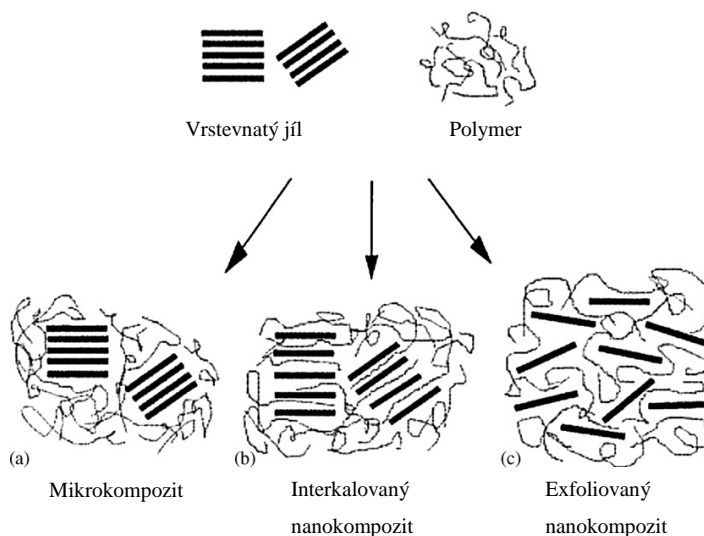
Při této metodě vrstevnatý jíl bobtná v kapalném monomeru nebo roztoku, takže polymer vzniká uvnitř mezi interkalovanými vrstvami. Polymerace může být iniciována zahřátím

nebo radiací, difuzí vhodného iniciátoru nebo organickým katalyzátorem poutaným kationtovou výměnou v mezivrstvách. [18]

Interkalace v tavenině

Postup zahrnuje temperaci směsi polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého jílu do bodu měknutí. Metoda má velké výhody oproti předešlým. Jednak je ekologicky šetrná díky absenci organických rozpouštědel a také je kompatibilní s běžnými průmyslovými procesy jako vytlačování a vstřikování. Taveninový způsob umožňuje použití polymerů, které nejsou vhodné pro metodu „in situ“ a interkalaci v roztoku. [18]

V návaznosti na povaze komponent (polymerní matrice, plnivo a surfaktanty) a podmínkách reakce, se částice jílu objevují v matrici polymeru ve třech konfiguracích. Jestliže polymer není schopen interkalovat do mezivrstev, pak vznikají oddělené fáze a kompozity, jejichž vlastnosti se podobají vlastnostem tradičních mikrokompozitů. Slabé interakce mezi organickou a anorganickou složkou vedou k horším mechanickým vlastnostem. Když makromolekuly pronikají mezi nezměněnými vrstvami jílu, vznikají struktury se střídavým zastoupením anorganické a polymerní vrstvy se vzdáleností několika nanometrů. Tyto nanokompozity mají podobné vlastnosti jako keramické materiály. Nejvýraznější změny jsou pozorovány u exfoliace, tehdy jsou vrstvy jílu rovnoměrně rozptýleny a interakce polymer-jíl jsou maximální. (Obr. 20) [16]



Obr. 20 Pravděpodobné struktury polymer/vrstevnatý jíl kompozitů

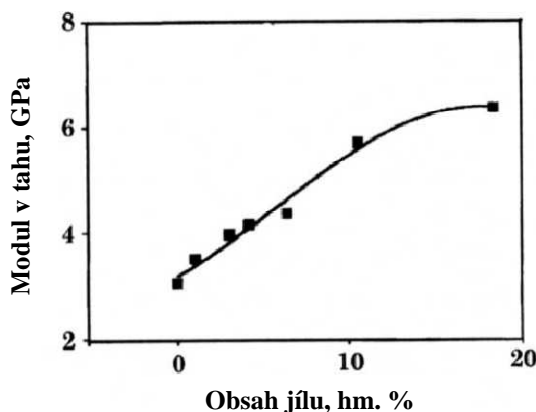
2.2.4 Vlastnosti polymer/jíl nanokompozitů

Zájem na trhu vyvolávají PLS nanokompozity zejména dvěma aspekty – zvýšená tuhost materiálu a zlepšení odolnosti proti permeabilitě plynů. První komerční nanokompozit jíl/nylon vyvinula firma Toyota, která je vlastníkem většiny patentů těchto typů kompozitů a také jejich přípravných metod. [11]

Mechanické vlastnosti

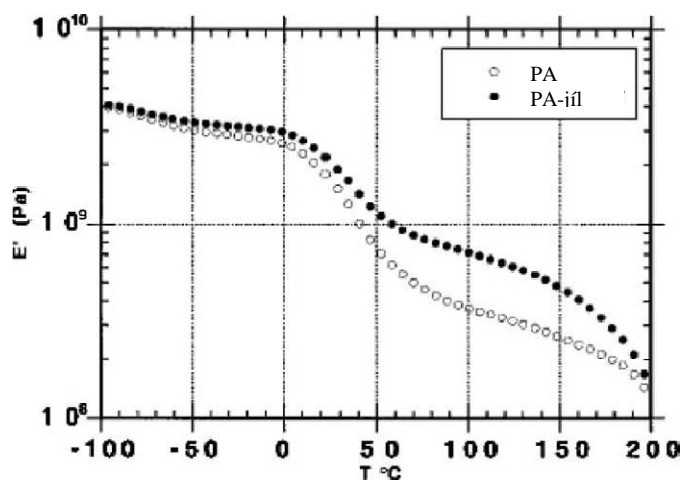
Mechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou závislé na řadě parametrů, k nejsledovanějším z nich patří mechanické vlastnosti matrice a výztuže, velikost částic výztuže, soudržnost matrice a výztuže, objemový podíl a uspořádání výztuže. Aby vyztužení částicemi bylo efektivní, je potřeba zajistit co nejpevnější kontakt mezi jílem a matricí. Oproti běžným systémům jsou vlastnosti nanokompozitů lepší díky větším mezipovrchovým interakcím nanočástic a polymerní složky. [19]

Lze říci, že nejdůležitější mechanickou vlastností PLS nanokompozitů je modul pružnosti (měří se v tahu i v tlaku). Bez ohledu na metody přípravy nanokompozitů nebo typ jílu jsou moduly pružnosti a pevnosti PLS nanokompozitů pozoruhodně podobné a úměrné obsahu jílových minerálů. Data potvrzují, že jíly zlepšují vlastnosti polymerů více než tradiční plniva (např. CaCO_3). Na Obr. 21 je vidět závislost modulu pružnosti na obsahu jílu (nanokompozitovým materiálem je v tavenině připravený nylon 6/OMMT, měřeno při pokojové teplotě). [11]



Obr. 21 Závislost modulu v tahu na obsahu jílu [14]

Efekt přidavku jílových minerálů byl objasňován např. ze závislosti dynamického modulu pružnosti na teplotě, jak je vidět na Obr. 22. Vyztužující účinek jílu v nanokompozitu se projevuje v oblasti nad teplotou skelného přechodu (T_g) a pod bodem tání polymeru.[11]



Obr. 22 Závislost dynamického modulu pružnosti na teplotě pro nanokompozit typu nylon 6/organojíl nanokompozitu [11]

Dosažení vysoké houževnatosti za nízkých teplot pro polymery jako PP nebo nylon bylo dlouho považováno za technicky problémové. Zejména PP dosahoval relativně tvárného chování, které však mizelo s teplotami pod T_g . Přídavek kaučuků úspěšně zmírnil křehkost těchto materiálů, i když se snížila tuhost. Některé nanokompozity složené z nanočástic vulkanizovaného kaučuku nicméně prokazovaly lepší rázovou houževnatost s minimálním efektem na modul pružnosti. Pevná plniva jsou obecně používána ke zlepšení modulu matrice, obvykle se však snižuje houževnatost. [11]

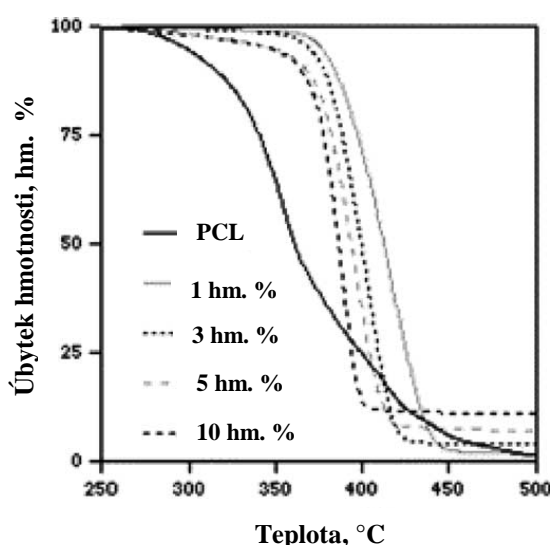
Ohnivzdornost a tepelné vlastnosti

Pro komerčně vyráběné produkty probíhají zkoušky hořlavosti podle testů UL94, které jsou upřednostňovány před laboratorní kuželovou kalorimetrií. Nejvyšší stupeň samozhášivosti je označován UL94 V-0. Tato hodnota při dané tloušťce v podmínkách zkoušky udává, že materiál disponuje velmi krátkou dobou samozhášení a nesmí téct. K dosažení tohoto statusu bývají polymery velmi často upravovány ohnivzdornými aditivami (např. sloučeniny na bázi bromu nebo fosforu). [11]

Přidáním jílu lze upravit hořlavost polymerních materiálů. Podle Gilmana může být nylon lehce modifikován ohnivzdornými přísadami (dekabromodifenyloxid, oxid antimonitý).

Nanokompozity typu nylon/organojíl, v tomto případě byl použit MMT upravený dime-thylbisamoniem (hydrogenace tukem), dosahují hodnoty UL94 V-0 při složení 3,3 hm. % melaminu (inhibitor hoření) a 5 hm. % organojílu. U polyolefinů (např. PP) je snížení hořlavosti obtížnější v důsledku vznikajících fragmentů řetězců během hoření. Některé polymer/jíl nanokompozity tedy dosahují vysoké nehořlavosti, jiné kompozity musí být proti ohni modifikovány. Kupříkladu dobře exfoliované polymer/fluorohektorit nanokompozity nemají žádné ohnivzdorné vlastnosti. [11,20]

Dále bylo objeveno, že přidáním jílu do PP dochází ke zvýšení počáteční teploty rozkladu z 270 °C až na 400 °C, které bylo změřeno termogravimetrickou analýzou (TGA). Růst degradační teploty nanokompozitu je obecně považován za důsledek nízké permeability nanokompozitů pro kyslík a nízké propustnosti těkavých látek vznikajících při rozkladu polymeru. Experimenty TGA potvrzují poznatky získané kuželovou kalorimetrií. Nanokompozity typu nylon/organojíl a polyimid/organojíl nedosahují podle TGA vyšších teplot rozkladu, avšak přesto vykazují zajímavé ohnivzdorné vlastnosti. Je tedy zřejmé, že každý polymer má specifické atributy a neexistují obecná pravidla pro chování PLS nanokompozitů. Na Obr. 23 je uvedena závislost hmotnostního úbytku poly ϵ -kaprolaktonu (PCL) s různým obsahem MMT na teplotě. Se zvyšujícím se obsahem jílu jsou nanokompozity tepelně stabilnější, při 50 % -ní hmotnostní ztrátě indikuje obsah jílu zvýšenou teplotu rozkladu. [11,21]



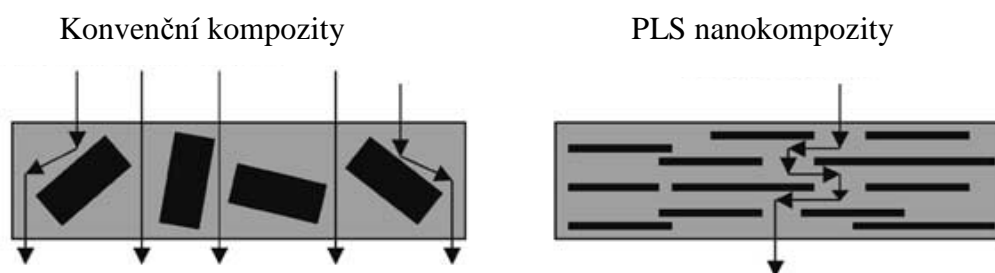
Obr. 23 TGA křivky pro neplněný PLC a PLC plněný 1, 3, 5, 10 hm. % MMT [18]

Elektrické a elektrochemické vlastnosti

Elektrické chování nanokompozitů na bázi jílových minerálů a různě vodivých polymerů např. studovali Ruiz-Hitzky a Aranda. Minerály ze třídy smektitů v kombinaci s polyetylenoxidem (PEO) tvoří nanokompozitní anizotropní látky dosahující iontové vodivosti o několik řádů vyšší než původní silikát. Tepelná stabilita materiálu je značně vyšší ve srovnání s konvenčními PEO komplexy. Podstata těchto nanokompozitů spočívá v tom, že silikátová vrstva se chová jako aniont. Iontová vodivost by tedy měla probíhat výhradně kationtovým transportním mechanismem. Pozdější pokusy s MMT tuto hypotézu potvrdily. Tyto nanokompozity jsou vhodné pro komponenty v elektrochemickém průmyslu (např. senzory). Interkalace PEO v jílovém minerálu může vyvolat adsorpci jiných polymerů jako PMMA, které dále zlepšují iontovou vodivost. [11] Vodivé nanokompozity nacházejí uplatnění v optoelektronice, v obalovém průmyslu nebo při výrobě vodivých nátěrů a povlaků.

Bariérové vlastnosti

Nízká propustnost plynů byla dlouho považována za největší výhodu nanokompozitů. Zajímavostí je, že exfoliace fragmentů jílových minerálů nemusí být předností pro nízkou propustnost, příznivěji by měla působit morfologie interkalovaných směsí, kde jsou části paralelně orientovány (Obr. 24). [11]



Obr. 24 Znárodnění difuze molekuly plynu u PLS nanokompozitů[18]

Nylon/jíl kompozity vykazují ve srovnání s neplněným nylonem zlepšené optických, bariérových vlastností a modul pružnosti, ale disponují slabou odolností proti přetržení. Jestliže jsou vyráběny nanokompozity s redukovanou tloušťkou vrstvy, použití takového produktu bude omezeno pouze na ty případy, kde nebude vadit nižší rezistence proti přetržení. Per-

meabilita nanokompozitů typu nylon/organojíl je funkcí krystalinity, tudíž záleží na podmínkách přípravy, např. při snížené teplotě válců při extruzi nebude vrstva vykazovat optimální propustnost (z důvodu větší krystalinity). [11]

Mimo EVOH/organojíl nanokompozitů a nátěry na bázi butylu, disponují nejlepšími bariérovými vlastnostmi nanokompozity aromaticko-alifatických polyamidů (Imperm TM). [11]

3 VLIV MODIFIKACE VRSTEVNATÝCH JÍLŮ NA ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY PVC

Prostřednictvím plniv mohou být měněny četné vlastnosti PVC. Cílem výzkumů je dále vylepšovat a dosahovat jejich vyváženosti. Například velmi jemný mastek se používá u aplikací, které požadují současné zvýšení odolnosti proti nárazu a tuhosti materiálu. Vylepšuje také pružnost v ohybu. Naproti tomu přísady jiných typů mastků znatelně snižují houževnatost. I když povrchová úprava plniv přináší výhody, nesmí se zapomínat ani na přirozené vlastnosti nemodifikovaných plniv. Časté je použití uhličitanu vápenatého kvůli jeho bazicitě, která vede k interakcím s PVC. Jestliže povrchové úpravy mění tyto interakce, pak mohou být pozitivně ovlivněny také vlastnosti kompozitu. Plniva jsou dále přimíchávána také pro zajištění tepelné a světelné stability. [22]

3.1 Jíly v matrici PVC

V současné době je v inženýrství polymerů kladen velký důraz na nanokompozitní materiály, které vykazují jedinečné zlepšení vlastností ve vztahu k čistému polymeru a konvenčnímu kompozitu. Výhodou je také použití menšího množství plniva v porovnání s mikrokompozity, přičemž dosahují stejných vlastností. Mezi vrstvené silikáty používané pro výrobu nanokompozitů patří smektity (MMT, bentonit, nontronit, beidelit, hektorit), syntetické jíly (např. hektorit) a další (slída, kaolinit, vermikulit, ilit), minerální vrstevnaté hydroxidy (brucit, gibsit), podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH), vrstevnaté hlinitofosfáty. Speciální pozornost je věnována MMT, především kvůli velikosti měrného povrchu 800 m²/g. Špatná kompatibilita jílu s polymerní matricí vyžaduje modifikaci jejich hydrofilních povrchů. Nejčastější metodou je výměna kationtů s látkami jako amonium, fosfonium či imidazolium. [17]

MMT patří do skupiny smektitů se strukturou 2:1, je poměrně levným nanoplnivem (u nás od 3000 Kč za tunu) s možností použití v různých průmyslových aplikacích. Délka jeho vrstev je přibližně 200 nm, tloušťka 1 nm a mezirovinné vzdálenosti se rovněž pohybují v řádu 1 nm. V důsledku pohybu kationtů v oktaedru se na povrchu vytváří záporný náboj, který je kompenzován kationty z mezivrstev. Mezi nevýhody MMT patří proměnlivé složení (záleží na původu) a těžce odstranitelná znečištění. Po řádném vyčištění a organofilizaci MMT, může způsobit zlepšení mechanických a bariérových vlastností polymerní matrice. Navíc se mohou modifikované jíly chovat jako retardéry hoření. [17]

PVC/MMT nanokompozity se nachází stále ve fázi vývoje, přičemž PVC je jedním z nejdůležitějších polymerů současnosti. Mezi často používaná modifikační činidla patří amoni-ové soli, jejichž rozklad nastává při relativně nízkých teplotách za vzniku aminu, který způsobuje degradaci PVC. Výzkum proto usiluje o překonání tohoto problému. Pro přípravu PVC/MMT nanokompozitů se většinou používá suspenzní typ PVC nebo komerčně modifikovaný produkt obsahující podpůrné složky – změkčovadla, tepelné stabilizátory, maziva, plniva nebo jiné kompatibilizéry. Jako nanoplnivo pro PVC je používán sodný a organicky modifikovaný MMT. [17]

3.2 Příprava PVC/MMT nanokompozitů

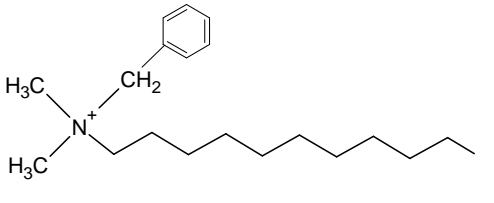
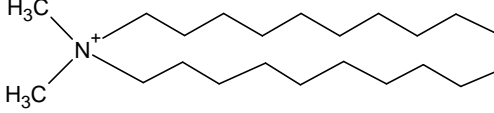
První experimenty prováděl Wang a kol., připravili nanokompozity smícháním v tavenině s organicky upraveným jílem a aditivou jako dioktylfthalát (změkčovadlo) plus stearan zinečnatý (stabilizátor). Vzorky byly dále temperovány ve vakuu při 90 °C a 104 °C. U dalších pokusů přípravy při míchání v roztoku byl použit tetrahydrofuran jako rozpouštědlo. Následující výzkum se zaměřil na výrobu PVC/MMT nanokompozitů v tavenině. [23]

Aguilar-Solis a kol. studovali přípravu nanokompozitu typu PVC/MMT metodou in situ emulzní nebo suspenzní polymerací VC. Pozorovali, že použití nanoplniva v procesu polymerace ovlivnilo strukturu a tvar PVC zrn, a tak zlepšilo koncové vlastnosti PVC matrici. OMMT ovlivňuje střední velikost částic a porozitu, tyto rozměry rostou s obsahem jílu. Vzniklé nanokompozity indikují větší pevnost v tahu a lomovou houževnatost ve srovnání s běžným PVC. [24]

Pouze při vhodné charakteristice morfologie je možné navrhnout nanokompozity PVC/MMT se zlepšenými parametry. K tomu slouží např. metody rentgenové difrakce (WAXD), transmisní či skenovací elektronová mikroskopie (TEM, SEM) jako zobrazovací metody, mechanické vlastnosti zkoumá dynamická mechanická analýza (DMA), tepelné charakteristiky jsou zjišťovány prostřednictvím termogravimetrické analýzy (TGA) i kuželové kalorimetrie.

V Tabulce 5 jsou uvedeny některé modifikátory MMT. [17]

Tabulka 5 Příkladů amoniových solí pro modifikace MMT

| Ionová sůl | Struktura |
|---|--|
| Methyl-bis (2-hydroxyethyl) amonium (hydrogenace tukem) (Cloisite 30B) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| Dimethyl-2-ethylhexyl (hydrogenace tukem) amonium (Cloisite 25A) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HT} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| Methyl amonium (dihydrogenace tukem) (Cloisite 93A) | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$ |
| Trimethyloktadecyl amonium | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Dimethyldioktadecyl amonium (Cloisite 20A) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$ |
| Cetyltrimethyl amonium | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Stearylbenzyl dimethyl amonium |  |
| Distearyldimethyl amonium |  |

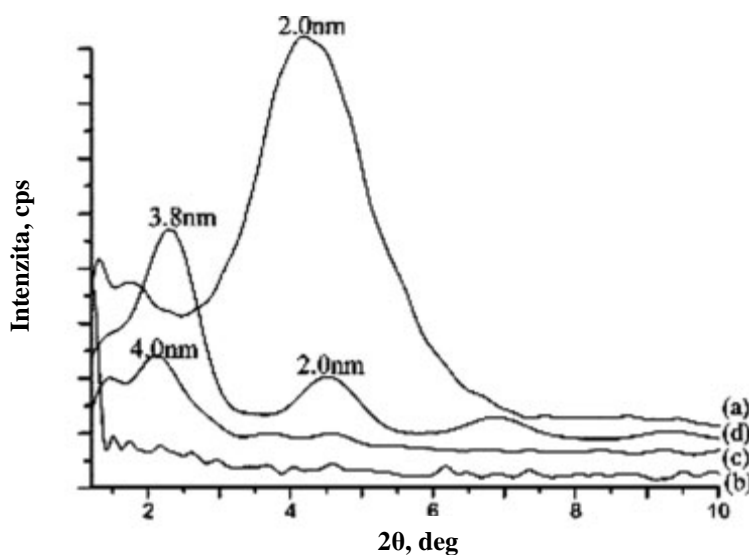
Skladba tuku - 65 % C₁₈H₃₇, 30 % C₁₆H₃₃ a 5 % C₁₄H₂₉

3.3 Vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů

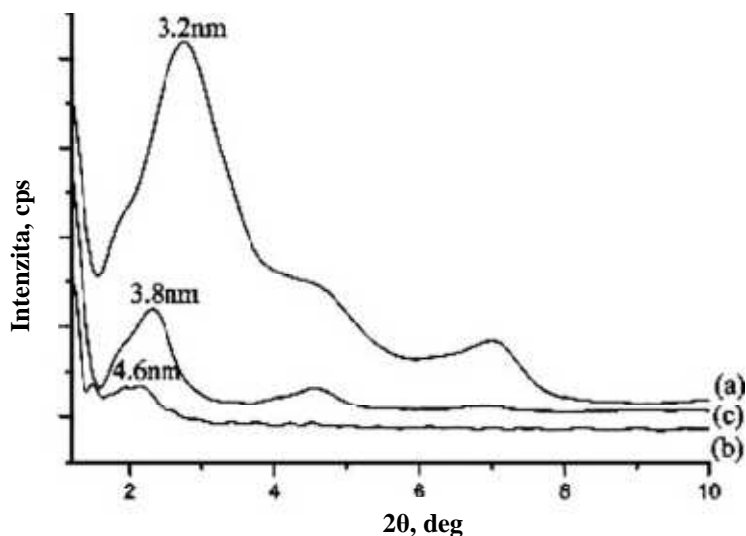
3.3.1 Morfologické vlastnosti

Vliv organojílu MMT (na bázi Cloisite 30B) na strukturu PVC nanokompozitů sledovali Wang a kol. pomocí WAXD. Zjistili, že mezirovinné vzdálenosti nanomateriálu mírně vzrostly, největší nárůst byl zaznamenán při přidavku 2 hm. % OMMT. Dále objevili, že teplota při zpracování vzorků má značný vliv na strukturu nanokompozitů. Zahřívání při teplotě 90 °C po dobu 24 hodin vyvolává odpařování polymerních řetězců z mezivrstev jílu a zhroucení struktury materiálu (nanoplnivo přechází v mikroplnivo). Způsobuje také vymizení změkčovadla ze silikátových vrstev a mezirovinné vzdálenosti jílu klesají. Proces odpařování doprovází slábnoucí interakce mezi řetězci polymeru a povrchem jílu a naznačuje, že podmínky zpracování mohou ovlivnit reverzní chod interkalace polymerních řetězců v jílové struktuře. [17,23]

V jedné ze studií byl zjišťován vliv délky řetězce amoniových solí na vzdálenost jednotlivých vrstev MMT. Dioktadecylaminové (DDA) soli zapříčinily větší oddálení než okta-decylaminové soli (ODA). Současně se ovšem měnila polarita povrchu vrstvy MMT a s ní stupeň interakcí mezi jílem a polymerní maticí. Metoda WAXD zobrazuje maxima interkalátů v oblasti nižších úhlů, oddálení vrstev odpovídá vyšším vrcholům v grafu (Obr. 25 a 26). [17,25]



Obr. 25 Rentgenové difrakce MMT-ODA a PVC/MMT-ODA nanokompozitů s různým obsahem MMT-ODA: a) MMT-ODA, b) PVC/MMT-ODA (1 hm. %), c) PVC/MMT-ODA (3 hm. %), d) PVC/MMT-ODA (5 hm. %)



Obr. 26 Rentgenové difrakce MMT-DDA a PVC/MMT-DDA nanokompozitů s různým obsahem PVC/MMT-DDA: (a) MMT-DDA, (b) PVC/MMT-DDA (1 hm. %), (c) PVC/MMT-DDA (3 hm. %)

3.3.2 Mechanické vlastnosti

Nanokompozity PVC s vrstevnatými silikáty vykazují zlepšení mechanických vlastností zejména u modulu a pevnosti v tahu, které byly již obecně popsány v kapitole 3. 2.

Studií vlivu obsahu plniva na mechanické vlastnosti PVC/MMT nanokompozitů prováděl Wang a kol. Nanokompozity byly připraveny mícháním v tavenině při 180 °C, nejdříve při nulovém přídávku jílu, poté s 2 hm. % nemodifikovaného Na-MMT a OMMT (Cloisite®30B). Nejvyšší pevnost v tahu byla změřena pro nanokompozity s nízkým obsahem (2 hm. %) přírodního montmorillonitu. Přidání malého množství organicky modifikovaných jílu zlepšilo tažnost materiálu oproti čistému PVC před temperací (24 h při 90 °C nebo 104 °C). Hodnoty tažnosti po temperaci byly stále vyšší než u čistého PVC. [23]

Vliv organicky upraveného jílu na vlastnosti PVC byl zkoumán v dalších studiích, která ukázala, že modifikace zapříčinila zvyšování modulu v ohybu s rostoucím obsahem OMMT (modifikátorem byla methyl(oktadecyl)amoniová sůl, příprava nanokompozitu proběhla mícháním v tavenině po dobu 10 minut při teplotě 175 °C a tlaku 20 MPa). Nejlepší vlastnosti se projevily u MMT modifikovaného amonným kationtem s jedním oktadecylovým řetězcem. Dále bylo zjištěno, že se stoupajícím obsahem jílu (nad 3 hm. %) se vlastnosti

nanokompozitu jako tažnost, rázová houževnatost a pevnost v tahu zhoršovaly, ale byly stále vyšší v porovnání s neupraveným PVC. [25]

Kalendová a kol. studovali vliv délky řetězce organického modifikátoru na interkalační proces a vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů. K modifikaci Na-MMT byla použita ion-dipólová interkalační metoda (5 h ve vakuu při teplotě 80 °C) s interkalanty ODA, DDA a oktylaminem (OA). PVC zastupoval Neralit. Zpracování nanokompozitů v tavenině se uskutečňovalo za teplot 130 °C - 160 °C a koncentrace jílu byla stanovena na 5 hm. %. Bylo zjištěno, že s větším počtem alkylaminových řetězců v kompozitu se snížila odolnost proti opotřebení oděrem a pevnost v tahu. Na druhou stranu, v porovnání s čistým PVC se tažnost nanokompozitu v podélném směru zvýšila, v ostatních směrech klesala. [26]

Mechanickými vlastnostmi PVC/jíl nanokompozitů se zabývali rovněž Awad a kol. Jako modifikátor jílu byl použit triethanol amonium. Upravené nanojíly zastupoval bentonit a hektorit (koncentrace plniva 3 hm. %), pro porovnání byla zvolena další plniva jako jemný mastek (NYTAL 400) a kaolínový jíl (koncentrace 2 hm. %). Z dalších přísad byly aplikovány změkčovadlo diisodecylftalát (DIDP) a rozpouštědlo propylenkarbonát. Nanokompozitní materiály byly připraveny dvěma metodami. První set kompozitů byl zpracován přímým smícháním PVC a plniv na hnětači Brabendr, u druhé sady (se změkčovadlem) byla přidána „pregel“ metoda přípravy nanomateriálu (nejdříve směs nanojílu a DIDP, potom smíchání s PVC). Mez kluzu byla u všech vzorků kompozitů podobná. Nanokompozity obsahující bentonit a hektorit vykazaly oproti mikroplnivům zlepšení modulu pružnosti v tahu (viz Tabulka 6, akumulární modul je zde mírou elastického odporu materiálu proti deformaci). Tyto změny nebyly tak znatelné u vzorků s obsahem změkčovadla. Pevnost v tahu se pro všechny získané kompozity pohybovala blízko hodnoty 45 MPa. Adice 10 % DIDP vylepšila tažnost PVC kompozitů, přídavek 1 % rozpouštědla tuto vlastnost ještě zvyšuje. Při absenci všech organických aditiv je modul v tahu čisté PVC matrice značně vylepšen přídavkem bentonitu a hektoritu, mez kluzu se nemění. Pokud je matrice měkčena DIDP, kompozitní formy bentonitu a hektoritu vykazují znovu vyšší modul, relativní zlepšení už není takové jako v předchozím případě. [27]

Tabulka 6 Modul PVC s aditivy před stárnutím [27]

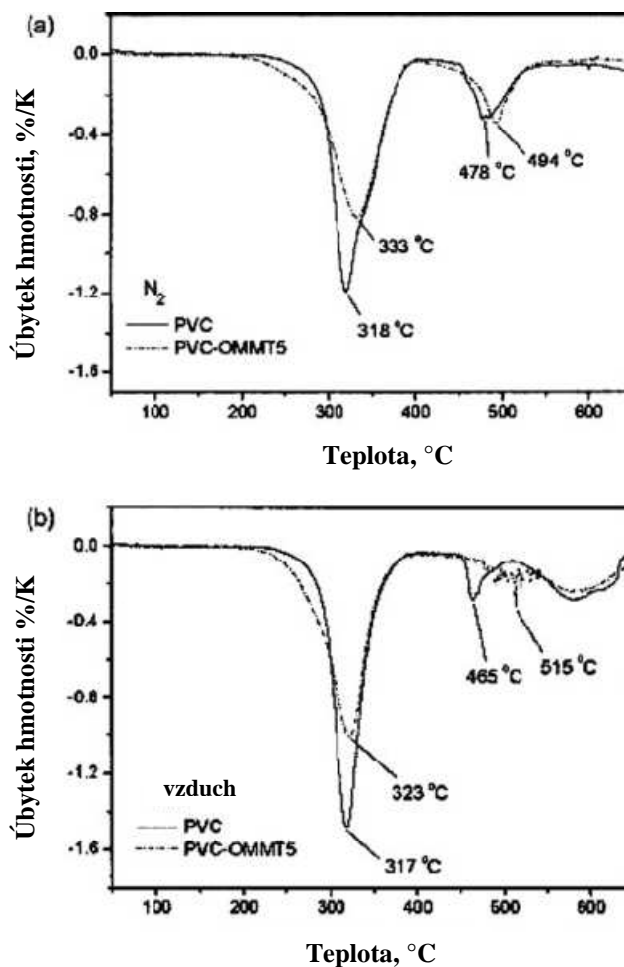
| Složení | Modul pružnosti v tahu ^b (MPa) | Akumulační modul při 30°C (MPa) |
|----------------|--|------------------------------------|
| PVC | 1518 | 899 |
| PVC + mastek | 1577 | 910 |
| PVC + kaolín | 1567 | 988 |
| PVC + bentonit | 1723 | 1080 |
| PVC + hektorit | 1765 | 956 |

^b – měřeno při 50 mm/min

3.3.3 Tepelné vlastnosti

Tepelná stabilita je jednou z nejdůležitějších vlastností PVC/jíl nanokompozitů, záleží na způsobu přípravy a tepelné stabilitě organických složek používaných k modifikaci MMT. Bylo potvrzeno, že přidání MMT zvyšuje teplotní odolnost PVC kompozitů, podstatná je výborná disperze částic, která vede k lepší interkalaci PVC v jílu. Je důležité říci, že tepelné chování těchto materiálů záleží na různých faktorech – množství a typu jílu, podílu modifikátorů a změkčovadel, podmínky zpracování, doba temperace a další. Z důvodu nestability polymerní matrice a OMMT je zvláštní důraz kladen na volbu teplotního rozmezí pro přípravu těchto kompozitů. [17] Termogravimetrická analýza PVC/OMMT kompozitů (Obr. 27) poukazuje na zlepšení tepelné stability oproti čistému PVC. Při teplotě 318 °C dochází k maximální ztrátě hmotnosti v prvním stupni degradace PVC, 478 °C je teplota pro druhý stupeň rozkladu.

OMMT ovlivňuje teplotu skelného přechodu (T_g) PVC matrice, která je nižší než u čistého PVC. Vysvětlení podává pokles interakčních sil mezi PVC řetězci, kdy se MMT chová jako změkčovadlo. [17] Gong a kol. zkoumali také opačný efekt. Metodou in situ připravili OMMT, jako modifikátor účinkoval dimethyl(didodecyl)amonium chlorid (DDAC). T_g nanokompozitů s obsahem jílu 1 – 5 hm % dosahovala hodnot o 2 °C vyšších než čistý PVC. Lze to přičíst tomu, že některé PVC řetězce jsou imobilizovány uvnitř vrstev jílu, kde zabraňují pohybu segmentů polymeru. [28]



Obr. 27 TG analýza PVC/OMMT nanokompozitu; (a) oxidační atmosféra, (b) inertní atmosféra [28]

Protože PVC kompozity jsou buď míchány v tavenině nebo interkalovány za vysokých teplot (kvůli distribuci plniva v nanoměřítku), omezená stabilita amoniových solí se stává klíčovým parametrem. Jestliže je pracovní teplota vyšší než teplota rozkladu organojílů, pak dochází k degradaci, a rozhraní mezi plnivem a PVC se mění. Amoniové soli se rozkládají na alkyly a alkeny, které jsou částečně absorbovány na povrch hlinitosilikátů. Tudiž povrch jílů katalyzuje vznik CO₂ a také vysokoteplotní oxidaci uhlíku v krystalové struktuře MMT. [28]

Amoniové soli se obecně začínají rozkládat při teplotě 230 - 240 °C a urychlují tepelnou degradaci PVC matrice. Rozklad probíhá Hoffmanovým mechanismem, který vede ke vzniku alkenů a terciárního aminu. Během tohoto procesu jsou produkovány protony a HCl molekuly, které katalyzují degradaci matrice a urychlují počátek dehydrochloračního procesu. [17,28]

Pagé a kol. charakterizovali sérií PVC/OMMT/PMMA nanokompozitů. Příklad PMMA zlepšil jejich pevnosti v ohybu (62-76 MPa) a teploty rozkladu (+ 5 °C). Složení kompozitu bylo 5 hm. % Na-MMT (nebo OMMT) a 10 hm. % PMMA. Příprava proběhla v tavenině při teplotě 185 °C a tlaku 7MPa. Organický modifikátor (I44PA od Nanocor Inc.) byl rozložen během zpracování, katalyzoval PVC degradaci, PMMA tento efekt zpomaloval. [17,29]

Awad a spolupracovníci srovnali metodami TGA tepelné stability PVC nanokompozitů obsahujících modifikovaný bentonit a hektorit s čistým PVC (složení bylo zmíněno výše). Ukázalo se, že teplota, při níž je registrován 10- ti %- ní hmotnostní úbytek, je u nanokompozitů (především bentonitových) ve srovnání s neplněným PVC mírně snižena. Při ztrátě hmotnosti 50 % se ovšem zvýšila. [27]

3.3.4 Ohnivzdornost

PVC je známým retardantem hoření, předpokládá se, že hlavní ohnivzdorné mechanismy v nanokompozitech jsou spojovány s tvorbou povrchové vrstvy (zuhlňatělá vrstva vytváří izolační vrstvu snižující přestup tepla a brání přístupem plynů k hořící zóně), zvýšenou viskozitou v tavenině a omezenou hybností molekul polymerního řetězce. Produkci kouře, emisí a rychlost uvolňovaného tepla lze sledovat pomocí kuželové kalorimetrie. [17]

Zhao a kol. analyzovali nanokompozity PVC/OMMT/dřevná moučka získané smícháním v tavenině. OMMT byl upraven pomocí cetylalkyl(trimethyl)amonium bromidu (CTABr), který byl přidán k roztoku MMT, směs byla míchána 3,5 h při teplotě 75 °C. Kónickou kalorimetrií pracovníci zjistili, že vrchol intenzity uvolňovaného tepla je vyšší nebo stejný než u čistého PVC. Hmotnostní ztráty jsou naproti tomu nižší. Anorganický povlak vzniklý během hoření působí jako bariéra tepla a kyslíku, tudíž zpomaluje vznícení PVC. K významnému vylepšení ohnivzdornosti kompozitu došlo při přidavku 0,5 hm. % OMMT. [30]

Organojily v nanokompozitech jako retardéry hoření zkoumal ve své práci Beyer. Směs měkčeného PVC byla složena ze 100 hm. dílů PVC, 3 dílů epoxidovaného oleje jako změkčovadla a kostabilizátoru (epoxidovaný oktystearát), 35- ti hmotnostních dílů DIDP, 4 dílů Ca-Zn stabilizátoru a 5- ti hmotnostních dílů modifikovaného MMT nebo hektoritu. Modifikátory pro jily byly tributyl(tetradecyl)fosfonium a triethanolamonium (hydrogenace z tuku). Vzorčky byly hodnoceny kónickou kalorimetrií. Modifikované jily vyvolaly urychlené odbourávání HCl z PVC vedoucí k nežádoucímu zbarvení směsi. Snižování maxi-

ma rychlosti uvolňovaného tepla sejevilo menší pro OMMT kompozity ve srovnání s hektoritovým vzorkem. Možným vysvětlením tohoto jevu je, že zuhelnatělá vrstva MMT směsi vypadala méně popraskaná. [31]

Předmětem současného bádání jsou také směsi PVC/OMMT/nanočástice oxidů kovů. Příprava nanokompozitů se uskutečňuje v tavenině, OMMT zastupuje Cloisite®30B. Již 0,3 – 0,4 % množství částic kovů (Cu, Mo, Zn) napomáhá potlačovat hořlavost a vznik kouře měkčeného PVC. [32]

Kouřivost patří k nejdůležitějším bodům výzkumu. Ve výše uvedené práci Awada a kol. bylo zjištěno, že na nanokompozitní materiály typu PVC/plnivo má kladný efekt adice organicky modifikovaného bentonitu. U PVC s DIDP bylo viditelné snížení objemu kouře u všech testovaných kompozitů při malém podílu plniva. Značná redukce kouře byla konstatována u použitých PVC/jíl kompozitů ve srovnání s neplněným PVC. Množství organického modifikátoru se pohybuje kolem 1 hm. %. Přídavek jílu k čistému PVC (ať už bentonitu, hektoritu, mastku nebo kaolínu) vede ke snížení maxima rychlosti uvolňovaného tepla (PHRR). Pokud je k PVC přidán pouze organický modifikátor nebo změkčovaadlo, PHRR naopak roste. V PVC systémech s obsahem změkčovaadla a další složky je viditelný pokles doby vznícení (Tabulka 7). [27]

Tabulka 7 Data z kónické kalorimetrie pro čas do vznícení a čas do PHRR u PVC a jeho aditiv (50kW/m²)[27]

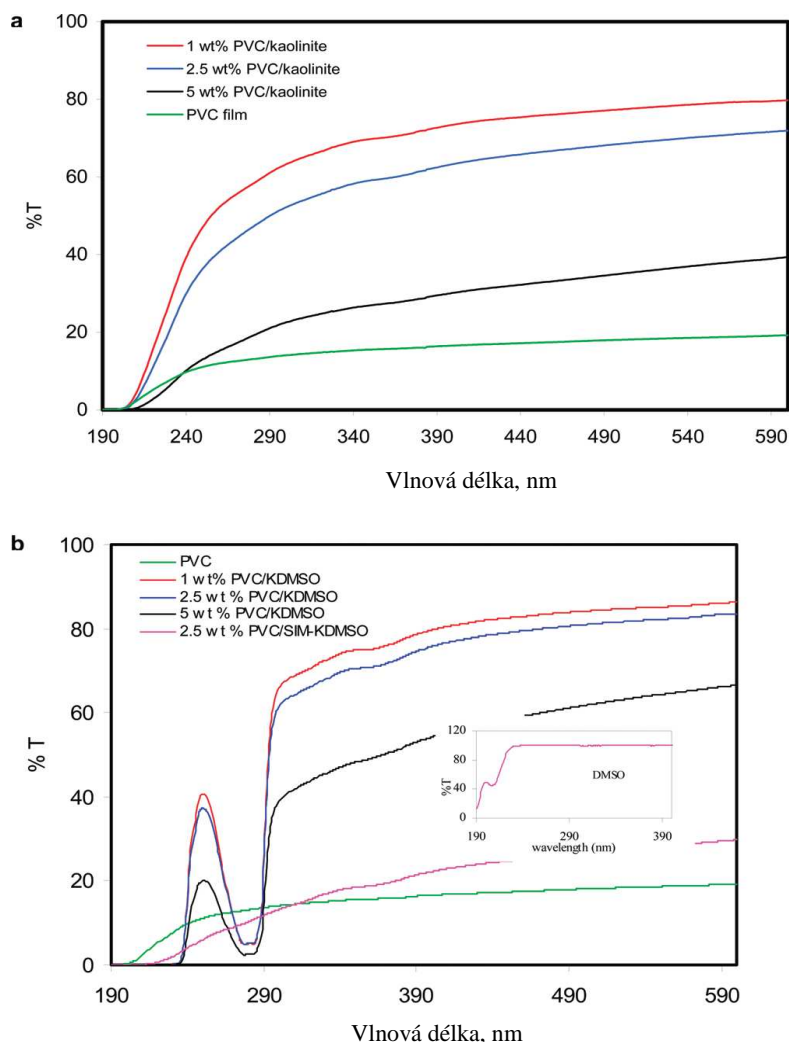
| Složení | T _{ig} (s) | T _{PHRR} (s) |
|--|---------------------|-----------------------|
| PVC | 25 ± 1 | 51 ± 14 |
| PVC + kaolín | 25 ± 3 | 34 ± 2 |
| PVC + modifikovaný bentonit | 21 ± 1 | 28 ± 1 |
| PVC + modifikovaný hektorit | 20 ± 1 | 43 ± 13 |
| PVC + organický modifikátor ¹ | 24 ± 2 | 61 ± 5 |
| PVC + mastek | 24 ± 1 | 33 ± 1 |
| | | |
| PVC + změkčovaadlo | 16 ± 3 | 58 ± 6 |
| PVC + změkčovaadlo + bentonit | 18 ± 1 | 26 ± 0 |
| PVC + změkčovaadlo + hektorit | 19 ± 1 | 37 ± 0 |

T_{ig} – doba do vznícení, T_{PHRR} – doba do PHRR, změkčovaadlo – diisodecylftalát, 10 hm. %, ¹ – triethanolamoni-um.

3.3.5 Jiné vlastnosti

Výhodou nanokompozitů jsou bariérové vlastnosti, konkrétně snížená **propustnost kyslíku**, která bývá připisována nepřímým cestám pro prostupující molekuly plynu ve struktuře nanojílů. Permeabilita kyslíku je tedy určitou mírou kvality disperze nanojílu, jeho propustnost klesá s paralelní orientací částí nanojílu. Skupina pracovníků zkoumala tuto vlastnost u PVC nanokompozitů na bázi bentonitů a hektoritů (hmotnostní podíl 3 %), které byly modifikovány dimethylamoniovým kationtem (hydrogenace alkylu z tuku, 2M2HT). Bylo použito změkčovadlo DIDP (10 hm. %) a rozpouštědlo propylenkarbonát (PC). Smíchání kompozitů proběhlo v hnětacím stroji Brabendr při teplotě 180 °C, DIDP byl do vzorků přidáván přímo a „pregel“ metodou. Při prvním postupu došlo k přímému smíchání DIDP a nanokompozitu. U druhého způsobu byla nejdříve vytvořena směs nanojílu a DIDP, poté pokračovala do Brabenderova hnětiče. PC byl přimíchán k několika sledovaným preparátům. Bylo shrnuto, že propustnost kyslíku se značně snížila bez použití rozpouštědla, další pokles nastal po přidání PC. Již samotný přídavek PC k PVC (bez nanojílu) způsobuje zmenšenou permeabilitu kyslíku. Největší efekt na tuto vlastnost má nanokompozit PVC/nanojíl se změkčovadlem. [33]

Optické vlastnosti nanokompozitů PVC/kaolinit zkoumali ve své práci Turhan a kol. Kaolinit byl v roztoku modifikován dimethylsulfoxidem (DMSO). K takto upravenému kaolinitu označenému KDMSO byl přidán ještě sukcinimid (SIM) za vzniku SIM-KDMSO. Příprava nanokompozitů PVC/kaolinit se uskutečnila interkalací v roztoku. Jednotlivé vzorky obsahovaly 1, 2,5 a 5 hm. % jílu. Obecně jsou nanokompozity často vysoce transparentní, v tomto směru tedy převyšují tradiční kompozity. Studie sledovala propustnost světla v PVC nanokompozitech s různým obsahem kaolinitu. Vyšší podíl jílu měl za následek nižší optickou čistotu materiálu a zároveň docházelo k nižší propustnosti UV záření. Na obrázku 27 lze vidět vliv modifikace kaolinitu a jeho obsahu v nanokompozitech na propustnost UV záření. Nejvyšší světelnou transparentci experiment stanovil pro nanokompozity typu PVC/KDMSO při obsahu upraveného jílu 1 hm. %. Lze konstatovat, že vyrobené nanokompozity vykazovali lepší optickou propustnost než PVC film. [34]



Obr. 28 Transmittanční křivky (a)PVC/kaolinit, (b) PVC/KDMSO nanokompozitů

Zbarvení PVC/MMT nanokompozitů může být popsáno indexem žlutosti (ΔYI). Změna zbarvení roste s podílem OMMT a projevuje se od lehce žluté po růžovou. Pro OMMT nastává v důsledku částečného rozkladu amoniového modifikátoru zakalení závislé na množství jílu. Během procesu v tavenině dochází k optické degradaci PVC/OMMT nanokompozitů, kdežto čistý PVC a jeho kompozity s Na-MMT zůstávají stabilní. [17]

PVC obecně stárnutím žloutne. Ve výše zmiňovaném experimentu se Awad a kol. zabývali také zbarvením nanokompozitů, které měřili spektroskopicky prostřednictvím indexu žlutosti (ΔYI). Po tepelném stárnutí (7 dní při 80 °C) vykazoval největší zbarvení vzorek PVC s organicky modifikovaným bentonitem. Kompozity kaolínu, mastku i modifikovaného hektoritu dosahovali rovněž vyšších hodnot než neplněný PVC. V přítomnosti DIDP

je barva PVC méně výrazná ve srovnání s PVC bez změkčovadla. Po stárnutí se zbarvení vyrovnává. Přídavek rozpouštědla zvýší barevnou stabilitu kompozitů PVC po stárnutí. Zjistili tedy, že největší míře degradace podléhají PVC nanokompozity s organicky upraveným bentonitem. [27]

ZÁVĚR

Jelikož úprava jílu patří mezi nejdůležitější body přípravy nanokompozitních materiálů, cíle bakalářské práce jsou soustředěny na popsání vlivu modifikace vrstevnatých jílu na vlastnosti PVC.

V první části práce jsou shrnuty základní poznatky o polymeru PVC jak z hlediska historie, tak i výroby, použití a důležitých vlastností.

Další kapitola se zaměřuje na popis struktury vrstevnatých jílu, je zde rovněž uvedeno základní rozdělení minerálů a jejich použití. Tato část práce plynule přechází na vysvětlení charakteristických pojmů týkajících se nanokompozitních materiálů, mezi něž patří popis jejich struktury, přípravy a obecných vlastností.

Poslední oddíl práce je již soustředěn na nanokompozity typu PVC/vrstevnatý jíl a nadále popisuje vliv upravených jílu na jejich vlastnosti. Vrstevnaté jíly ze skupin smektitů, slíd nebo kaolínů se vyznačují vysokým měrným povrchem a samozřejmě svou dobrou dostupností. Uvedené faktory ovlivňují vysoký zájem o tento materiál. Mezi nejvíce vyhledávané vrstevnaté jíly patří MMT, hektorit, kaolinit nebo vermikulit. Hydrofilní povrchy jílových složek musí být kompatibilní s polymerní maticí PVC, proto dochází k modifikaci jejich vrstev. Často používaná metoda je výměna kationtů jílu s alkylamoniiovými a fosfoniovými ionty. Kvartérní amoniiové soli se stávají součástí komerčně dostupných modifikovaných jílu (např. řada produktů Cloisite od firmy Rockwood na bázi MMT). Interkalací jílu jsou vrstevnaté struktury oddáleny v závislosti na délce alkylového řetězce a hustotě náboje vrstev. Dobré oddálení vrstev bylo pozorováno např. u DDA. Nanokompozity PVC/OMMT obecně vykazují zlepšení následujících aspektů - modulu pružnosti, kouřivosti (kabely), tažnosti či bariérových vlastností, modifikovaný hektorit zvyšuje tepelnou stabilitu PVC. Nepříliš vhodné mechanické vlastnosti PVC/OMMT se projevily při modifikaci větším počtem alkyl amoniiových řetězců. Další studie také prokázaly, že přídavek OMMT (≈ 5 hm. %) do matrice PVC zvyšuje tepelnou odolnost a ohnivzdornost nanokompozitů, dále je snížena permeabilita molekul kyslíku, což zapříčiňuje vrstvená struktura jílu. Nevýhodou již zmíněných amoniiových solí je možná oxidace uhlíkových řetězců při vysokých pracovních teplotách, což způsobuje urychlení degradačního procesu PVC. Mnohé ze zmíněných vlastností mohou být ještě vylepšeny přidáváním změkčovadel (především DIDP) a rozpouštědel (osvědčuje se PC). Důležitý je obsah plniva (1 – 5 hm. %) a

zpracovatelské podmínky při získávání nanokompozitů, zejména pracovní teplota. Obvyklým postupem bývá smíchání složek v tavenině, k lepší disperzi přispívá „pregel“ metoda. Metoda přípravy kompozitů v tavenině je v současnosti nejpoužívanější pro příznivé reologické vlastnosti produktu a kompatibilitu s běžnými zpracovatelskými technologiemi.

Úprava vrstevnatých jííl pomocí alkylamoniových solí se jeví jako výhodná. Přispívá ke zlepšování četných vlastností nanokompozitů PVC/organojííl při dobrých zpracovatelských a ekonomických požadavcích. Výzkum v oblasti polymerních nanokompozitů však stále pokračuje a zatím nelze jednoznačně určit vhodné interkalační činidlo PVC. Otázkou intenzivnějšího zkoumání bude nejspíše modifikace za účelem vylepšení tepelné stability nanokompozitů PVC/jííl.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOO, J., H. *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*. Mc Graw-Hill Professional, 2006. 272 p. ISBN 0-07-145821.
- [2] *Pvc.org* [online]. ECVM, 2011 [cit. 2011-04-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.pvc.org/>>
- [3] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] BRAUN, D. *Poly (vinyl chloride) on the Way from the 19th Century to the 21st Century*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2003. Vol. 42. 578-566
- [5] WYPYCH, G. *PVC Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing, 2008. 521 p. ISBN 978-1-60119-645-3.
- [6] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 87 s.
- [7] SUMMERS, J., W. *Vinyl Polymers: Poly (vinyl chloride)*. Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Son, 2001. ISBN 0-471-41961-3.
- [8] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 106 s.
- [9] FRANCK, A., KNOBLAUCH, M., SANDOR, B. *Technologiestudie zur Verarbeitung von Polyvinylchlorid (PVC)*. AGPU, 2005 [cit. 2011-04-13]. Dostupný z WWW: <http://www.agpu.com/fileadmin/agpu_img/pvcverarbeitung.pdf>.
- [10] *Česká geologická služba – Geofond*. 2005 [cit. 2011-04-13]. Dostupný z WWW: <http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/jily.html>.
- [11] BERGAYA, F., THENG, B.G.K., LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltd., 2006. ISBN-10: 0-08-044183-1.
- [12] WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály-jejich nanostruktura a využití*. Univerzita Karlova v Praze. Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [13] UTRACKI, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Smithers Rapra Technology, 2004. vol. 1-2. Electronic ISBN 978-1-61583-122-7.

- [14] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. *Polymer-layered Silicates Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*. Materials Science and Engineering, 2000. vol. 28. p. 1-63.
- [15] LEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVIA, T. J. *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. vol. 15. p.11-29
- [16] KILIARIS, P., PAPASPYRIDES, C. D. *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy*. Progress in Polymer Science, 2009, vol. 35. p. 902-958.
- [17] PAGACZ,J.,PIELICHOWSKI,K. *Preparation and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposites-a Review*. Journal of Vinyl and Additive technology, 2009. vol. 15. p. 61-76.
- [18] RAY, S. S., OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Advanced Polymeric Materials Engineering, 2003. vol. 28. p. 1539-1641.
- [19] MICHNA, Š. *Kompozitní materiály*. 2011 [cit. 2011-04-24]. Dostupné z WWW: http://www.stefanmichna.com/download/progresivni-technologie/kompozitni_materialy.pdf
- [20] GILMAN, J. W. et al. *Flamability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites*. Chemistry of materials, 2000, vol. 12. p. 1866-1873.
- [21] KODGIRE, P. et al. *PP/clay nanocomposites: effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties*. Journal of Polymer Science, 2000. vol. 81. p. 1786-1792.
- [22] WYPYCH, G. *Handbook of filler. 3rd ed. ChemTec Publishing*, 2010. ISBN 978-1-895198-41-6.
- [23] WANG, D. et al. *PVC-clay nanocomposites: Preparation, thermal and mechanical properties*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001. vol. 7. p. 203-213.
- [24] AGUILAR-SOLIS, C. et al. *Polymer-layered silicate nanocomposites by suspension and emulsion polymerization PVC-MMT nanocomposites*. Division of polymer chemistry, 2002. vol. 43, p. 1312-1313.

- [25] WAN, CH. Y. et al. *Morphology and Fracture Behavior of Toughening- Modified Poly (vinyl chloride)/Organophilic Montmorillonite Composites*. Journal of Polymer Science, 2004. vol. 42. p. 286-295.
- [26] KALEDOVÁ et al. *Influence of chain length on intercalation process of polyvinylchloride/clay nanocomposites based on alkyl-amine*. Plastics, Rubbers and Composites, 2004. vol. 33. p. 279-285.
- [27] AWAD, W. H. et al. *Material properties of nanoclay PVC composites*. Elsevier, 2009. vol. 50. p. 1857-1867.
- [28] GONG, F. et al. *Thermal properties of poly (vinyl chloride)/monmorillonite nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2004, vol. 84. p. 289-294.
- [29] PAGÉ, D.J.Y.S. et al. *Mechanical and Heat Deflection Properties of PVC/PMMA/Monmorillonite Composites*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2007. vol. 13. p. 91-97.
- [30] ZHAO, Y. et al. *Properties of poly (vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate*. Polymer Degradation and Stability, 2006. vol. 91. p. 2874-2883.
- [31] BAYER, G. *Organoclays as flame retardants for PVC*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. vol. 19. p. 485-488.
- [32] RODOLFO, A.Jr., MEI, L.H. I. *Poly (vinyl chloride)/Metallic Oxides/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites: Fire and Smoke Behaviour* Journal of Applied Polymer Science, 2010. vol. 116, p. 946-958.
- [33] BENDERLY, D., OSORIO, F., IJDO, W., L. *PVC-Nanocomposites-Nanoclay Chemistry and Performance*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2008.
- [34] TURHAN, Y., DOGAN, M., ALKAN, M. *Poly (vinyl chloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010. vol. 49. p. 1503-1513.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-------------|---|
| PVC | Polyvinylchlorid |
| MMT | Montmorillonit |
| Na-MMT | Přírodní montmorillonit |
| OMMT | Organicky modifikovaný montmorillonit |
| VC | Vinylchlorid |
| IT | Informační technologie |
| b. v. | Bod varu |
| EVC | Evropská vinylová společnost |
| EDC | Ethylendichlorid |
| MPa | Megapascal |
| μm | Mikrometr |
| mm | Milimetr |
| \bar{M}_v | Viskozitně střední relativní molekulová hmotnost |
| K | Hodnota odvozená z Fikentscherovy rovnice |
| T_g | Teplota skelného přechodu |
| T | Kation v tetraedru |
| M | Kation v oktaedru |
| O | Kyslík ve struktuře minerálu |
| nm | Nanometr |
| d-hodnoty | Mezirovinné vzdálenosti |
| X | Mezivrstevní pozice |
| Y | Oktaedrická vrstva |
| Z | Tetraedrická vrstva |
| PLS | Polymer/layered silicate (Polymer/vrstevnatý jíł) |

| | |
|----------|---|
| hm. % | Hmotnostní podíl v procentech |
| E´ | Dynamický modul pružnosti |
| Cps | Počet pulzů za sekundu |
| θ | Difrakční úhel |
| PVAL | Polyvinylalkohol |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PVPyr | Polyvinylpyrolidin |
| PPA | Kyselina polyakrylová |
| PP | Jíl/polypropylen |
| TGA | Termogravimetrická analýza |
| PLC | Poly ϵ -kaprolakton |
| PMMA | Polymethylmetakrylát |
| ODA | Oktadecylamonium |
| DDA | Dioktadecylamonium |
| LDH | Layered double-hydroxide (Podvojný vrstevnatý hydroxid) |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|-----|
| <i>Obr. 1 Henri Victor Regnault</i> | 9 |
| <i>Obr. 2 Molekula VC</i> | 10 |
| <i>Obr. 3 Obecné schéma polymerace VC</i> | 11 |
| <i>Obr. 4 Schéma radikálové polymerace</i> | 11 |
| <i>Obr. 5 VC pórovitost vs. doba polymerace</i> | 14 |
| <i>Obr. 6 VC konverze vs. doba polymerace</i> | 14 |
| <i>Obr. 7 Rychlost dehydrochlorace s přídavkem a bez přídavku 10% křídý</i> | 18 |
| <i>Obr. 8 PVC ve stavebnictví</i> | 20 |
| <i>Obr. 9 PVC ve zdravotnictví</i> | 20 |
| <i>Obr. 10 PVC v automobilovém průmyslu</i> | 221 |
| <i>Obr. 11 PVC v každodenním životě</i> | 22 |
| <i>Obr. 12 PVC obaly</i> | 22 |
| <i>Obr. 13 (a) Tetraedr (TO_4), (b) tetraedrická síť; O_a, O_b, znázorňují apikální a bazální kyslíkové atomy; a, b jsou jednotkové parametry</i> | 24 |
| <i>Obr. 14 (a) O_{oct} (OH, F, Cl) orientace v cis- a trans-oktaedru; (b) umístění v oktaedru v oktaedrické síti</i> | 24 |
| <i>Obrázek 15 Model vrstevnatých struktur 1:1 a 2:1</i> | 25 |
| <i>Obr. 16 (a) Trioktaedrická síť, (b) dioktaedrická síť</i> | 25 |
| <i>Obr. 17 (a) Konvenční kompozit, (b) interkalovaný nanokompozit</i> | 29 |
| <i>Obr. 18 Schéma 2:1 vrstevnatý jíl</i> | 30 |
| <i>Obr. 19 Schéma modifikace jílu pomocí alkylamonia</i> | 30 |
| <i>Obr. 20 Pravděpodobné struktury vrstevnatý jíl/polymer kompozitů</i> | 33 |
| <i>Obr. 21 Závislost modulu v tahu na obsahu jílu</i> | 34 |
| <i>Obr. 22 Závislost dynamického modulu pružnosti na teplotě pro nanokompozit typu nylon 6/organojíl nanokompozitu</i> | 35 |
| <i>Obr. 23 TGA křivky pro neplněný PLC a PLC plněný 1, 3, 5, 10 hm. % MMT</i> | 36 |
| <i>Obr. 24 Znázornění difuze molekuly plynu u PLS nanokompozitů</i> | 37 |
| <i>Obr. 25 Rentgenové difrakce MMT-ODA a PVC/MMT-ODA nanokompozitů s různým obsahem MMT-ODA: a) MMT-ODA, b) PVC/MMT-ODA (1 hm. %), c) PVC/MMT-ODA (3 hm. %), d) PVC/MMT-ODA (5 hm. %)</i> | 42 |

| | |
|--|----|
| <i>Obr. 26 Rentgenové difrakce MMT-DDA a PVC/MMT-DDA nanokompozitů s různým obsahem PVC/MMT-DDA: (a) MMT-DDA, (b) PVC/MMT-DDA (1 hm. %), (c) PVC/MMT-DDA (3 hm%)</i> | 43 |
| <i>Obr. 27 TG analýza PVC/OMMT nanokompozitu; (a) oxidační atmosféra, (b) inertní atmosféra</i> | 46 |
| <i>Obr. 28 Transmitanční křivky (a)PVC/kaolinit, (b) PVC/KDMSO nanokompozitů</i> | 50 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| <i>Tabulka 1 Typické hodnoty pro mikrosuspenzní a emulzní polymeraci</i> | 13 |
| <i>Tabulka 2 Aplikace stabilizátorů (Evropa 2008).....</i> | 16 |
| <i>Tabulka 3 Hlavní složky jílu</i> | 23 |
| <i>Tabulka 4 Vlastnosti monmorillonitu [Grimshaw].....</i> | 28 |
| <i>Tabulka 5 Příklad y amoniových solí pro modifikace MMT</i> | 41 |
| <i>Tabulka 6 Modul PVC s aditiv y před stárnutím</i> | 45 |
| <i>Tabulka 7 Data z kónické kalorimetrie pro čas vznícení a čas PHRR u PVC a jeho aditiv (50kW/m²).....</i> | 48 |