

Posouzení bariérových vlastností a hořlavosti styrenových kompozitů

Bc. Jiří Merenda, DiS.

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří MERENDA, DiS.**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Posouzení bariérových vlastností a hořlavosti styrenových kompozitů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte řešení na dané téma
2. Připravte vzorky s polymerní matricí houževnatého polystyrenu
3. Zhodnoťte vlastnosti připravených vzorků dle dohody s vedoucím práce
4. Diskutujte získané výsledky a vypracujte závěr

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Styren a jeho polymery: přel z franc. 1. vyd.. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960. 216 s.
2. Polystyren a jeho modifikace. Švec, Rosík, Horák, večerka. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
3. Plasty a jejich požární nebezpečí. Ivo Masařík. Sdružení požárního bezpečnostního inženýrství, Ostrava, 2003.
4. Databáze univerzitní knihovny -- např. Web of Science, Science Direct

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Zuzana Dujková

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



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). Odpirá-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

Zaměření této diplomové práce spočívá v hodnocení vlivu různých druhů plniv o různých koncentracích v houževnatém polystyrenu na bariérové vlastnosti, odolnost vůči šíření plamene, tvrdost a odrazovou pružnost. Cílem je srovnání vlivu různých druhů plniv na retardaci hoření, plyno- a paropropustnost. Pomocí rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie byla určena míra disperze plniva v polymerní matrici. Získané výsledky ukazují, že existuje závislost velikosti částic plniva na výsledné hodnoty vlastností směsi. U některých vzorků bylo naměřeno zlepšení bariérových vlastností, avšak nebyl pozorován vliv plniv na hořlavost.

Klíčová slova: Houževnatý polystyren, kompozit, nanokompozit, nanoplivo, plynopropustnost, paropropustnost, retardace hoření.

ABSTRACT

This master thesis focuses on the evaluation of the effect of different kinds of fillers with various concentrations in high impact polystyrene on barrier properties, flammability resistance, hardness and resilience. The aim is a comparison of effect of different kinds of fillers on fire retardancy, gas and water permeability. Dispersion of filler in polymer matrix was determined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Gathered results indicate that there is a correlation between the size of the filler particles and final compound properties. Some samples showed improvement of barrier properties, however no effect of fillers on flammability was observed.

Keywords: High impact polystyrene, composite, nanocomposite, nanofiller, gas permeability, water permeability, flame retardation.

Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Zuzaně Dujkové za odborné vedení, podnětné připomínky, vstřícný přístup a pomoc při tvorbě mé práce.

Dále Ing. Miroslavu Pastorkovi za provedení měření rentgenové difrakce.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 STYRENOVÉ POLYMERY	13
1.1 HISTORIE POLYSTYRENU.....	14
1.2 HOUŽEVNATÝ POLYSTYREN	14
1.2.1 Příprava monomeru - styrenu	14
1.2.2 Výroba HIPS	14
1.2.3 Vlastnosti HIPS	15
1.2.4 Zpracování HIPS	16
1.2.5 Použití HIPS	16
2 JÍLOVÉ MINERÁLY - FYLOSILIKÁTY	17
2.1 STRUKTURA FYLOSILIKÁTŮ.....	17
2.1.1 Tetraedrická síť	17
2.1.2 Oktaedrická síť	18
2.1.3 Propojení vrstev ve fylosilikátech	19
2.2 KLASIFIKACE FYLOSILIKÁTŮ.....	21
3 UHLIČITANY	23
3.1 DĚLENÍ UHLIČITANŮ	23
3.1.1 Kalcitová řada	23
3.1.2 Aragonitová řada	23
3.1.3 Dolomitová řada.....	24
3.1.4 Ostatní uhličitany	24
4 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	25
4.1 DĚLENÍ KOMPOZITŮ DLE TYPU MATRICE	25
4.1.1 Kompozity se zesítnou maticí	25
4.1.2 Kompozity s termoplastickou maticí	26
4.2 DĚLENÍ KOMPOZITU DLE TYPU PLNIVA.....	26
5 NANOKOMPOZITY	28
5.1 STRUKTURA JÍLOVÝCH NANOKOMPOZITŮ	28
5.2 MODIFIKACE JÍLOVÝCH NANOPLNIV	29
5.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	31
5.3.1 Příprava z roztoku	31
5.3.2 Polymerace In situ	31
5.3.3 Taveninová interkalace (Kompoundace).....	31
6 SOUČASNÝ STAV VÝZKUMU V OBLASTI STYRENOVÝCH KOMPOZITŮ A NANOKOMPOZITŮ VE SVĚTĚ	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	38

8	POPIS ZKOUŠENÝCH SMĚSÍ	39
8.1	ZKUŠEBNÍ SMĚSI.....	39
8.1.1	Polymerní matrice	39
8.1.2	Plniva.....	39
8.2	PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ.....	40
8.2.1	Příprava vzorků	40
9	METODY ZKOUŠENÍ A HODNOCENÍ VZORKŮ	41
9.1	RTG ANALÝZA.....	41
9.2	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM).....	42
9.3	STANOVENÍ PAROPROPUSTNOSTI	43
9.4	STANOVENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	45
9.5	STANOVENÍ TVRDOSTI METODOU SHORE D	47
9.6	STANOVENÍ ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI	47
9.7	STANOVENÍ ODOLNOSTI PROTI ŠÍŘENÍ PLAMENE	48
10	VÝSLEDKY ZKOUŠEK A HODNOCENÍ.....	50
10.1	RTG ANALÝZA.....	50
10.1.1	Postup přípravy vzorku a měření.....	50
10.1.2	Výsledky.....	50
10.1.3	Diskuse výsledků.....	53
10.2	TEM ANALÝZA	53
10.2.1	Postup přípravy vzorků a měření.....	53
10.2.2	Snímky kompozitů	54
10.2.3	Diskuse výsledků.....	60
10.3	PAROPROPUSTNOST	61
10.3.1	Postup přípravy vzorku a měření.....	61
10.3.2	Výsledky.....	61
10.3.3	Diskuse výsledků.....	62
10.4	PLYNOPROPUSTNOST	63
10.4.1	Postup přípravy vzorku a měření.....	63
10.4.2	Výsledky.....	63
10.4.3	Diskuse výsledků.....	64
10.5	TVRDOST SHORE D.....	65
10.5.1	Postup měření.....	65
10.5.2	Výsledky.....	65
10.5.3	Diskuse výsledků.....	67
10.6	ODRAZOVÁ PRUŽNOST	68
10.6.1	Postup měření.....	68
10.6.2	Výsledky měření.....	68
10.6.3	Diskuse výsledků.....	69
10.7	ODOLNOST PROTI ŠÍŘENÍ PLAMENE	69
10.7.1	Postup zkoušky.....	69

10.7.2 Diskuse výsledků.....	70
ZÁVĚR	71
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	77
SEZNAM OBRÁZKŮ	78
SEZNAM TABULEK.....	80
SEZNAM GRAFŮ	81

ÚVOD

Kompozitní plastické hmoty jsou v současnosti pod drobnohledem vědeckých výzkumů, které zkoumají vhodnou kombinaci polymerní matrice a plniva tak, aby kompozity mohly sloužit v různých a stále náročnějších aplikacích. Kompozitní materiály nalezneme v mnoha oblastech průmyslu, zdravotnictví a domácího využití, konkrétně můžeme jmenovat oblasti jako je letecký a automobilový průmysl, elektrotechnika, předměty denního užití i speciální medicínské aplikace.

Plněné polymerní materiály mají za úlohu zlepšit požadované chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti, či snížit cenu výrobku. Plniva a jsou schopny významným způsobem zvýšit užitnou hodnotu výrobku z kompozitu oproti výrobku z neplněného polymeru.

Houževnatý polystyren (High impact polystyrene – HIPS) je jedním z nejstarších styrenových polymerů. Tento elastomerem modifikovaný termoplast představuje dobrou vyváženost mezi pevností klasického polystyrenu a elasticitou kaučuku, která se nevyskytuje u nemodifikovaného polystyrenu. Plněním HIPS různými druhy jíly můžeme získat produkty s ještě lepšími vlastnostmi, než u plněného PS, či neplněného HIPS.

Prvním ze sledovaných parametrů jsou hodnoty plyno- a paropropustnosti, tedy bariérové vlastnosti, které se sledují při použití tohoto materiálu pro výrobu např. potravinových obalů.

Další sledovaný parametr je hořlavost. Tato vlastnost je důležitá pro širokou škálu aplikací, jako např. elektrotechnika, či stavebnictví. Jíly mají řádově vyšší zápalnou teplotu, a tudíž svou přítomností v kompozitu snižují obsah hořlavé složky.

Zkoušky odrazové pružnosti a tvrdosti Shore nám napoví, jakým způsobem ovlivňují různé koncentrace různých plniv mechanické vlastnosti výrobku.

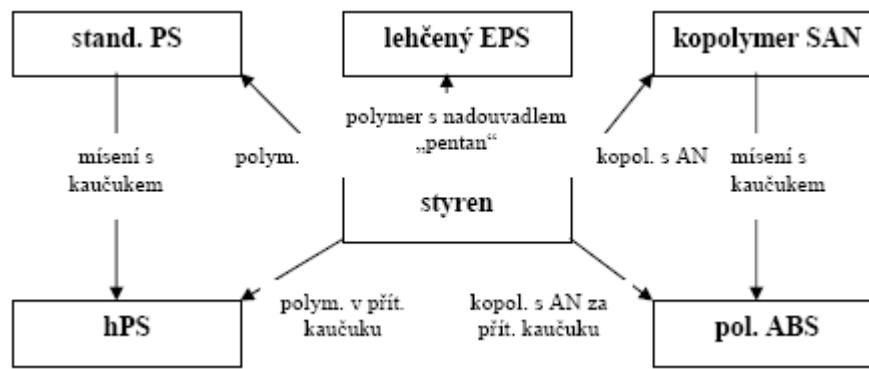
Pomocí metod transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a rentgenové difrakce (XRD) lze pak určit, na jaké úrovni je disperze plniva v polymeru a tudíž zjistíme, zdali zvolená metoda přípravy nanokompozitu byla vhodná.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STYRENOVÉ POLYMERY

Styrenové polymery tvoří zhruba 12-14% celosvětové produkce polymerů. Více se vyrábí jen polyetylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

Polystyren má mnoho různých podob a modifikací. Nejznámější podobou je tepelně izolační materiál – pěnový polystyren. Dále se ze standardního nepěněného polymeru vyrábějí organická skla, která se využívají ve zdravotnictví a laboratořích. Schéma dělení modifikací styrenových plastů je uvedeno na obrázku č. 1 [1]



Obr. č. 1: Schéma rozdělení styrenových kompozitů [1]

Modifikace je změna složení plastu za účelem změnění některých jeho vlastností. U styrenových polymerů jsou modifikace rozděleny do následujících skupin:

- Standardní PS – homopolymer, průhledný, lehký a křehký,
- Lehčený PS – napěnění provedeno nadouvadlem, slouží jako izolační a ochranný obalový materiál,
- Houževnatý PS – mléčně zbarvený plast s dispergovanou, či roubovanou kaučukovou složkou. Používá se pro aplikace, kde je vyžadován vyšší modul pružnosti,
- Kopolymer PS a akrylonitrilu (SAN) – vyšší odolnost vůči mech. namáhání a vyšším teplotám,
- Akrylonitryl-butadien-styren (ABS) – SAN s butadienovou složkou pro zvýšení houževnatosti. [2]

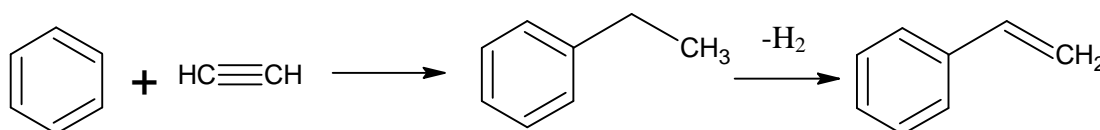
1.1 Historie polystyrenu

Polystyren byl poprvé připraven náhodně v roce 1839 německým lékárníkem Eduardem Simonem. Při destilaci styraxu (pryskyřice Ambrovníku Východního) získal olejovitou kapalinu, kterou pojmenoval Styrol. O několik dní později produkt ztuhl, původně se Simon domníval, že kapalina ztuhla působením vzduchu, avšak v roce 1845 německý chemik A. W. von Hofmann a britský chemik John Blyth zjistili, že Styrol vzniká i bez působení vzduchu. Roku 1866 Marcelin Berthelot určil, že produkt vzniká polymerizací. Zjistil, že pouhým působením tepla nastává řetězová reakce, jejímž produktem je makromolekulární látka. A proto Styrol dal jméno dnešnímu pojmenování tohoto polymeru - polystyren. Komerční výroba se rozjela v roce 1931 v německé chemičce IG Farben.[3]

1.2 Houževnatý polystyren

1.2.1 Příprava monomeru - styrenu

Styren se připravuje Friedel-Craftsovou syntézou z benzenu a acetylenu, a následnou katalytickou dehydrogenací ethylbenzenu. [1]



1.2.2 Výroba HIPS

HIPS se může připravovat třemi způsoby:

1. Polymerací styrenu v přítomnosti kaučuku (90% produkce) vzniká polystyren roubovaný kaučukem (kopolymer) se strukturou trojrozměrného gelu. Provádí se v bloku s rozpuštěným kaučukem ve styrenu, v suspenzi, nebo v emulzi v přítomnosti kaučukového latexu.
2. Společnou koagulací butadien-styrenového a styrenového latexu, či latexem naroubovaného styrenu na kaučuk.
3. Mechanickým smícháváním PS s 5-15% kaučuku na vyhřívaných válcích, v mixerech, extruderech apod. za přídavku monomeru a iniciátoru. [1]

Výroba HIPS Kaučuk Kralupy (fa Cosden)

- probíhá v parou vytápěném duplikátoru ve dvou stádiích:

1) Blokovaná polymerace v roztoku butadien-styrenového kaučuku ve styrenu při 100°C po dobu 3 hodin. Kaučuk se vyloučí ve formě částic. Směs se zahřívá ještě 1 hodinu a na konci prudce stoupne viskozita (konverze 30-35%), pak následuje

2) Suspenzní polymerace po přidání vody a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – (převedení obsahu do formy suspenze), a org. peroxidu. Polymerace probíhá při 110°C pod tlakem po dobu 4-6 hod. Poté se upraví pH vápnem, přidá se další iniciátor a probíhá polymerace při 135°C po dobu dalších 3-4 hod. Po ochlazení na 70°C se pomocí HCl odstraní stabilizátor suspenze, reakční směs se přetlačí přes koš a propráním se odstraní zbytky stabilizátoru suspenze z povrchu perliček. Po odstředění se polymer promyje vodou a suší. [1]

1.2.3 Vlastnosti HIPS

Produkt polymerace je heterogenní, obsahuje částice kaučuku o velikosti 2-3 μm . S rostoucím obsahem kaučukové složky se snižuje pevnost, tvrdost a tuhost a zvyšuje se tažnost a rázová houževnatost, mírně se zhoršují dielektrické vlastnosti a chemická odolnost. Odolává kyselinám, louhům, tukům, olejům, alkoholu a roztokům solí, neodolává chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům, ketonům a esterům. Není průhledný, ale jen průsvitný, barví se krycími barvami. Nasákavost je poněkud vyšší než u PS. Jeho nevýhodou je fotooxidační stárnutí, proto není vhodný pro venkovní aplikace. [2]

Při opětovném zpracování (recyklaci) HIPS dochází k namáhání obou složek polymeru, vytváří se různé modifikace obou fází, přitom složka polybutadienová je náchylnější k degradaci, než PS fáze. Vystavení působení vyšší teploty způsobí nevratné změny v kaučukové složce (vinyl-1,2 konfigurace je k tepelné degradaci náchylnější, než *cis*-1,4 a *trans*-1,4 konfigurace) a tím dojde i k negativnímu ovlivnění vlastností HIPS. [4]

Vlastnosti HIPS se liší dle typu výroby a jeho zpracování. Na typu výroby závisí velikost a distribuce částic kaučuku a celkové morfologii směsi. Bylo například zjištěno, že HIPS zpracováváný rychlým ochlazováním obsahuje menší částice kaučukové složky a dosahuje větší rázovité houževnatosti než konvenčně připravovaný HIPS. [5]

Polystyren je částečně krystalický a vyskytuje se ve čtyřech různých typech krystalinity (α , β , γ , δ). Každá z těchto variant konformace řetězců má jiné mechanické vlastnosti a ty ve

výsledku ovlivňují vlastnosti polymeru. Příměs kaučukové složky snižuje výskyt míst s pravidelným uspořádáním. [6,7]

Fyzikální vlastnosti: $M_w = 200 - 250\ 000$, $h = 1,050$, $E = 2000\ \text{MPa}$, $\sigma_p = 19\ \text{MPa}$ použitelný do $+70^\circ\text{C}$. Rázová houževnatost $39\ \text{kJ/m}^2$ (oproti $15,7$ u PS) vrubová rázová houževnatost $4,3\ \text{kJ/m}^2$ (oproti $1-2\ \text{kJ/m}^2$ u PS).

Identifikace: Hoří za vývinu sazí, při hoření odkapává a kapky hoří až do úplného vyhoření. Při ohnutí v místě ohybu zbělá a obvykle nepraskne. Pokud ano, pak houževnatým lomem. [1]

1.2.4 Zpracování HIPS

HIPS se zpracovává především vstřikováním, dále pak tvarováním a vytlačováním. [1]

1.2.5 Použití HIPS

HIPS se používá na výrobu krabic na potraviny, kempinkové nádobí, díly nábytku, např. zásuvky stolů, misky do chladniček, ramínka na šaty, kryty disků kol automobilů, kazety na magnetické pásky, vnitřní součásti telefonních přístrojů, skříně rádiových a televizních přístrojů, pouzdra fotoaparátů, cívky na filmy, vypínače, manipulační bedny a krabice, květináče a misky pod květináče. [1,2]

2 JÍLOVÉ MINERÁLY - FYLOSILIKÁTY

Jíl je horninový materiál vznikající přeměnami přírodních vyvřelých a usazených minerálů. Nachází se v litosféře a je její dominující složkou. Jíl lze definovat jako směsný přírodní materiál složený z jemných zrnitých minerálů, který je plastický při přidání vody a který ztvrdne po vysušení či vypálení.

Složení jílu bývá různé, nejčastěji se jedná o různé modifikace oxidu křemičitého, oxidy a hydroxidy železa, hliníku, dále zeolity a živce. V jílech je obsažen i podíl organických složek. [10]

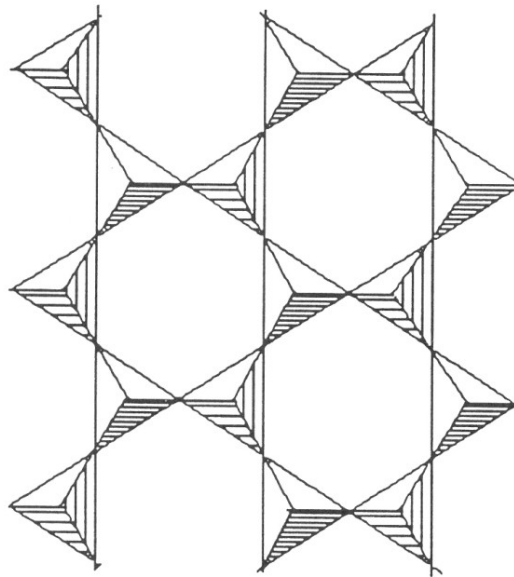
Fylosilikáty se dle mineralogické nomenklatury dělí na podskupiny kaolinitů (antigorit, lizardit), pyrofylitů (mastek), slíd (flogopit, annit), smektitů (montmorillonit) a chloritů (klinochlor).

Fylosilikáty jsou minerály, které mají vrstevnatou stavbu. Velmi často používaným označením je pojem „jílové minerály“, který je ale obecnějším termínem. Mezi jílové minerály řadíme nejen všechny fylosilikáty, ale i některé oxidy a hydroxidy, které dodávají jílové hmotě plasticitu a které ji vytvrzují po vypálení. Jílové minerály jsou hojně přítomny nejen ve starších horninách (především sedimentárních), ale jsou základem recentních sedimentů a půd. [8]

2.1 Struktura fylosilikátů

2.1.1 Tetraedrická síť

Základní stavební jednotkou fylosilikátů je tetraedr SiO_4 , který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí dle hexagonální symetrie, čtvrtý směřuje kolmo nad rovinu sítě. (viz obr. č. 2).

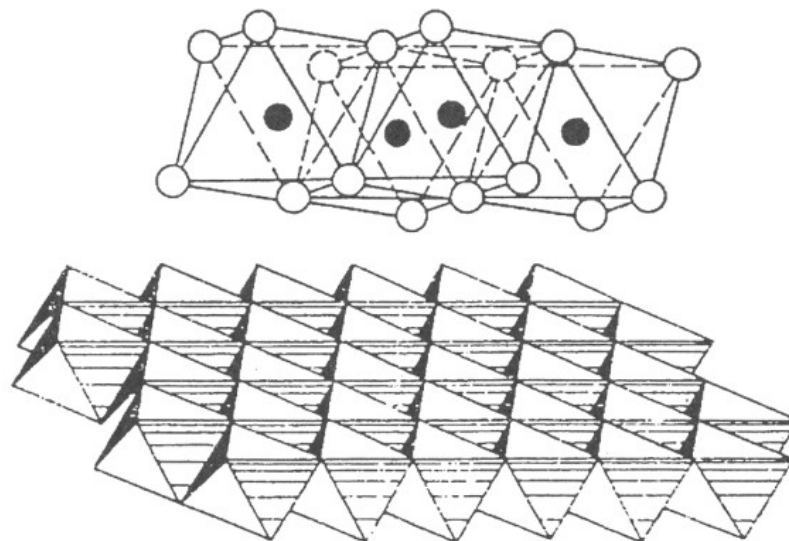


Obr. č. 2 Schéma tetraedrické sítě [8]

Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, kde sítě tetraedrů jsou skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a tzv. neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chryzotil, halloysit). [8]

2.1.2 Oktaedrická síť

Druhou nejčastěji se vyskytující se strukturou u fylosilikátů je oktaedrická síť, ve které spolu jednotlivé vrstvy sdílejí nejen vrcholy čtyřstěnů, ale i polovinu hran (viz obr. č. 3).



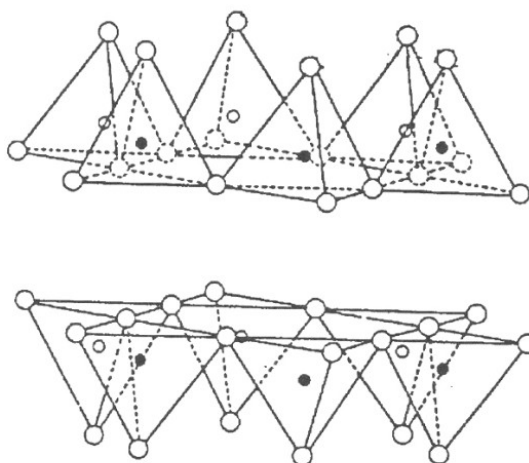
Obr. č. 3 Schémata uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti. [8]

Oktaedry jsou seskládány plochou oktaedru kolmo, takže tři anionty kyslíku (nebo hydroxyly) tvoří spodní vrstvu a tři anionty tvoří horní vrstvu a mezi vrstvami jsou uloženy oktaedrické kationty, nejčastěji Al, Fe a Mg. [8]

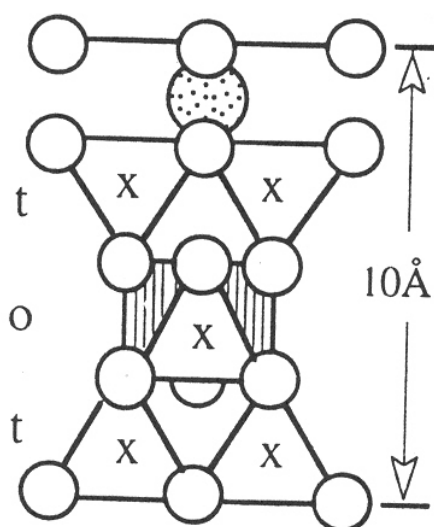
2.1.3 Propojení vrstev ve fylosilikátech

Jednotlivé vrstvy (sítě) fylosilikátů se mohou propojovat následovně:

- dvě tetraedrické sítě se propojují vrstvami bazálních kyslíků prostřednictvím slabých van der Waalsových mezimolekulových sil (viz obr. č. 4), nebo prostřednictvím mezivrstevního kationtu za předpokladu, že vrstva má určitý záporný náboj (viz obr. č. 5).

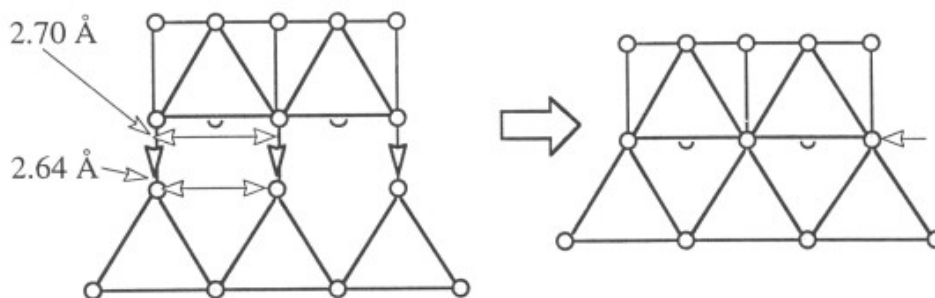


Obr. č. 4 Propojení dvou tetraedrických sítí van der Waalsovými silami [8]



Obr. č. 5 Propojení dvou tetraedrických sítí prostřednictvím mezivrstevního kationtu [8]

- tetraedrická síť se propojuje pomocí vrcholových kyslíků s kyslíky vrstvy oktaedrické (viz obr. č. 6), nebo se mohou propojovat bazální kyslíky tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami sítě oktaedrické prostřednictvím vodíkových vazeb.



Obr. č. 6 Schéma propojení tetraedrické a oktaedrické vrstvy přes společné kyslíkové aniony [8]

Pro klasifikaci fylosilikátů je důležitý způsob propojení apikálních kyslíků tetraedrické sítě se sítí oktaedrickou. Takto vznikají dva typy vrstev [10]:

- Vrstvy 1:1 (nebo vrstvy t-o) – propojení jedné oktaedrické sítě s jednou tetraedrickou. Tetraedrická a oktaedrická síť mají jednu společnou rovinu kyslíkových atomů.
- Vrstvy 2:1 (nebo t-o-t) jsou spojením jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí. Tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, tedy připojují se každá z jedné strany svými apikálními kyslíky k síti oktaedrické.

Vrstvy jsou ve struktuře fylosilikátů mezi sebou kombinovány a leží kolmo na krystalografickou osu c . Klad vrstev může být pravidelný, ale velmi často vznikají různé typy nepravidelností, takže polytypie je u fylosilikátů zcela běžným jevem. Prostor mezi jednotlivými vrstvami se označuje jako mezivrství, kombinace jedné vrstvy a mezivrství vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která rovněž definuje jeho složení.

Jednotlivé vrstvy ve struktuře fylosilikátů mohou být elektricky neutrální nebo díky některým substitucím mohou mít určitý záporný elektrický náboj. Na velikosti tohoto náboje závisí mechanismus vzájemné vazby vrstev ve struktuře. Je-li tento náboj malý, jsou vrstvy vázány slabými mezimolekulovými silami nebo vodíkovými můstky přes

molekuly vody. Přesahuje-li náboj vrstvy hodnotu 0,5, je propojení vrstev obvykle realizováno pomocí mezivrstevních kationtů (zpravidla jednomocné kationty Na a K, výjimečně Ca^{+2}). [10]

2.2 Klasifikace fylosilikátů

Fylosilikáty se klasifikují dle následujících kritérií [8]:

- typ vrstev (1:1 nebo 2:1)
- typ mezivrsteví (obsah vody nebo mezivrstevního kationtu)
- náboj vrstvy (v závislosti na substitucích)
- typy oktaedrických sítí (di- nebo trioktaedrické)
- celkové chemické složení.

Základní klasifikace fylosilikátů je následující [8]:

1. **skupina serpentinu – kaolinitu.** Minerály obsahují vrstvy typu 1:1, náboj vrstev je obvykle $x = 0$, v mezivrsteví mohou být nejvýše molekuly H_2O . Mezi minerály s trioktaedrickým typem sítí patří lizardit, cronstedtit, nepouit a nevrstevnaté typy antigorit, chrysotil. Dioktaedrickou síť obsahují minerály kaolinit, dickit, nakrit nebo halloysit.
2. **skupina mastku – pyrofylitu.** Obsahují strukturní vrstvy typu 2:1, náboj vrstev je obvykle $x = 0$, v mezivrsteví není přítomen žádný materiál. Mezi minerály s trioktaedrickým typem sítí patří mastek, dioktaedrickou síť obsahuje pyrofylit.
3. **skupina slíd.** Struktura typu 2:1, náboj vrstev je obvykle $x = 0,6 - 1$. V mezivrsteví jsou přítomny jednomocné nehydratované kationty. Mezi minerály s trioktaedrickým typem sítí patří annit, biotit, flogopit, polytitionit nebo trilitonit, dioktaedrickou síť obsahují muskovit, seladonit, illit nebo glaukonit.
4. **skupina křehkých slíd.** Zde je charakteristická struktura typu 2:1, náboj vrstev je obvykle $x = 1,8 - 2$. V mezivrsteví jsou přítomny dvojmocné nehydratované kationty. Mezi minerály s trioktaedrickým typem sítí patří clintonit, dioktaedrickou síť obsahuje margarit.

5. **skupina smektitů.** Vrstva typu 2:1, náboj vrstev je obvykle $x = 0,2 - 0,6$. V mezivrstvích jsou přítomny hydratované vyměnitelné kationty. Mezi minerály s trioktaedrickým typem sítí patří saponit nebo hektorit, dioktaedrickou síť obsahují montmorillonit, nontronit nebo beidellit.
6. **skupina vermikulitů.** Tato skupina obsahuje vrstvy typu 2:1, náboj vrstev je obvykle $x = 0,6 - 0,9$. V mezivrstvích jsou přítomny hydratované vyměnitelné kationty. Jediným minerálem skupiny je vermikulit, který může mít trioktaedrickou nebo dioktaedrickou formu.
7. **skupina chloritů.** Minerály obsahují vrstvy typu 2:1, které jsou ještě proloženy jednou oktaedrickou vrstvou. Někdy se chlority označují jako fylosilikáty typu 2:1:1. Náboj vrstev je variabilní, v mezivrstvích je uložena oktaedrická síť. Klasifikace se provádí podle typu oktaedrické sítě ve vrstvě 2:1 a podle typu oktaedrické sítě v mezivrstvích. Mezi tri-tri-chlority patří pennin, klinochlor nebo chamosit, di-di-chloritem je donbasit a di-tri-chlority jsou cookeit a sudoit.
8. **skupina pravidelně smíšených struktur.** Jedná se o fylosilikáty, ve kterých dochází k prorůstání základních strukturních jednotek různých typů. Většinou se jedná o prorůstání nahodilé, v případech, kdy se jedná o pravidelnou změnu, používají se některá speciální názvy, např. hydrobiotit (biotit/vermikulit), rectorit (dioktaedrická slída/dioktaedrický smektit) nebo corrensit (trioktaedrický chlorit/trioktaedrický smektit).

3 UHLIČITANY

Uhličitany neboli karbonáty patří mezi nejběžnější minerály zemské kůry. Jejich vzorce odvodíme od kyseliny uhličitě H_2CO_3 . Základem struktury karbonátů jsou aniontové skupiny $(\text{CO}_3)^{2-}$, které mezi sebou navzájem nesdílí kyslíkové aniony. Tvar koordinačního polyedru je trojúhelníkovitý – planární.

Detailnější členění skupiny můžeme provést dle strukturních typů, či dle přítomnosti, resp. nepřítomnosti vody ve struktuře (bezvodé a vodnaté). Důležité bezvodé karbonáty spadají do tří strukturních skupin: řada kalcitu, aragonitu a dolomitu.

Využití karbonátů v polymerních technologiích je zcela obvyklým jevem. Kompozity na bázi polymer + mikromletý vápenec stále častěji nacházejí využití při výrobě konstrukčních materiálů. [9]

3.1 Dělení uhličitánů

3.1.1 Kalcitová řada

Skupina kalcitu zahrnuje izostrukturní minerály kalcit, magnezit, siderit, rodochrozit a vzácný smithsonit (ZnCO_3).

Symetrie těchto minerálů je trigonální, oddělení ditrigonálně skalenoedrické. Základem struktury jsou planární trojúhelníky CO_3 , které jsou kolmé na trojčetnou inverzní osu. V mezivrstevních rovinách aniontových skupin jsou uloženy ionty Ca (Mg, Fe, Mn, Zn) v šestičetné koordinaci s kyslíky. Každý kyslík je pak koordinován se dvěma atomy Ca a jedním uhlíkem. Pro všechny minerály kalcitové řady je typická dokonalá štěpnost podle klence. [9]

3.1.2 Aragonitová řada

Ke strukturnímu typu aragonitu patří cerusit a vzácné minerály witherit BaCO_3 a stroncianit SrCO_3 . Struktury se vyznačují přítomností kationtu s iontovým poloměrem větším než 1Å , který se nachází ve struktuře v devítičetné koordinaci. Výsledná symetrie je rombická. V případě aragonitu (polymorfnní modifikace kalcitu) je tento typ struktury za normálních podmínek metastabilní. Aragonitová struktura se podobně jako kalcitová skládá z trojúhelníkovitých skupin CO_3^{2-} , které jsou ale uspořádány do dvou typů vrstev

(liší se opačnou orientací aniontových skupin). Kationty (Ca, Ba, Sr) jsou koordinovány s devíti kyslíky v téměř nejtěsnějším hexagonálním uspořádání (pseudohexagonální symetrie). Izomorfní mísitelnost v rámci skupiny aragonitu je v porovnání s řadou kalcitovou velmi omezená. [9]

3.1.3 Dolomitová řada

Skupina dolomitu zahrnuje tři izostrukturální fáze – dolomit, ankerit a vzácný kutnohorit $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Jednotlivé fáze jsou mezi sebou omezeně izomorfně mísitelné. Struktura je podobná kalcitu s tím, že se střídají vrstvy Ca a Mg iontů (resp. Ca-Fe nebo Ca-Mn). Rozdělení atomů do oddělených pozic je způsobeno rozdíly v jejich iontových poloměrech. Symetrie se tím snižuje do oddělení trigonálně romboedrického. [9]

3.1.4 Ostatní uhličitany

Důležitými minerály této skupiny jsou vodnaté karbonáty mědi – malachit a azurit, které se často vyskytují jako produkty oxidace různých typů měďnatých rud. [9]

4 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Snaha o upravení vlastností výrobků dle požadavků zákazníka a omezené možnosti při přípravě základních typů polymerů vedou k hledání možností úpravy vlastností polymerů pomocí různých druhů plniv. Nejčastější způsob dosažení požadovaných vlastností je plnění organickými či anorganickými plnivými. Vznikají tak kompozity. [12]

Kompozitní materiály jsou směsi polymerní matrice a nepolymerní složky, která je v matrici rozptýlena. Jedná se o 2 a více odlišných materiálových složek, které mají rozdílné fyzikální vlastnosti. Plnivo je nespojitá fáze, geometricky oddělená a fyzikálně stejnorodá část soustavy, která má od svého okolí odlišné mechanické vlastnosti. Obvykle je fáze tvrdší a pevnější než matrice a proto působí v konečném důsledku vyztužení kompozitu.

Plniva jsou vyztužujícími elementy a nesou část vloženého napětí, čímž zvyšují tuhost materiálu (stoupá Youngův modul). Kompozity jsou poté schopny odolávat i vysokým napětím a rázovému i dynamickému namáhání. Výhodou kompozitů bývá jejich lehkost a přitom vysoká pevnost, tuhost, houževnatost, tepelná odolnost, rozměrová stálost a oděruvzdornost. Kombinací dvou a více materiálu se podaří dosáhnout lepších výsledných vlastností, než by odpovídalo prostému součtu vlastností složek, jde zde o tzv. synergii složek systému.

Výsledné vlastnosti kompozitu jsou ovlivněny vlastnostmi materiálových složek, jejich distribucí a interakcí mezi nimi. Důležité je taky vhodné a přesné dávkování plniva, protože již malá změna koncentrace plniva v polymeru může výrazně změnit vlastnosti kompozitu. [11]

4.1 Dělení kompozitů dle typu matrice

Rozlišujeme dva druhy polymerní matrice:

4.1.1 Kompozity se zesítěnou matricí

Matricí je reaktoplast, může se jednat o pryskyřici, či vulkanizovaný kaučuk. Plnivem bývají nejčastěji vlákna (uhlíková, skleněná).

Při výrobě kompozitů se zesítěnou matricí se nejprve plnivo smísí s kaučukem, či pryskyřicí a poté se provede zesíťování. Zesíťováním vznikne dvoufázová struktura. Kontinuální fází je síť s nízkým modulem pružnosti. Plnivo představuje diskontinuální fázi s řádově

vyšším modulem, čímž se výrazně mění průběh tahové křivky. Pro přetržení tedy potřebujeme větší objem práce.

Výsledné vlastnosti poté závisí také na orientaci vláken, to může vést k anizotropii vlastností v různých směrech působení síly na kompozit. Dále je také velmi důležitá soudržnost matrice s vlákny.

Zesítněné kompozity se používají jako konstrukční plasty, jelikož mají vynikající pevnost a tvrdost. Dají se aplikovat jako lehčí náhrada kovu např. v letectví. [12]

4.1.2 Kompozity s termoplastickou matricí

Matricí je termoplast s různými plnivy. Plniva jsou dle poměru jednotlivých rozměrů dělená na izometrická (výška, šířka a délka zhruba stejné velikosti), vláknitá (délka je řádově větší, než ostatní rozměry) a planární (vrstevnatá plniva).

Tyto kompozity se obvykle připravují jednoduchým mechanickým vmícháváním plniva do polymerní matrice. Zde je nutná dobrá dispergace a distribuce plniva v matrici.

Výsledkem jsou materiály s nižší teplotní roztažností, vyšší teplotní vodivostí, nižší elasticitou a vyšší hustotou. Pro dosažení potřebných vlastností je potřeba vysokého plnění plnivy, což působí negativně na některé další vlastnosti kompozitu. [12]

4.2 Dělení kompozitu dle typu plniva

Rozlišujeme plniva dle původu na organická a anorganická, dle výskytu v přírodě na přírodní a syntetická, dle afinity matrice k plnivu na aktivní a pasivní a dále dle tvaru na vláknitá a nevláknitá.

Anorganická plniva dělíme na krystalická (křída, kaolín, atd.) a amorfní (křemičitany a oxid křemičitý).

Organická plniva bývají nejčastěji dřevní moučka, či textilní a celulózová vlákna. [12]

Z hlediska chemicko-fyzikálních vlastností má rozhodující vliv rozdělení plniv na aktivní a neaktivní. Toto rozdělení je dáno vzájemnou kohezí polymeru a plniva. Použitím jiné matrice u stejného plniva se může měnit označení z aktivního na neaktivní a naopak, jelikož plnivo má jinou schopnost adheze k různým druhům polymerů. Plnivo ale lze aktivovat vhodným způsobem přípravy, či chemickou modifikací povrchu plniva.

Aktivní plniva se také nazývají ztužovadla, jelikož zvyšují pevnost v tahu, tlaku, smyku a ohybu. Dále zvyšují houževnatost, modul pružnosti a tepelnou stabilitu.

Neaktivní plniva zvyšují hustotu, modul pružnosti, pevnost v tlaku a ohybu, zvyšují tvrdost a pomáhají snižovat vliv teploty na mechanické vlastnosti. [13]

Nejčastěji používané dělení plniv vychází z jejich chemického složení, geometrie částic a fyzikálních vlastností. Poté plniva dělíme do těchto skupin:

- minerální disperzní plniva: CaCO_3 a jeho modifikace, SiO_2 , kaolín;
- kovová disperzní plniva elektrovedivá, tepelněvedivá a magnetizovatelná: kovové prášky, prášky slitin, ferritové zmagnetizovatelné prášky;
- plniva s retardujícím účinkem procesů hoření: Sb_2O_3 , hydratovaný Al_2O_3 ;
- sférická plniva: kuličková plniva, plná i dutá, organická i anorganická;
- organická plniva: přírodního i syntetického původu, jako jsou saze, či dřevěná moučka;
- krátkovláknité plniva: azbest, jehličkovité monokrystaly;
- dlouhovláknitá plniva: skleněná, čedičová, bórová, uhlíková kovová vlákna apod.;
- plošná a šupinovitá plniva: slída, jíly. [13]

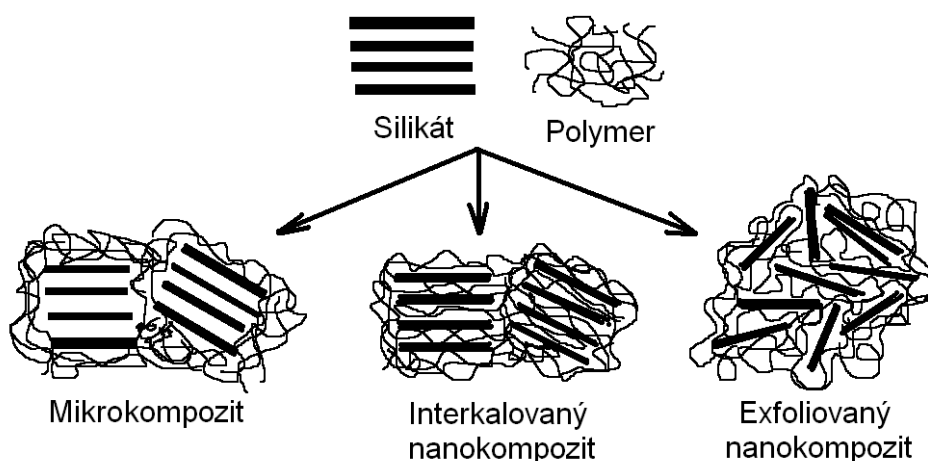
5 NANOKOMPOZITY

Nanokompozity jsou směsi polymerní matrice a nanoplňiva o rozměrech jednotek až desítek nanometrů. Nejčastější používaná nanoplňiva jsou anorganické vrstevnaté jíly a uhlíková nanoplňiva (trubičky, kuličky). Už při velmi nízké koncentraci nanoplňiv v plastu dochází k výrazné změně mechanických vlastností, jako je zvýšení rázové houževnatosti, pevnosti a tvrdosti. Dále se snižuje propustnost (permeabilita) pro plyny a páry.

5.1 Struktura jílových nanokompozitů

Rozlišujeme tři struktury jílových kompozitů (viz obr. č. 7.)

- Mikrokompozit - jednotlivé vrstvy jílu v tomto kompozitu nejsou prostoupeny polymerními řetězci (nedochází k interkalaci), tudíž jílové částice mají rozměr v řádech mikrometrů. Nedomáhají se dispergaci vrstev jílových částic.
- Interkalovaný nanokompozit - polymerní řetězce vstupují do prostoru mezi vrstvami jílu, dojde k oddálení vrstev, avšak bloky plniva zůstávají pohromadě.
- Exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit – dochází k úplnému oddálení silikátových vrstev, které se již neovlivňují navzájem. Exfoliací vzniká v kompozitu mnohonásobná překážka (podobná labyrintu), která ztíží přímou difúzi par či plynů skrz nanokompozit. [10]



Obr. č. 7 Typy struktur kompozitu s vrstevnatým silikátem

Příprava a nastavení správné technologie výroby nanokompozitů tak, aby výsledný produkt měl požadovanou strukturu a tím i výsledné vlastnosti je složitým procesem. U produktu je nutné stanovit stupeň prostupu polymerních řetězců do silikátu. K tomu slouží nejčastěji metoda rentgenové difrakce, podpořená snímky z transmisní a skenovací elektronové mikroskopie. Existují však i studie zkoumající vliv rozdispergování jílových částic na reologické vlastnosti kompozitu pomocí dynamicko-mechanické analýzy (DMA). [14]

5.2 Modifikace jílových nanoplňiv

Fylosilikáty mají obecně povahu polární, kdežto většina polymerů jsou charakteru nepolárního, tudíž při míchání těchto dvou složek dohromady nemůže dojít k požadované dispergaci vrstev jílu do polymerní matrice. Nutná je tedy úprava povrchu fylosilikátu. Ta se volí podle požadovaných vlastností finálního materiálu a také dle typu matrice. [15]

V mezivrstvích fylosilikátů se nacházejí různé typy kationtů, které ovlivňují vlastnosti. Sycení těchto vrstev kationty může zlepšovat vlastnosti jílu při jejich interkalaci (snadnější rozpad vrstev a promísení s polymerem).

Jinou možností je modifikace, což je úprava jílu pomocí organických látek. Tyto látky pomáhají oddálit jednotlivé vrstvy jílu od sebe, čímž dochází k lepší disperzi vrstev jílu a zvýší se afinita destiček k polymeru. Taktéž se sníží energie potřebná pro interkalaci.

Při přípravě některých kompozitů se vedle modifikátorů jílu používají i povrchově aktivní látky. Bylo dokázáno, že surfaktanty nemají na mechanické vlastnosti kompozitu příliš markantní vliv, pouze pomáhají při oddělování jílových vrstev a tím usnadnit proniknutí polymerních řetězců do mezivrstev. [16, 17]

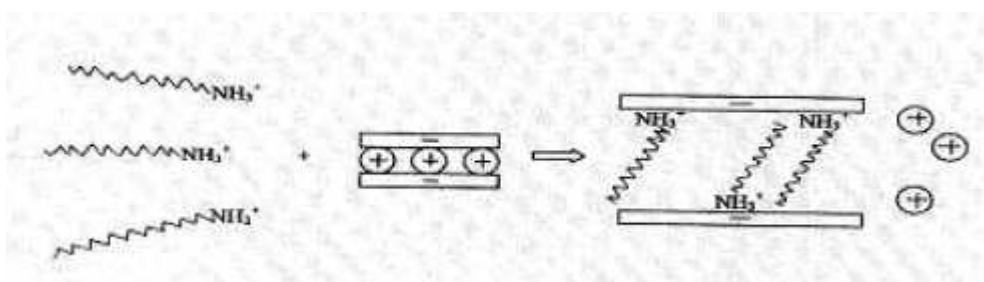
Mezi metody modifikace fylosilikátů lze řadit:

- Iontová výměna s organickými kationty
- Iontová výměna s anorganickými kationty i kationickými komplexy
- Adsorpce
- Vazba s organickými i anorganickými anionty zejména na hranách mřížky
- Vazba s organickými látkami (grafting - roubování, coating – povrchová úprava)
- Fyzikální a jiné úpravy (ultrazvukem, plasmou, lyofilizací,...)
- Reakce s kyselinami
- Expanze (vyztužení) mezivrstevného prostoru pomocí různých kationtů typu

poly(hydroxykov) - (pillared clays) [19, 39]

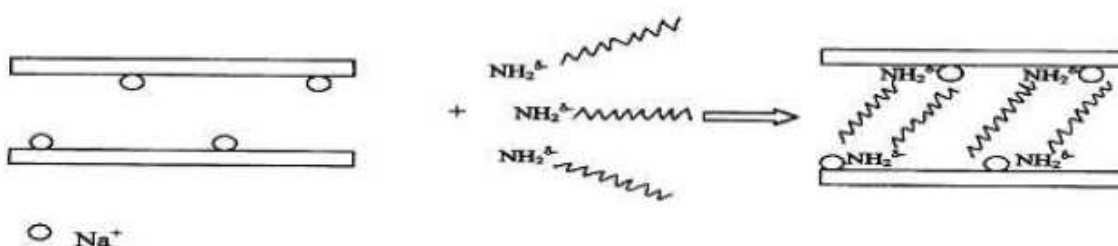
Nejpoužívanější metody modifikace jílu jsou ion-výměnná a ion-dipólová:

- **Ion-výměnná metoda (roztoková)** – jde o využití schopnosti vrstevnatých silikátů navazovat kationty takovým způsobem, že je nadále možná jejich výměna. Při této výměnné reakci se však tvoří soli, proto se produkt musí vypírat vodou. Sledovaným parametrem u minerálů upravovaných ion-výměnnou metodou je ion-výměnná kapacita, která se uvádí v miliekvivalentech na 100g (meq/100g). Ion-výměnná kapacita se stanovuje metodou nasycení silikátových vrstev ionty Ba^{2+} , nebo NH_4^+ a zbylé množství se stanoví konduktometrickou titrací. Fylosilikát, který je schopen navázat tyto kationty lze poté smístit s bipolárními látkami, jako jsou alkylované aminy, kde složku nepolární, tedy mísitelnou s polymerem představuje alkylová skupina a amoniiová skupina je polární a tudíž je přitahována polárním silikátem. Vlastnosti konečného kompozitu silně ovlivňuje délka alkylové skupiny. Princip organofilizace ion-výměnnou metodou je znázorněn na obr. č. 8. [18]



Obr. č. 8 Princip organofilizace jílu ion-výměnnou metodou [18]

- **Ion-dipólová metoda** – organický molekulový dipól působí na jílovou mezivrstvu. Nevznikají zde žádné vedlejší produkty. Interkalanty jsou alkylové řetězce s polární skupinou, viz obr. č. 9. [18]



Obr. č. 9 Princip ion-dipólové organofilizace [18]

5.3 Příprava nanokompozitů

Pro vytvoření kompozitu je nezbytné „zapuštění“ polymerních řetězců dovnitř struktury fylosilikátu, popř. oddělení jednotlivých ploch od sebe a dokonalé smísení s polymerem.

Tohoto stavu se dá dosáhnout následujícími způsoby.

5.3.1 Příprava z roztoku

Polymer je rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle a je v něm dispergován jílu. Polymer se naváže na vrstvy silikátu adsorpcí a poté je rozpouštědlo odstraněno odpařením či srážením. V takto připraveném produktu jsou jednotlivé vrstvy jílu buď zcela delaminovány a rovnoměrně rozdispergovány v polymeru, či vznikne interkalovaná struktura.

Vznik struktur závisí na druhu polymeru, silikátu, rozpouštědla, druhu a obsahu doprovodných látek (např. povrchově akt. látky) a způsobu přípravy [16]. Tato metoda je vhodná pro emulzní polymeraci. [10]

5.3.2 Polymerace In situ

Monomer se smísí s plnivem a následnou polymerací plnivo nabobtná polymerací probíhající přímo mezi vrstvami silikátu. Polymerace bývá iniciována zpravidla teplotou či zářením. Tento způsob je vhodný zejména pro přípravu plněných pryskyřic. [20]

5.3.3 Taveninová interkalace (Kompoundace)

Při metodě přípravy v tavenině se plnivo vmíchává do taveniny polymeru. V závislosti na podmínkách (doba a způsob míchání, mol. hmotnost polymeru, teplota, apod.) se vytváří struktura interkalovaná, nebo exfoliovaná. Nutná je kompatibilita polymeru s plnivem, jinak nedojde k promísení silikátových vrstev s polymerem a vznikne tak mikrokompozit. K přípravě se používají jednošnekové nebo dvoušnekové stroje, které musí systému dodat dostatečnou energii k překonání vazebných sil mezi jednotlivými vrstvami jílu. Stupeň rozdispergování nanoplňiva v polymerní matrici určuje velikost namáhání při míchání. Velikost namáhání nanokompozitu je stanoveno počtem otáček nebo konstrukcí použitého stroje.

Před samotnou taveninovou interkalací je nutné zpracování postupu přípravy v závislosti na vlastnostech polymeru a plniva. Prvním krokem bývá úprava plniva organofilizací (v současné době se však komerčně vyrábějí již upravené jíly), dále výběr vhodného míchacího zařízení a správné nastavení parametrů míchání (teplota, otáčky, doba míchání). Množství potřebné energie se snižuje se zvětšením vzdálenosti vrstev jílu. Proto je velmi důležitá organofilizace plniva. Teplota a otáčky míšícího zařízení způsobuje vyšší pohyb řetězců a zvýšení mezimolekulární třecí síly, která rovněž přispívá k lepší dispergaci plniva, avšak příliš dlouhá doba působení zvýšené teploty a mechanického namáhání může způsobit zkracování řetězců polymeru a tím výrazně ovlivnit výsledné vlastnosti. [10,20,21,22,27]

6 SOUČASNÝ STAV VÝZKUMU V OBLASTI STYRENOVÝCH KOMPOZITŮ A NANOKOMPOZITŮ VE SVĚTĚ

V současnosti jsou kompozitní a nanokompozitní materiály na bázi polymerní matrice a plniva nebo nanoplňiva častým námětem pro výzkum materiálových vlastností těchto směsí. Vhodná příprava a vhodně zvolená matrice a plnivo může vést ke vzniku mnoha druhů materiálů se zajímavými vlastnostmi, které nalézají uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti.

Wang a kol. pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie zkoumali polystyrenové kompozity vystavené působení tepelnému záření. Zjistili, že při zapálení kompozitu se hořící materiál obaluje částicemi plniva a tím přispívá k retardaci dalšího hoření. Vytvořená vrstva jílu zpomaluje migraci hořlavých složek z kompozitu směrem na povrch a tím působí jako bariéra. Zároveň zjistili, že z tohoto hlediska není rozdíl mezi kompozitem exfoliovaným a interkalovaným. [22]

Termodynamické modely pro popsání potenciálu plynné a kondenzované fáze, obsažené v různých retardantech hoření, které byly obsaženy v polystyrenové matrici byly studovány a popsány Beachem a kol. Produkty hoření byly analyzovány hmotnostní spektrometrií. Bylo zjištěno, že plynná fáze některých retardantů hoření inhibuje plamen na základě redukce OH^- a H^+ iontů při hoření. [23]

W. Cui a spol. zkoumali HIPS, který byl v tavenině smíchán s nano-modifikovaným oxidem hlinitým a červeným fosforem. Vzorky byly podrobeny mechanickým, spalovacím a termogravimetrickým složkám. Morfologie povrchu zlomu byla zkoumána skenovací elektronovou mikroskopií. Bylo zjištěno, že použitá plniva mají zlepšující odolnost proti šíření plamene, avšak snižují rázovou houževnatost materiálu. Přídavkem styren-butadien-styrenu do směsi bylo možno dosáhnout vyšší rázové houževnatosti bez vlivu na termální dekompozici při hoření. Tato studie otevírá cestu k vývoji a výrobě ohnivzdornějšího HIPS bez použití halogenovaných retardantů. [24]

Změny struktury a morfologie HIPS při vícenásobném zpracování, zkoumal Vilaplana a spol. Výsledek práce měl za účel modelovat vliv na strukturu polymeru při výrobě, recyklaci, běžnému mechanickému poškození během opakovaného namáhání. Pomocí Ramanovy spektroskopie zjistil, že opětovné zpracování HIPS vede k celému souboru

chemických a fyzikálních změn v materiálu, což vede především k makroskopické změně vnitřní struktury polymeru a to především v polybutadienové fázi. [4]

Kopolymery připravené volnou roztokovou radikálovou polymerací na bázi styrenu a nanostrukturního polyhedrálního oligomerického silsesquioxanu (POSS) byly vyrobeny týmem H. Rios-Dominguezem a kol. Ty byly podrobeny zkouškám plynopropustnosti pro kyslík a dusík. Kopolymerace polystyrenu a POSS byla zajištěna pomocí iniciátoru POSS-TEMPO. Zkouška plynopropustnosti připravených membrán ukázala, že nízký obsah POSS má vysokou selektivitu při propustnosti směsi kyslík/dusík. Dusík v důsledku své vyšší molekulové hmotnosti je zadržován membránou, kdežto kyslík prochází skrz membránu. Zvýšením obsahu POSS v kopolymeru se zvyšuje propustnost pro plyny, avšak snižuje se selektivita pro směs kyslíku a dusíku. [28]

Smektický jíł montmorillonit, jeho modifikace a následné použití jako plniva v polymerních matricích je velmi častým objektem zájmů vědců z celého světa díky pozoruhodným vlastnostem připravených směsí. Vliv modifikovaného montmorillonitu (MMT) na mechanické a tepelné vlastnosti polystyren-jílového nanokompozitu byl studován S. Hwangem a kol. Tento tým smísil polystyren s organofilizovaným MMT na dvoušnekovém extruderu. Vzorky pro měření mechanických a teploodolnostních vlastností byly připraveny vstřikováním. Bylo zjištěno, že vzorky s přídavkem 1% MMT dosahují větší rázové houževnatosti a odolnosti vůči mechanickému opotřebení, než vzorky s vyšší koncentrací tohoto plniva v polystyrenu. Mimoto přídavek MMT zvyšuje teplotu skelného přechodu a teplotu rozkladu. [25]

Sanjay a kol., stejně jako Hwang a kol., připravovali nanokompozity na bázi polystyren-jíł, avšak za použití trimethyl ammonium chloridu (TMAC) jako modifikátoru pro montmorillonit. Stejným způsobem byl modifikován i jíł Cloysite 20A. Modifikované fylosilikáty byly na dvoušneku smíseny s polystyrenovou matricí. Připravené vzorky byly podrobeny analýze vnitřní struktury za použití rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie a bylo zjištěno, že jíł ve vzorku byl téměř dokonale delaminován a dispergován v matrici. Při dalších zkouškách bylo zjištěno, že 5% koncentrace jíłů v matrici má výrazný vliv na zvýšení rázové, tahové a ohybové houževnatosti až o 85%. Dále se zvýšila teplota skelného přechodu a odolnosti vůči mechanickému namáhání. [26]

Fu a kol. organofilizoval MMT vinylbenzylodimethyldodecylammonium chloridem ve vodném prostředí ion-výměnným způsobem. Takto upravený MMT poté smísil v roztoku

se styrenovým monomerem. Polystyren-jílový nanokompozit pak byl připraven volnou radikálovou polymerací. Stupeň disperze jílu do polystyrenové matrice byl poté ověřován metodou rentgenové difrakce a transmisní elektronovou mikroskopií. Tímto způsobem přípravy bylo dosaženo exfoliace jílu v polystyrenu a výsledný nanokompozit má vyšší dynamický modul, než čistý polystyren. [27]

Na Jónské univerzitě v Agriniu (Řecko) se tým vedený A. Giannakasem zabýval bariérovými a termostabilitními testy polystyrenových nanokompozitů. Polystyren/organofilizovaný-MMT nanokompozit byl připraven směšováním v roztoku za použití tetrachlormetanu a chloroformu jako rozpouštědel. Jíl byl organicky modifikován hexadecyltrimetyl-amonium bromidem v různých koncentracích. Interkalovaná struktura byla dosažena za použití chloroformu jako rozpouštědla, zatímco při použití tetrachlormetanu bylo dosaženo částečné až úplné exfoliace. Tepelná odolnost byla změřena termogravimetrickou analýzou a paropropustnost měřením permeačního koeficientu pro vodu. Výsledky byly srovnávány s neplněným polystyrenem. Nejvýraznější snížení propustnosti vody a zvýšení teplotní stability byly zaznamenány u vzorků, u kterých byl použit tetrachlormetan jako rozpouštědlo. [16]

S. Nazarenko a kol. z univerzity v Jižní Mississipi (USA) zkoumali plynopropustnost polystyren-jílových nanokompozitů, které byly připraveny *in situ* polymerizací v přítomnosti nemodifikovaného sodného montmorillonitu (Na-MMT), MMT modifikovaného kationovým surfaktantem vinylbenzylodimethyldodecylammonium chloridem (VDAC) a MMT modifikovaný zwitterion kationovým surfaktantem octadecyldimethyl betainem (C18DMB-MMT). Pro studium struktury připravených materiálů bylo použito rentgenové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie. Výzkumný tým zjistil, že směs polystyrenu s nemodifikovaným MMT vytvořila konvenční kompozit. Směs PS/Na-MMT vytvořila materiál sestávající se z neinterkalovaných mikro a nanočástic jílu homogenně dispergovaných v PS matrici. Systém PS/C18DMB-MMT vytvořil interkalovaný nanokompozit, obsahující interkalované taktoidy homogenně rozdispergované do polymerní matrice. A nakonec PS/VDAC-MMT vykázal přítomnost interkalované i exfoliované struktury částic jílu v nanokompozitu. Systematická statistická analýza orientace agregátů jílu, jejich charakteristická šířka, délka, poměr stran a počet vrstev pomohla k vývoji reprezentativního morfologického modelu pro každou ze sledovaných směsí. Při porovnávání permeability pro kyslík u jednotlivých připravených

směsí bylo zjištěno, že ta přímo souvisí s vnitřní morfologií materiálu, čím více je jílu v PS ve stavu exfoliovaném, tím lépe rozptýlené vrstvičky jílu působí jako bariéra pro kyslík, jelikož vytváří „delší cestu“ pro molekuly plynu. [29]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce byla příprava kompozitních materiálů s matricí HIPS s přidavkem různých druhů plniv o různých koncentracích a srovnat jejich vlastnosti s čistým polymerem jako referenčním vzorkem. Mechanické a fyzikální vlastnosti vzorků byly poté zkoumány z hlediska plynopropustnosti, paropropustnosti, odrazové pružnosti, tvrdosti Shore. Dále byl pomocí metody rentgenové difrakce a transmisní elektronovou mikroskopií určen stupeň disperze plniva v polymeru. Účelem bylo srovnat vliv plniv na změnu vlastností HIPS.

8 POPIS ZKOUŠENÝCH SMĚSÍ

Pro připravené kompozity byl jako polymerní matrice použit houževnatý polystyren Krasten 552M a vybranými plnivy byly modifikované jíly a nanosilika, jílové nanotrubičky a mikromletý vápenec. Směsi byly připraveny o koncentracích 1, 3 a 5 hmot. %. Celkem bylo namícháno 15 vzorků.

8.1 Zkušební směsi

Zkušební vzorky byly připraveny z následujících materiálů

8.1.1 Polymerní matrice

Jako polymerní matrice byl použit vysoce houževnatý polystyren Krasten 552M od firmy Synthos Kralupy a.s. Dle materiálových listů je vhodný pro výrobu spotřebního zboží a průmyslových předmětů s vyšší náročností na mechanické namáhání vstříkovaním i vytlačováním. Vlastnosti polymeru jsou uvedeny v tabulce č. 1

Tab. č. 1 Vlastnosti houževnatého PS Krasten 552M

Vlastnosti	Norma/metoda	Jednotka	Typická hodnota
Index toku taveniny	ISO 1133/H	g/10min	200°C, 5kg
Rázová houževnatost Charpy	ISO 179/1eU	kJ/m ²	23°C
Vrubová houževnatost Charpy	ISO 179/1eA	kJ/m ³	23°C
Teplota měknutí dle Vicata	ISO 306/B50	°C	50°C/h; 50N
Hořlavost	UL 94	stupeň	1,6 mm
Výrobní smrštění	Interní	%	

8.1.2 Plniva

Byla použita tato plniva:

Nanofil 5 (NF5) – organicky (dimethyl-stearil-ammonium-chloride) modifikovaný vrstevnatý fylosilikát (montmorillonit).

Nanofil SE 3010 (NFL SE) - je organicky (Dimethyl-benzyl-stearyl-ammonium chloride) modifikovaný vrstevnatý fylosilikát.

Omya Exh 1SP (OE1SP) – chemicky to je mikromletý vápenec s příměsemi uhličitanu hořečnatého a oxidu železitého.

Aerosil R812 (AE) – povrchově modifikovaná nanosilika, jedná se o čistý oxid křemičitý, vznikající hořením chloridu křemičitého v prostředí vodíku a kyslíku. Vznikají tak amorfni agregáty o rozměrech v nanometrech. Standardní Aerosil je hydrofilní, modifikací se stává hydrofobním.

Halloysite (HLLST) – jsou vícestěnné aluminosilikátové nanotrubičky, patřící do skupiny kaolínů, vzorec Halloysitu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

8.2 Příprava kompozitů

Kompozity byly připraveny kompondací v hnětací komůrce Brabender Plasti-Corder. Teplota hnětiče byla nastavena na 200°C, doba míchání 10 minut. Navážka směsi plniva a HIPS činila vždy 50g.

8.2.1 Příprava vzorků

Vzorky pro zkoušky byly lisovány na vyhřívaném ručním lisu. Nejprve vzorky o rozměrech 125 x 125 x 1 mm. Čas lisování byl 5 minut při 195°C a doba chlazení v chladicím lisu byla taktéž 5 minut.

Pro přípravu vzorků pro paropropustnost bylo nutno vylisovat folii o tloušťce kolem 0,1-0,2 mm. Pro přípravu folie byly lisovány 2g vzorku bez rámečku přímo mezi separačními PET foliemi. Z takto vytvořené folie byly, pomocí vysekávacího stroje, vysekнуты vzorky pro zkoušku plyno- a paropropustnosti.

9 METODY ZKOUŠENÍ A HODNOCENÍ VZORKŮ

9.1 RTG analýza

Rentgenografická metoda se využívá ke zhodnocení povrchů a řezů vzorků pomocí difrakce rentgenového záření. Takto jsme schopni určit vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami silikátů a pravidelnost jejich uspořádání (zjištění stupně interkalace a exfoliace).

Princip RTG

Zdrojem rentgenového záření je Rentgenova trubice. V ní jsou umístěny dvě elektrody, mezi nimiž je udržován vysoký rozdíl mezi potencionálními napětími (řádově v desítkách kV). Elektrony emitované z nažhavené katody jsou urychlovány v elektrickém poli mezi katodou a anodou. Po dopadu rychle se pohybujících elektronů na anodu dochází ke vzniku rentgenového záření a to tak, že elektrony dopadající na katodu ztrácejí část své energie, která je vyzářena jako rentgenové paprsky (viz obr. č. 10). Na dvě libovolné paralelní roviny vzdálené o mezivrstevnou vzdálenost d dopadá svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. Interferenční maximum difrakce paprsků nastává tak, že jejich dráhový rozdíl je roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření. Dráhový rozdíl dvou paprsků je roven $2d\sin\theta$. Úhel θ je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Podmínka vzniku difrakčních maxim dvou paprsků je dána Braggovou rovnicí:

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

kde:

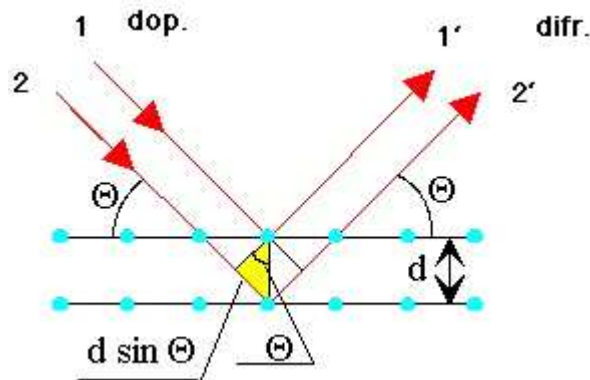
n – index lomu

λ – vlnová délka

d – tloušťka vrstvy

θ - úhel odrazu

Při známé vlnové délce λ a známém úhlu odrazu θ , lze pak určit vzdálenost krystalových rovin zkoumaného materiálu. [33]



Obr. č. 10 Grafické vyjádření Braggovy rovnice [33]

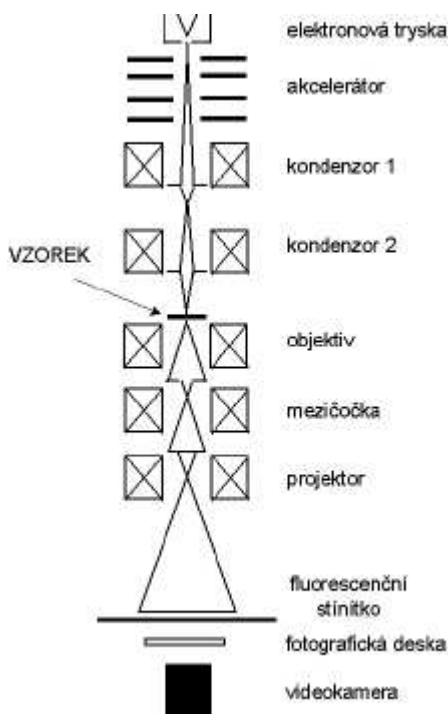
9.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Jakýkoliv optický mikroskop může maximálně rozlišit (přibližně) pouze dva body ležící od sebe ve vzdálenosti $\frac{1}{2} \lambda$ (vlnové délky) zdroje osvětlení. Viditelné světlo má λ přibližně 550nm, tzn., že světelný mikroskop má rozlišovací schopnost přibližně 250nm. Maximální užitečné zvětšení je tedy 1000x. Pro studium jemnějších detailů materiálů je toto rozlišení nedostačující, proto se dnes používá elektronová mikroskopie, jelikož vlnová délka urychleného elektronu (60 kV) je přibližně 0,005 nm (10^5 krát kratší než vlnová délka viditelného světla) a tudíž můžeme sledovat objekty o rozměrech v desetinách nanometru. [32]

Princip TEM

Princip funkce TEM je zobrazen na obr. č. 11. Zdrojem záření v elektronovém mikroskopu je žhavené, velmi tenké wolframové vlákno vysílající pod vysokým napětím elektrony. Jejich průběh ve vakuu válcovitého tělesa mikroskopu (tubusu) ve formě lineárního svazku je elektromagneticky usměrňováno, přičemž rotačně symetrická elektromagnetická pole vykonávají v tomto ohledu funkci elektromagnetických čoček. Kondenzor soustředí svazek elektronů na vyšetřovaný objekt pro jeho současně optimální zobrazení na stínítku k subjektivnímu pozorování, ev. snímkování. Osvětlená část vzorku je v dalším zvětšena systémem tvořeným objektivem a projekтивem. Elektromagnetická čočka objektivu, která je jednou z nejdůležitějších součástí přístroje, vytváří prvotní zvětšený obraz části objektu v rovině, v níž se uskutečňuje další zvětšení projekčním systémem. Zaostřování obrazu se děje proměnami účinné ohniskové délky elektromagnetických čoček objektivu změnou proudu. Pro přesné zaostření obzvláště při silných zvětšeních je ovšem třeba

vícestupňového zařízení o vzrůstající citlivosti. Projekční čočka zobrazuje celkově zvětšený obraz na fosforeskujícím stínítku, které po ozáření elektrony emituje světlo ve viditelné oblasti. Dodatečné zvětšení obrazu při subjektivním pozorování či zaostřování lze dosáhnout přídatnou binokulární lupou. [32]



Obr. č. 11 Princip funkce TEM [32]

9.3 Stanovení paropropustnosti

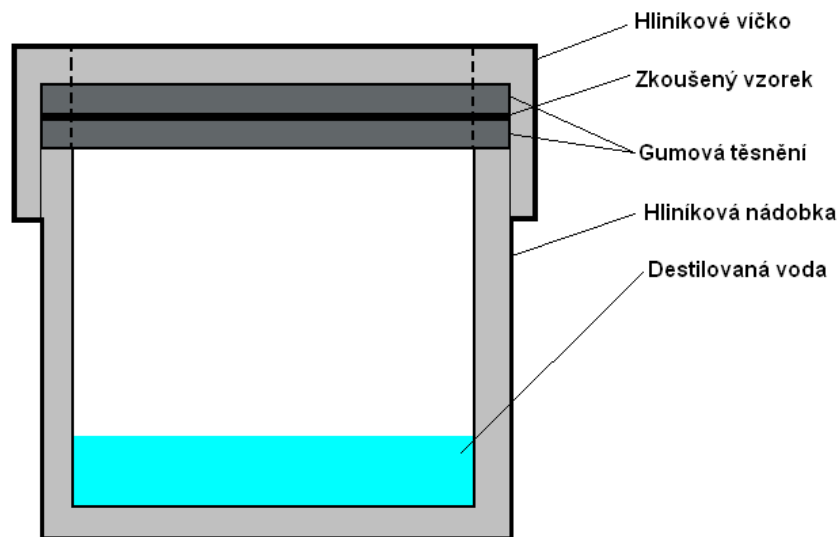
Paropropustnost (WVT – Water vapor transmission) je bariérová vlastnost. Jde o často sledovaný a důležitý parametr pro hodnocení aplikace materiálu, především v obalové technice. Tuto vlastnost lze definovat jako míru transportu par určité látky (nejč. voda, popř. organické látky) plochou materiálu po určitou dobu. Pro stanovení paropropustnosti se nejčastěji používá destilovaná voda. Paropropustnost nepřímo závisí na tloušťce, dále na složení a struktuře zkoušeného materiálu. Pro porovnání materiálu je nutno nastavit stejné podmínky pro všechny srovnávané materiály.

Paropropustnost ovlivňuje i povaha materiálu. Pokud je materiál smáčivý, voda může buď zkoušený materiál nabobtnat, čímž dojde ke zvětšení mezimolekulového prostoru a zvýšení permeability pro páry, nebo materiál je vodou nesmáčivý, čímž se sníží propustnost.

Zařízení pro měření paropropustnosti

Paropropustnost se měří dle normy E 96 – 95 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

Do hliníkového kelímku se pomocí injekční stříkačky naváží 10g destilované vody. Vyseknutý vzorek se umístí mezi dvě gumová kruhová těsnění na hrdlo kelímku a zajistí se hliníkovým šroubovacím víčkem s otvorem (viz obr. 12). Tato sestava se umístí dnem vzhůru do sušárny vytemperované na 37°C (±2°C) a vlhkosti 50% Rh. [34]



Obr. č. 12 Nákres sestavy pro zkoušení paropropustnosti

Výpočet paropropustnosti

$$\text{Vzorec: } WVT = (G/t)A \text{ [g/h.m}^2\text{]}$$

kde:

WVT – paropropustnost

G – změna hmotnosti kelímku v čase (g)

t – čas spotřebovaný při změně hmotnosti kelímku (h)

A – plocha folie (m²)

9.4 Stanovení plynopropustnosti

Plynopropustnost je proces, při kterém molekuly plynu procházejí materiálem. Při tomto průchodu dochází nejprve k rozpouštění a posléze k difundaci molekul plynu do prostředí s nižší koncentrací plynu. Plynopropustnost je důležitou bariérovou vlastností sledovanou při rozhodování o aplikaci materiálu a závisí na ploše daného materiálu a na jeho tloušťce. Propustnost dále ovlivňuje struktura polymeru, interkalace mezi polymerem a plnivem a teplota. Právě nanoplňiva velkou měrou ovlivňují permeabilitu plynů a par, protože prodlužují dráhu molekul plynu při prostupu. Průchodnost pro plyny taktéž závisí na takticitě a krystalinitě polymeru. [28] Permeabilitu pro plyny a páry lze modifikovat taktéž různými organickými látkami, které v nízké koncentraci mohou výrazně ovlivnit permeabilitu vodních par. [29] Hodnoty propustností se označují jako hustota toku. Ta se využívá pro popis pronikání látek a je definována jako množství permeátu prošlé plochou za určitý čas. Hustota toku se používá pro porovnání materiálu za srovnatelných podmínek, které byly při popisu výsledku stanoveny.

Difúze je popsána Fickovými zákony. První Fickův zákon říká, že rychlost přenosu látky difúzí je úměrná gradientu koncentrace v uvažovaném místě.

$$J_i = -D_{ij} \nabla c_i$$

kde:

D_{ij} – difúzní koeficient

∇c_i - koncentrační gradient

J_i – difúzní tok

Druhý Fickův zákon říká, že rychlost změny koncentrace v daném místě je úměrná změně gradientu koncentrace v tomto místě.

$$\frac{dc}{dt} = D_{ij} \nabla^2 c_i$$

kde:

D_{ij} – difúzní koeficient

$\nabla^2 c_i$ - koncentrační gradient v daném místě

$\frac{dc}{dt}$ - změna koncentrace za čas

Výpočet permeačního koeficientu

$$\text{Vzorec: } Pe = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V \cdot h}{R \cdot T \cdot A \cdot p}$$

Kde:

Pe – permeační koeficient

$\Delta p/\Delta t$ – přírůstek tlaku v čase

R – molární plynová konstanta

V – objem nízkotlaké komory (m^3)

T – teplota ($^{\circ}\text{C}$)

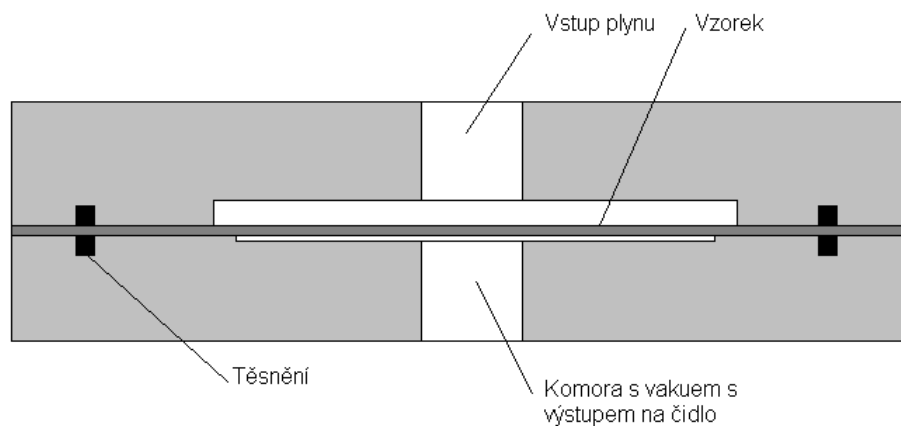
h – tloušťka vzorku (m)

A – pracovní plocha vzorku (m^2)

p – tlakový gradient (Pa)

Zařízení pro měření plynopropustnosti

Měření probíhá dle ČSN 64 0115. Vzorek kruhového tvaru o průměru 85mm se umístí do měřicího zařízení, jehož schéma je znázorněno na obr. č. 13. Do horní části je hnán plyn pod tlakem 2 MPa. Spodní část je evakuována. Lze použít různé druhy permeačních plynů, obvykle se jedná o dusík a vzduch. Pomocí čidla umístěného v evakuované části, a napojeného na PC, se zaznamenává změna tlaku v závislosti na čase. [35]



Obr. č. 13 Schéma měřicí aparatury pro měření plynopropustnosti

9.5 Stanovení tvrdosti metodou Shore D

Tvrdot se měří dle normy ČSN EN ISO 868 (Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdot Shore)). Principem této metody je vtláčování zkušební hrotu do tělesa za předem daných podmínek. Tvrdot se měří na tvrdoměru zatíženém normovanou silou v různých časech. Zkušební těleso má mít tloušťku minimálně 6mm. Vzorek se měří celkem 5krát a místa vtláčení hrotu musí být od sebe vzdálena minimálně 5 mm. [36]

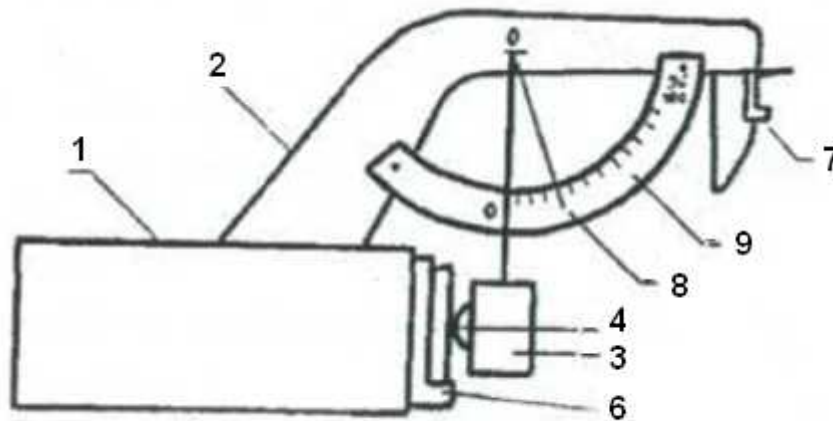
Tvrdot je nepřímo úměrná hloubce vtláčení hrotu. Tvrdot je závislá na viskoelastických vlastnostech materiálu a modulu pružnosti.

Tvrdoměr se skládá z opěrné patky s otvorem o průměru 2,5 až 3,5 mm. Vzdálenost středu otvoru od okraje patky je v kterémkoliv směru minimálně 6 mm. Zkušební hrot o průměru 1,1 mm až 1,4 mm je vytvořený na tyčince z kalené oceli. Hodnota tvrdosti je odečítána pomocí ukazatele délky vysunutím špičky zkušební hrotu z opěrné patky. Hodnota je poté zobrazována na displeji měřicího zařízení. Na zkušební hrot tvrdoměru působí silou závaží. [32]

9.6 Stanovení odrazové pružnosti

Odrazová pružnost je vlastnost materiálu absorbovat mechanickou energii při rázové deformaci. Stanovuje se jako poměr mezi energií vrácenou a energií dodanou rázem a je vyjádřena v %. [31]

Měření se provádí dle normy ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti pryže, a to na přístroji Schob (viz obr. 14). Hodnota odrazové energie závisí na teplotě zkoušeného vzorku, tloušťce a rychlosti dopadu zkušební kyvadla. [37]



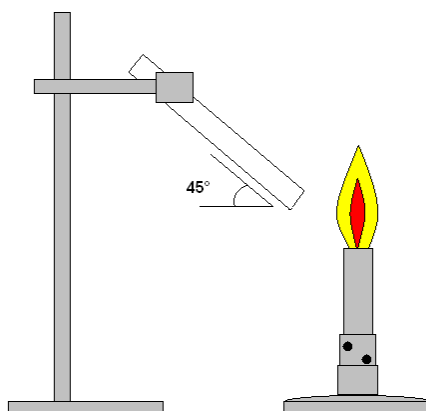
Obr. č. 14 Schéma přístroje Schob (1 – podstavec, 2 – rameno, 3 – kladivo na páce, 4 - ocelová kulička, 6 – podložka, 7 – západka, 8 – ukazatel, 9 – stupnice) [31]

9.7 Stanovení odolnosti proti šíření plamene

Odolnost materiálu vůči tepelné degradaci, či ohni je důležitým faktorem při výběru materiálu pro různé aplikace, kde je materiál vystaven zvýšené teplotě.

Styrenové kompozity s jílovou složkou jsou ceněny kvůli své mimořádné odolnosti vůči tepelné degradaci. Velikou nevýhodou tohoto kompozitu je, že není samozhášivý a většinou hoří až do doby, kdy se zcela spálí hořlavá složka. Jíly mají do určité míry schopnost pohlcovat teplo a tak zvyšují odolnost vůči tepelné degradaci. Tento efekt má ale účinnost pouze do určité teploty, kdy dojde ke vzplanutí a úplné degradaci polymeru. Odolnost vůči tepelné degradaci, či vzplanutí lze významně ovlivnit vhodně zvoleným modifikátorem povrchu jílových částic. [30]

Stanovení odolnosti plastu proti šíření plamene se dá spolehlivě určit velmi jednoduchou metodou dle americké normy UL 94 (Norma vydaná institucí Underwriters Laboratories of USA) [38]. Zkouška hořlavosti plastů se obvykle provádí ve dvou polohách – horizontální a vertikální. V této práci byl zvolen kompromis mezi oběma polohami (vzorky umístěné do držáku pod úhlem 45°, hořák nebyl nakláněn). Nákres aparatury je na obr č. 15.



Obr. č. 15 Aparatura pro stanovení odolnosti proti šíření plamene

10 VÝSLEDKY ZKOUŠEK A HODNOCENÍ

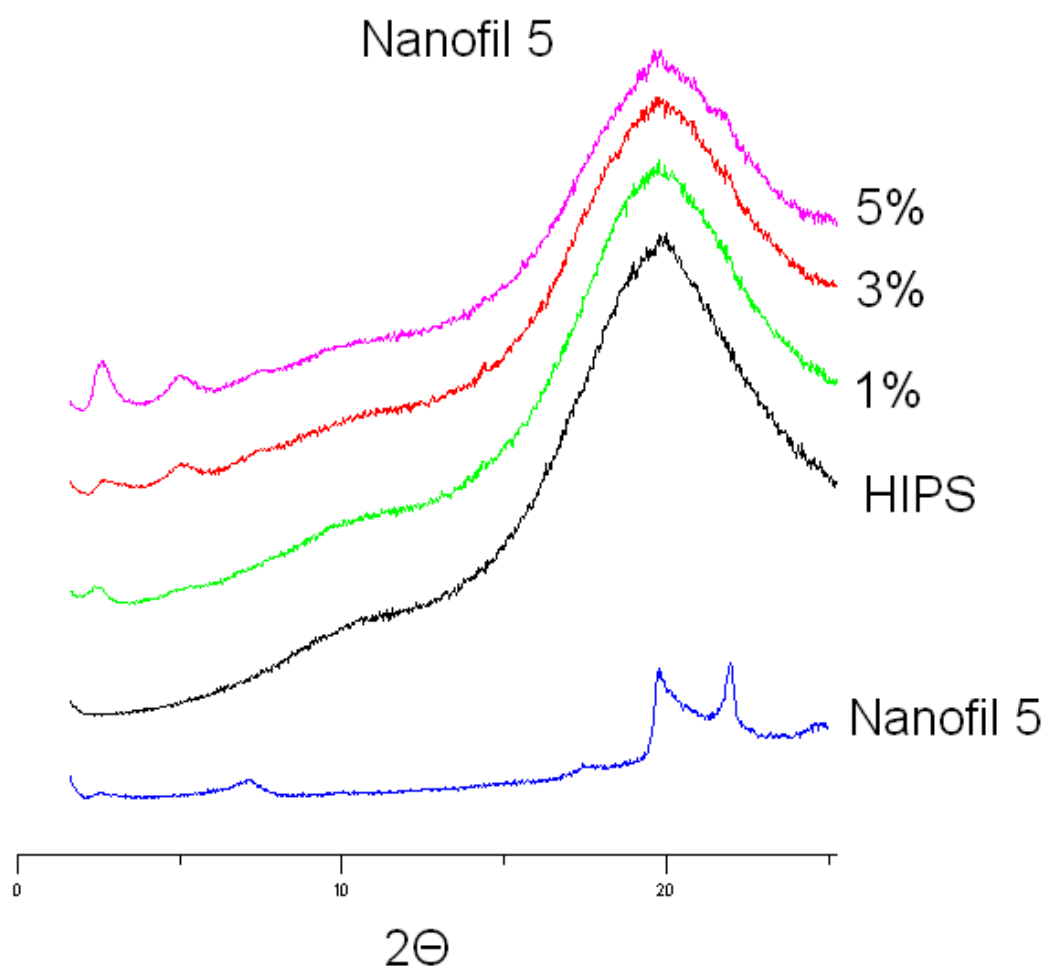
10.1 RTG analýza

10.1.1 Postup přípravy vzorku a měření

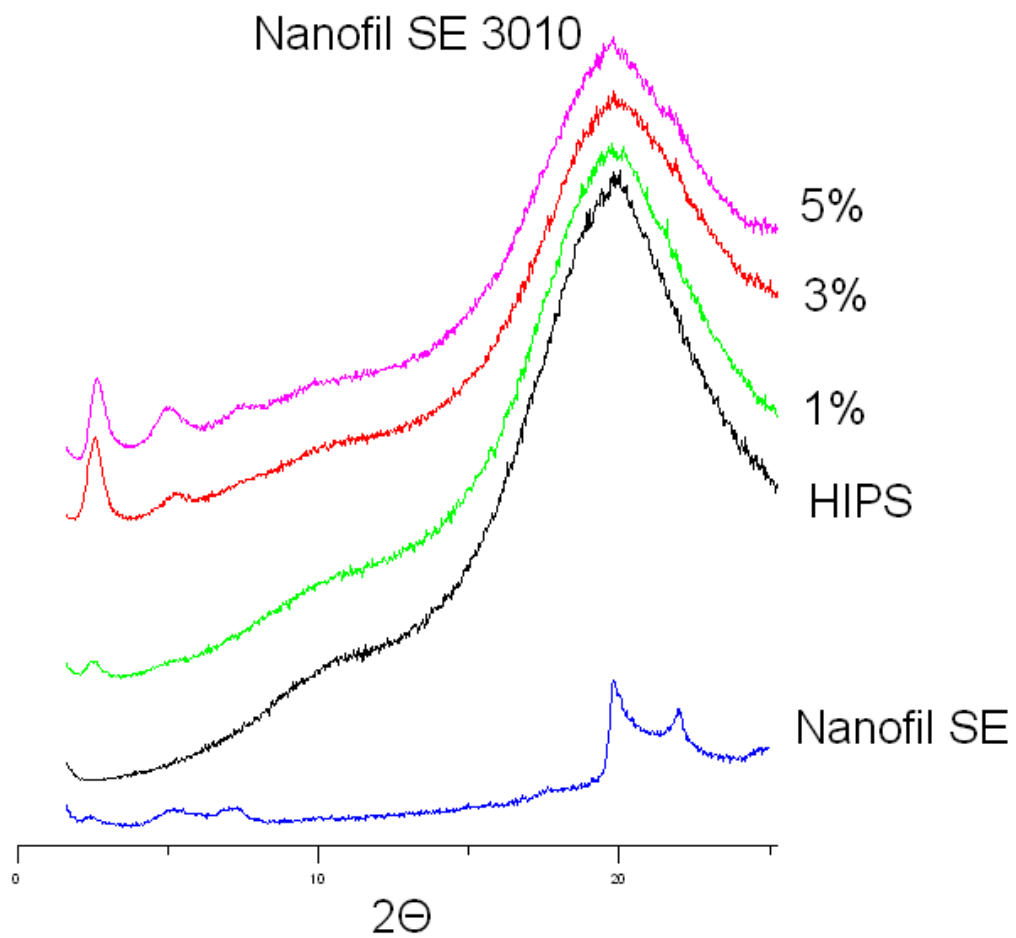
Pro RTG difrakci bylo použito lisované destičku o tloušťce 1 mm a rozměru 30 x 40 mm. Vzorky byly měřeny na rentgenovém difraktometru PANalytical X'Pert PRO.

10.1.2 Výsledky

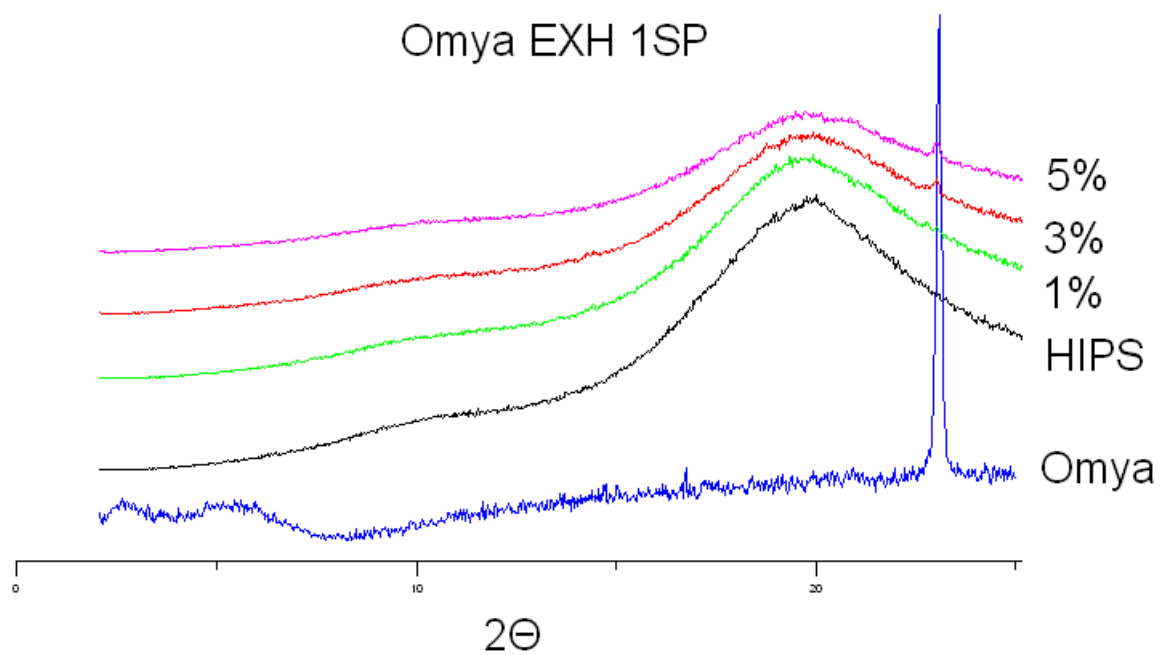
Výsledky rentgenových měření jsou zobrazeny v grafech č. 1-5.



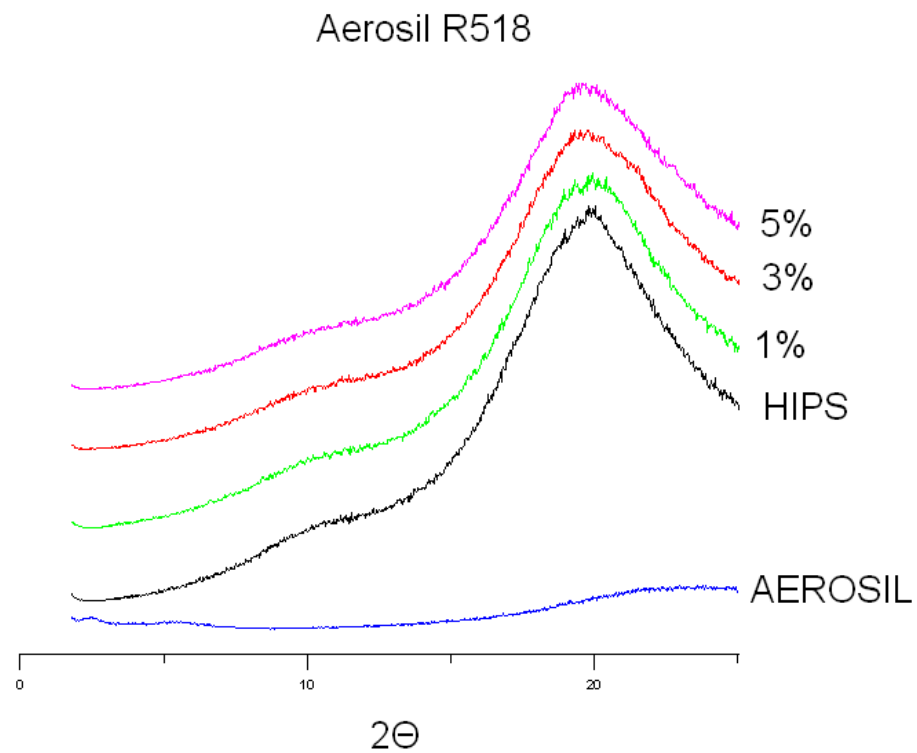
Graf č. 1 Rentgenogram pro směs HIPS + Nanofil5



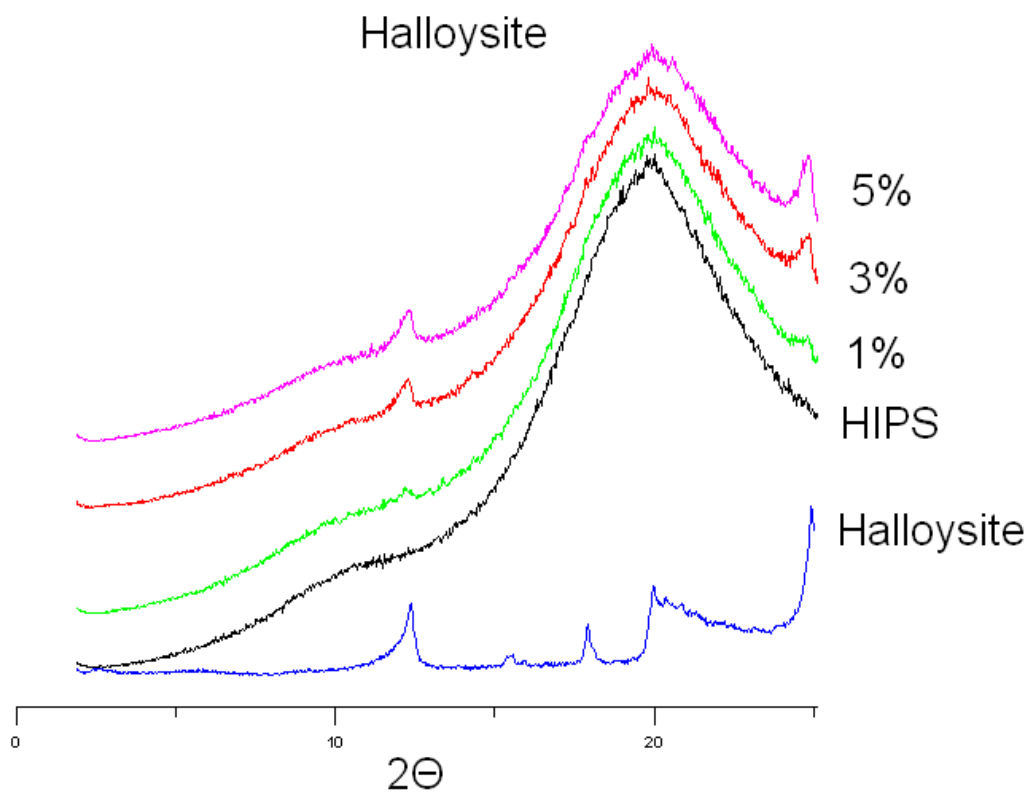
Graf č. 2 Rentgenogram pro směs HIPS + Nanofil SE 3010



Graf č. 3 Rentgenogram pro směs HIPS + Omya EXH 1SP



Graf č. 4 Rentgenogram pro směs HIPS + Aerosil R518



Graf č. 5 Rentgenogram pro směs HIPS + Halloysite

10.1.3 Diskuse výsledků

U rentgenogramu čistých plniv Nanofil 5 (graf č. 1) a Nanofil SE 3010 (graf č. 2) lze pozorovat píky ve 3 a 7 °2 Θ . Ty jsou poté ve směsích s HIPS posunuty doleva, z čehož se dá usuzovat, že došlo k průniku polymerních řetězců do plniva a tím k oddálení vrstev. Toto posunutí však není příliš výrazné a proto bychom mohli tyto směsi označit za částečně interkalované.

Rentgenogram čistého plniva Omya EXH 1SP (graf č. 3) zobrazuje úzký a vysoký pík ve 23 °2 Θ . Takový pík lze pozorovat u látek krystalických. Křivky směsí HIPS a různých koncentrací Omya poté ukazují, že píky čistého plniva a píky zobrazené ve směsi s HIPS jsou v zákrytu. Intenzita píku se zvyšuje s procentem plnění.

U čistého plniva Aerosil R518 (graf č. 4) v rozsahu měření nelze pozorovat nějaký výrazný pík a proto se žádný pík neukázal ani v rentgenogramových křivkách směsí.

Halloysite je tvořen dvouvrstevnými jílovými nanotrubičkami. Rentgenogram směsi Halloysite + HIPS (graf č. 5) ukázal, že nedošlo k výraznému posuvu píků a tudíž nelze tvrdit, že při směšování došlo k interkalaci polymeru do plniva. Vznikl tak mikrokompozit.

Závěry vyvozené z výsledků XRD jsou podpořeny TEM snímky (viz následující kapitola), kombinace těchto metod může přispět k lepší představě o morfologii připravených materiálů.

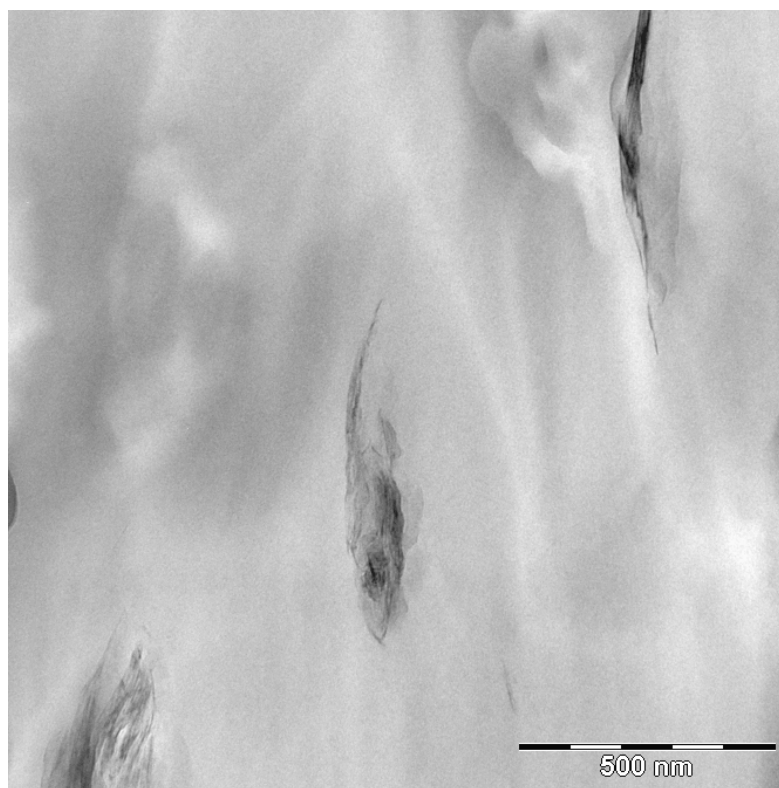
10.2 TEM analýza

10.2.1 Postup přípravy vzorků a měření

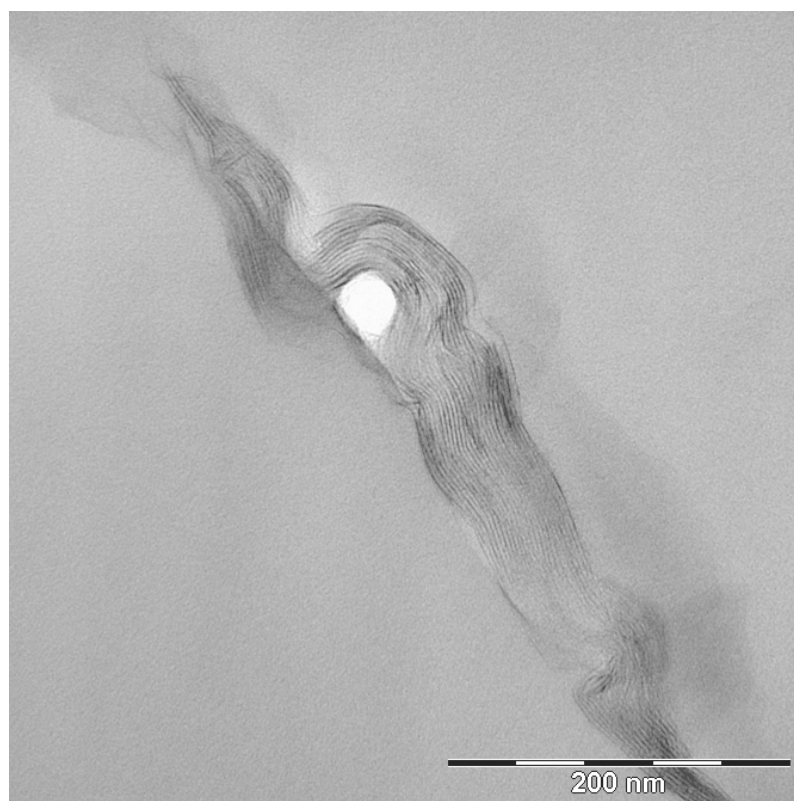
Pro pořizování snímků byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM 200CX. Vzorky byly řezány na Cryo-utramikrotonu Leica o teplotě nože -45°C, teplota vzorků byla -70°C.

10.2.2 Snímky kompozitů

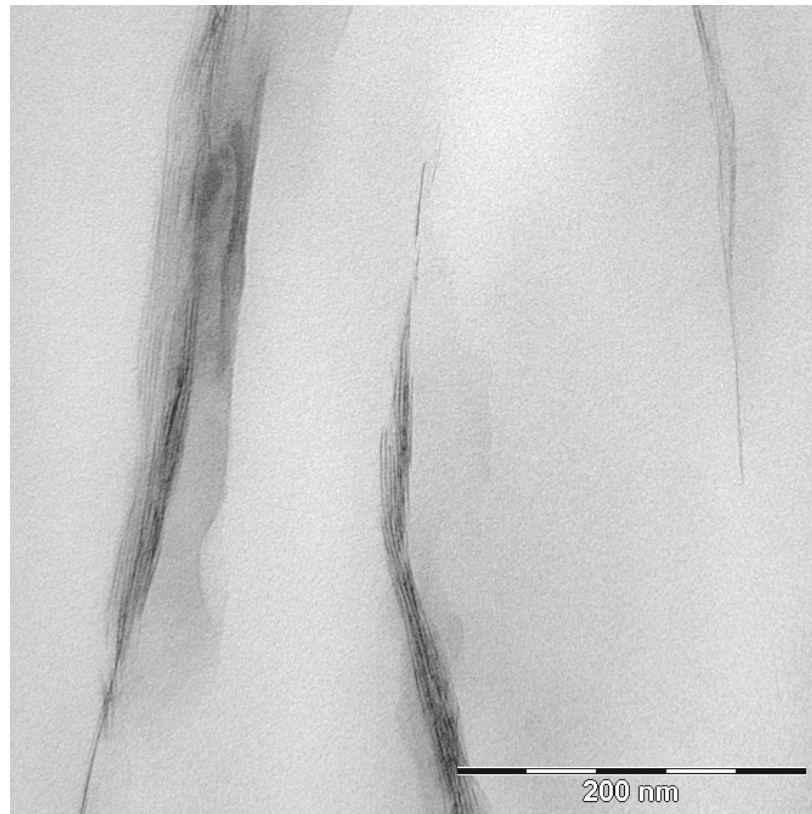
Snímky kompozitu HIPS + 3% Nanofil 5



Obr. č. 16 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 500nm)

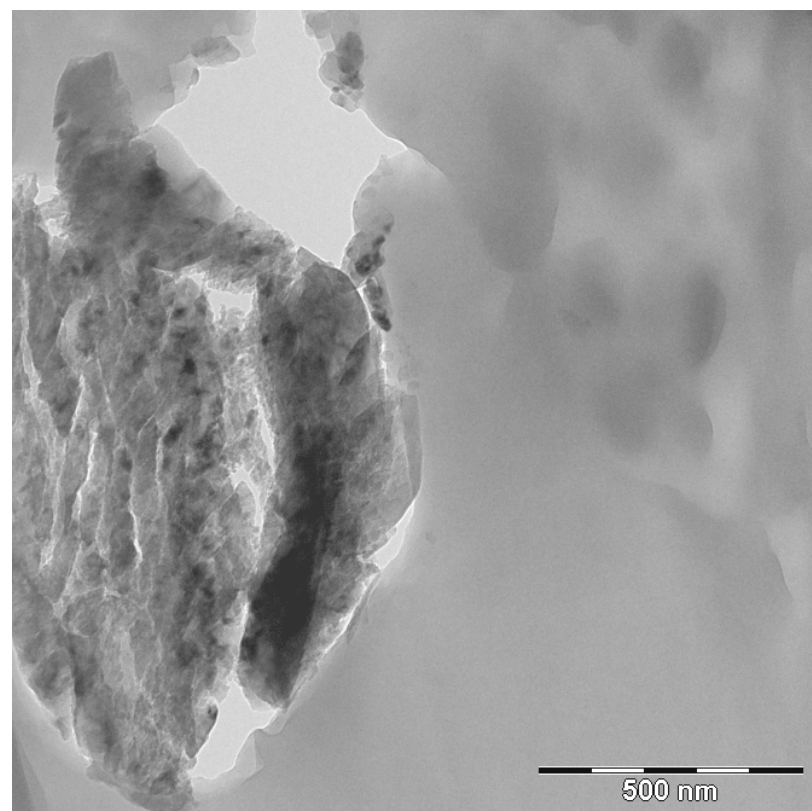


Obr. č. 17 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 200nm)

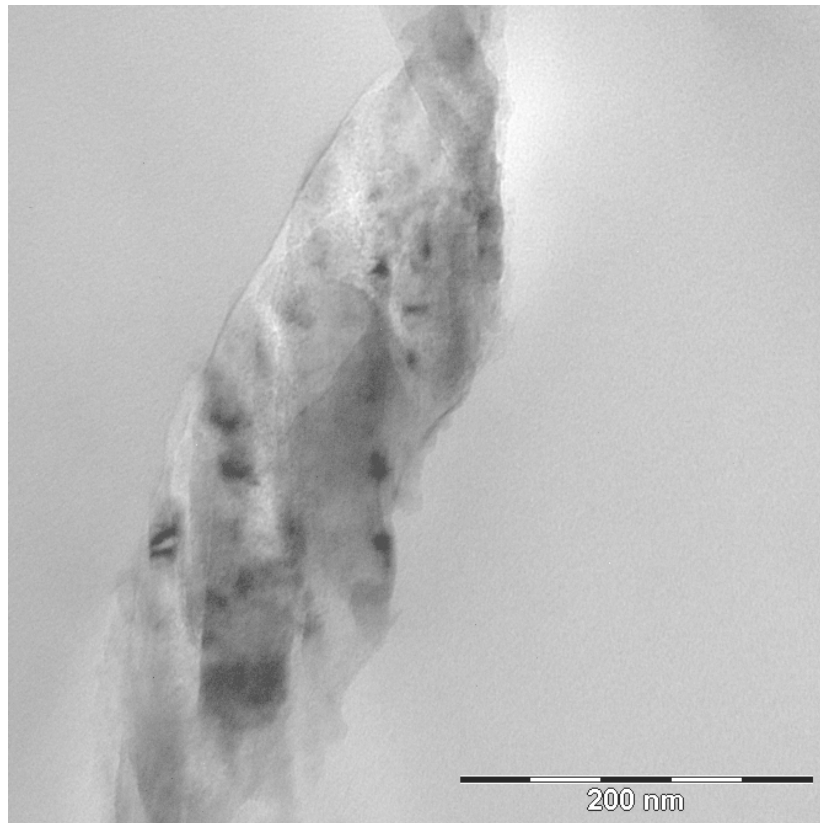


Obr. č. 18 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 200nm)

Snímky kompozitu HIPS + 3% Omya EXH 1SP

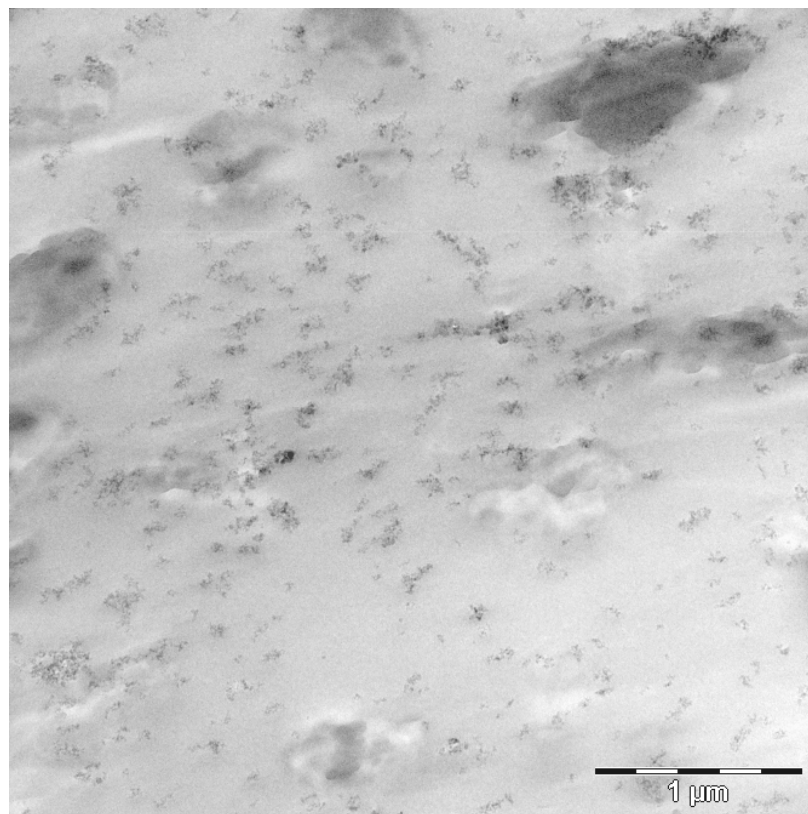


Obr. č. 19 Kompozit HIPS +3% Omya EXH 1SP (měř. 500nm)

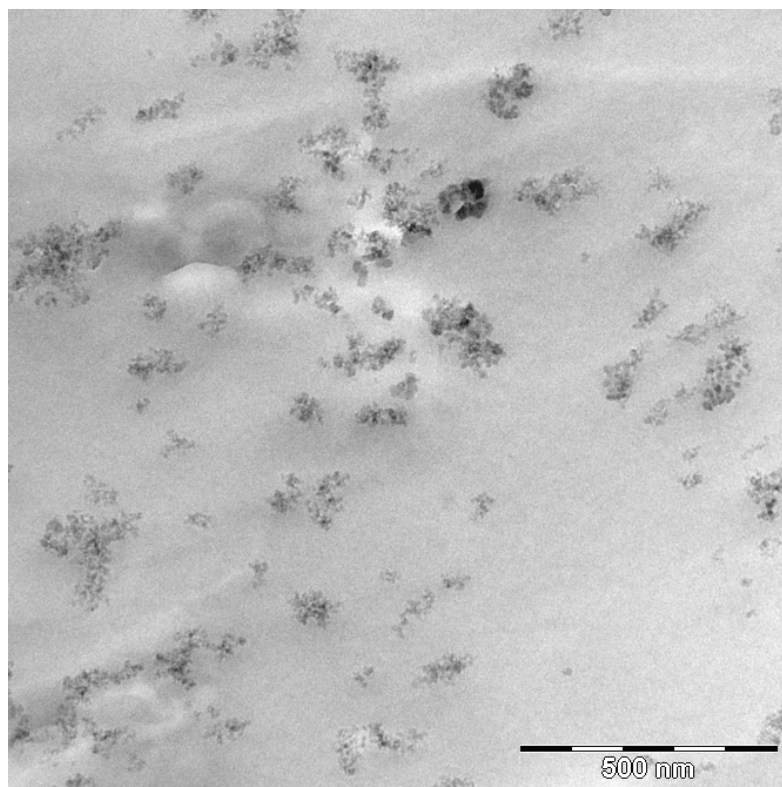


Obr. č. 20 Kompozit HIPS +3% Omya EXH 1SP (měř. 200nm)

Snímky kompozitu HIPS + 3% Aerosil R518

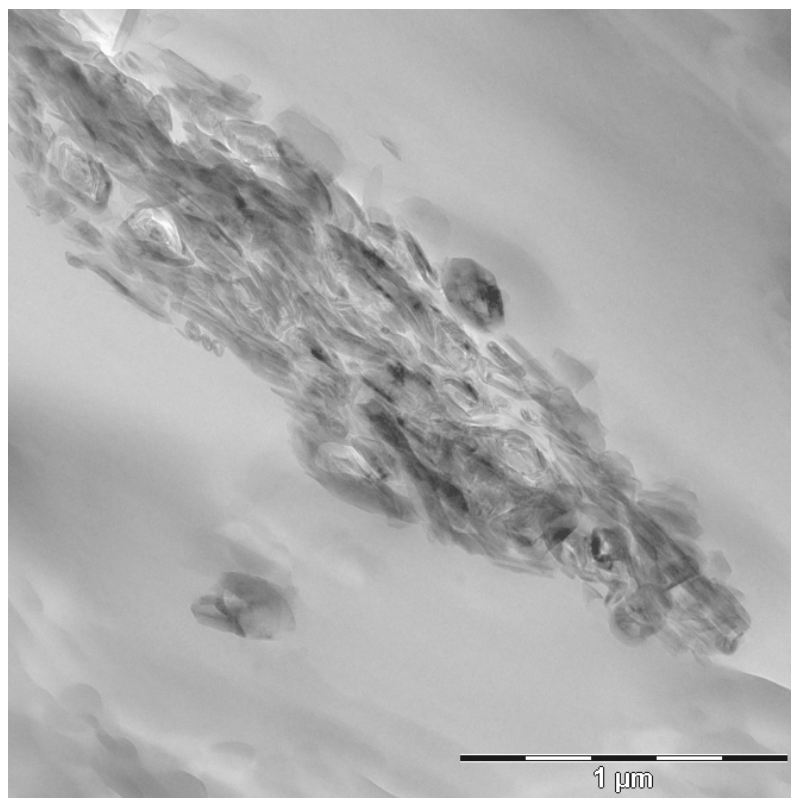


Obr. č. 21 Kompozit HIPS +3% Aerosil R518 (měř. 1μm)

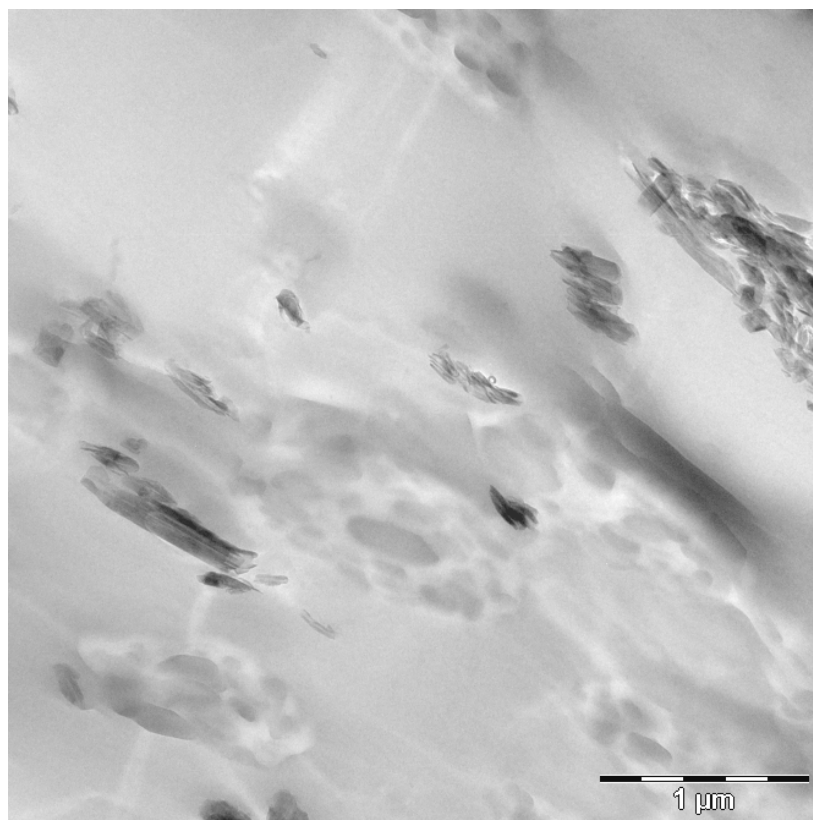


Obr. č. 22 Kompozit HIPS +3% Aerosil R518 (měř. 500nm)

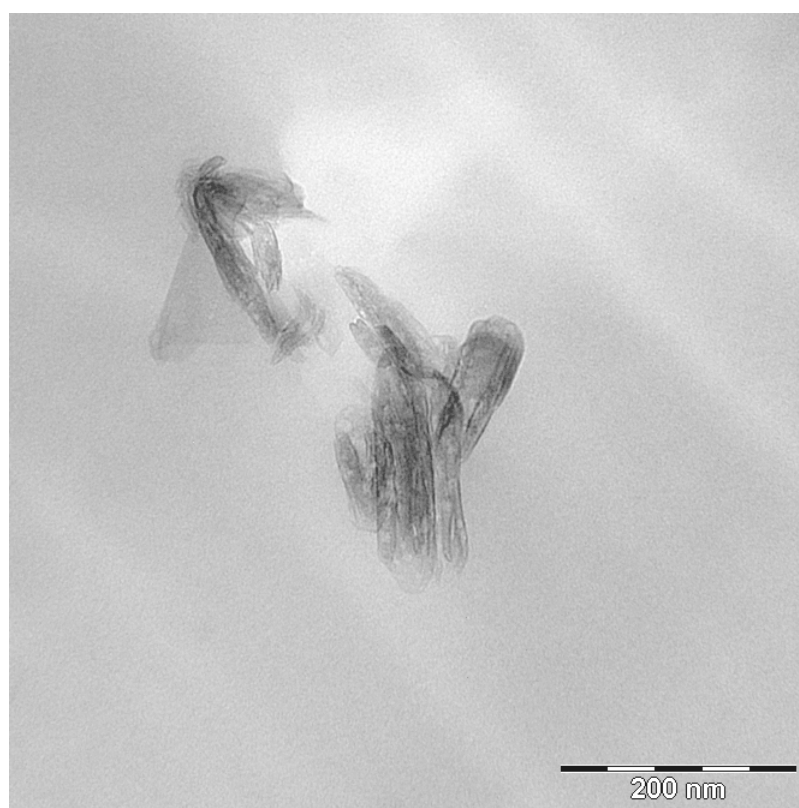
Snímky kompozitu HIPS + 3% Halloysite



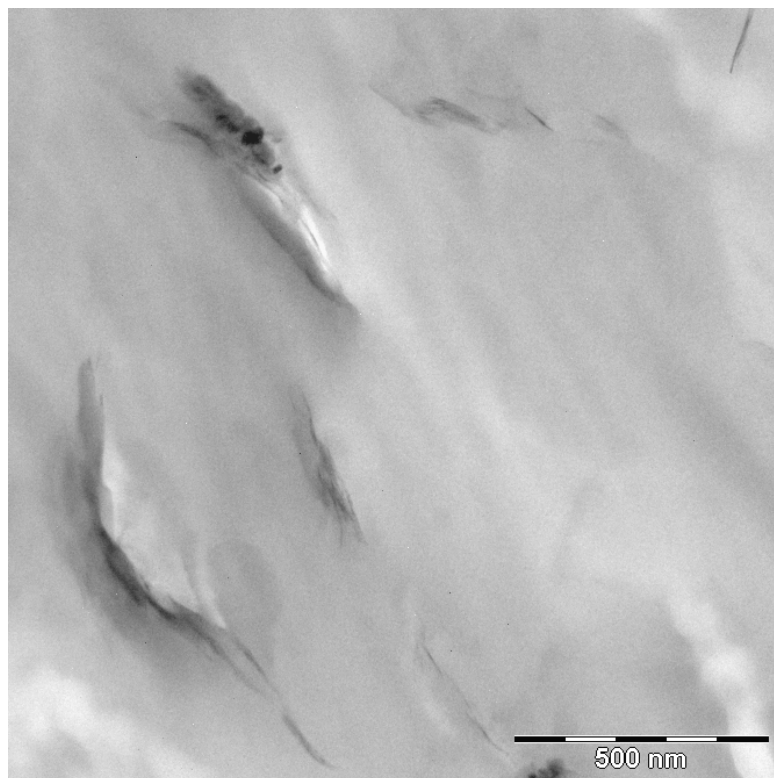
Obr. č. 23 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 1μm)



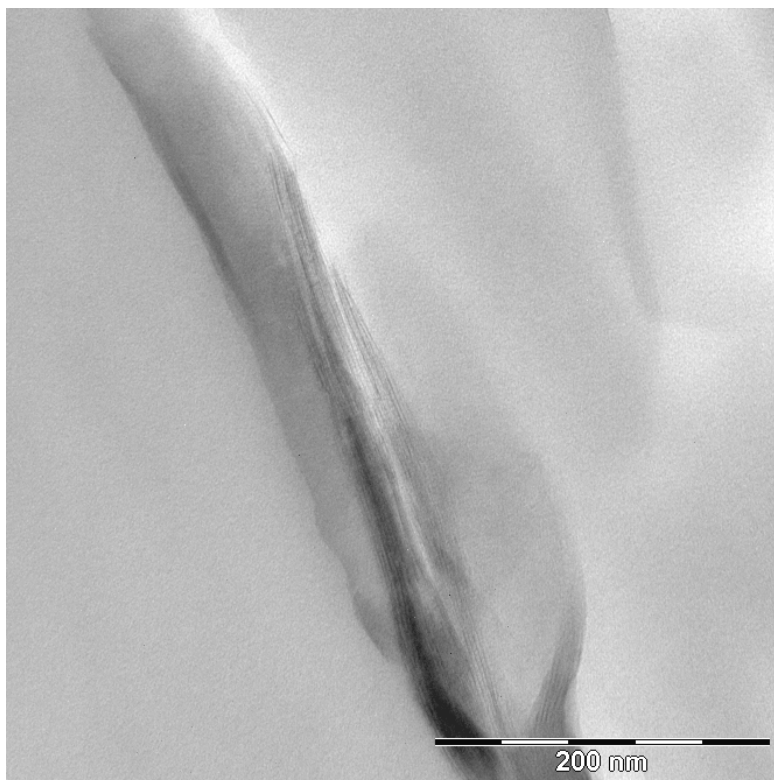
Obr. č. 24 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 1 μm)



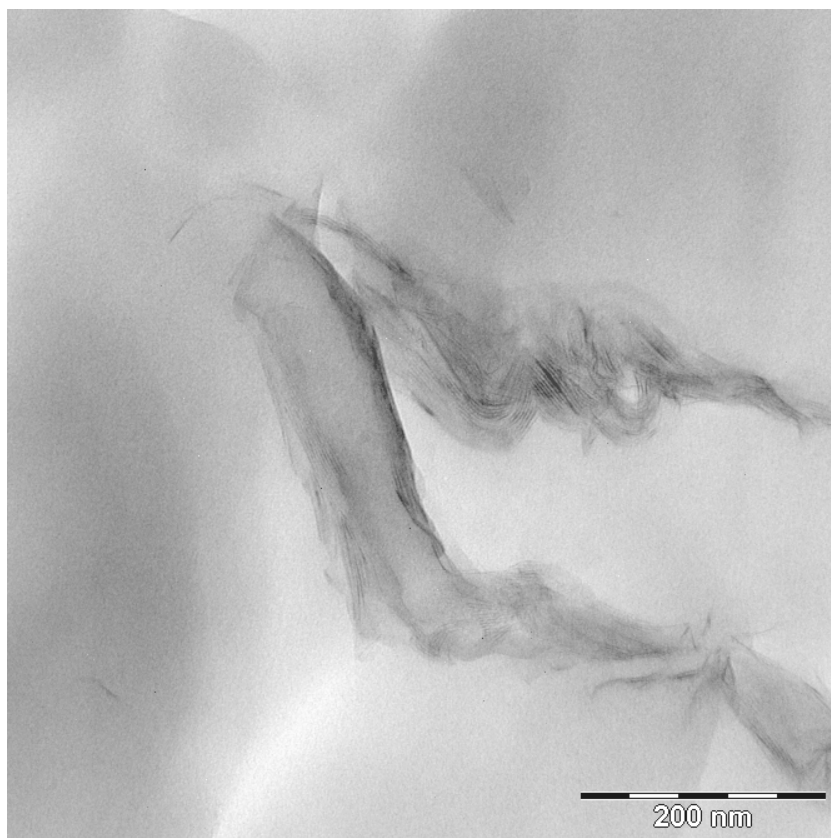
Obr. č. 25 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 200nm)

Snímky kompozitu HIPS + 3% Nanofil SE 3010

Obr. č. 26 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 500nm)



Obr. č. 27 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 200nm)



Obr. č. 28 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 200nm)

10.2.3 Diskuse výsledků

TEM snímky vzorků s tříprocentním plněním jsou zobrazeny na obrázcích č. 16-28.

TEM snímky směsí HIPS s plnivou Nanofil 5 a Nanofil SE 3010 podporují závěry z rentgenogramů. U snímku s nejvyšším přiblížením (obr. č. 17, 18, 27 a 28) jsou patrné jednotlivé vrstvy nanokompozitu, mezi nimiž je vmísen polymer. Vrstvičky jílu nejsou zcela rozdispergovány a částice jsou orientovány stejným směrem, z čehož lze usuzovat, že se jedná o interkalovaný nanokompozit.

Snímky vzorku s plnivem Omya EXH 1SP ukazují, že částice vápence mají opravdu rozměr v mikrometrech a tudíž není možno označit připravenou směs za nanokompozit, ale mikrokompozit.

Částice Aerosilu R518 v HIPS tvoří shluky vloček Aerosilu. Ty jsou velice jemné a mají rozměry v řádu desítek nanometrů, lze tedy v tomto případě hovořit o nanokompozitu.

Na fotce směsi Halloysite s HIPS o rozlišení 1 μm (obr. č. 23) jsou jasně patrné shluky jílových nanotrubiček, z čehož by se dalo usuzovat o nízké disperzi plniva do polymeru, avšak na snímku č. 24 lze pozorovat shluky nanotrubiček i částice jednotlivě

rozdispergované. Určení celkové morfologie vzorku je tedy obtížné. Na obrázku č. 25 jsou vidět jednotlivé trubičky v detailu.

10.3 Paropropustnost

10.3.1 Postup přípravy vzorku a měření

První z posuzovaných bariérových vlastností byla paropropustnost měřená dle normy E 96 – 95 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials při teplotě 37°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) a vlhkosti 50% Rh. Paropropustnost se stanovovala paralelně 3x pro každý vzorek.

10.3.2 Výsledky

Tab. č. 2 Srovnání paropropustností jednotlivých vzorků

Označení vzorku	Množství a druh plniva	WVT ($\text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$) $\times 10^{-11}$	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	$6,056 \pm 0,064$	1,1
NF5 1%	1% Nanofil 5	$5,452 \pm 0,014$	10,0
NF5 3%	3% Nanofil 5	$4,698 \pm 0,041$	22,4
NF5 5%	5% Nanofil 5	$4,290 \pm 0,058$	29,2
OE 1SP 1%	1% Omya Exh 1SP	$6,915 \pm 0,030$	-14,2
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	$4,173 \pm 0,003$	31,1
OE 1SP 5%	5% Omya Exh 1SP	$2,881 \pm 0,008$	52,4
AE 1%	1% Aerosil R812	$3,318 \pm 0,004$	45,2
AE 3%	3% Aerosil R812	$3,233 \pm 0,014$	46,6
AE 5%	5% Aerosil R812	$3,263 \pm 0,045$	46,1
HLLST 1%	1% Halloysite	$4,539 \pm 0,008$	25,0
HLLST 3%	3% Halloysite	$3,564 \pm 0,026$	41,1
HLLST 5%	5% Halloysite	$3,361 \pm 0,050$	44,5
NFL SE 1%	1% Nanofil SE 3010	$3,765 \pm 0,029$	37,8
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	$5,674 \pm 0,005$	6,3
NFL SE 5%	5% Nanofil SE 3010	$7,441 \pm 0,007$	-22,9



Graf č. 6 Srovnání paropropustností jednotlivých vzorků

10.3.3 Diskuse výsledků

Z grafu č. 6 a tabulky č. 2 lze pozorovat přímou závislost koncentrace plniva v polymeru. Plniva Nanofil 5, Omya EXH 1SP a Halloysite s rostoucí koncentrací snižují propustnost páry, kdežto směs HIPS s Nanofilem SE 3010 s rostoucí koncentrací zvyšuje permeabilitu pro páry dokonce až nad hodnotu zjištěnou u referenčního neplněného vzorku.

Aerosil R518 ve všech koncentracích přinesl téměř stejné výsledky paropropustnosti. Lze zde pozorovat výrazné zlepšení bariérových vlastností a to o více než 40%.

Plniva Nanofil 5 a Nanofil SE 3010 jsou složením podobného charakteru, podstatný rozdíl je však v modifikátoru, který je v těchto plnivech rozdílný. Modifikátor má podstatný vliv na disperzi jílových částic v polymeru a tedy i na morfologii vzorku. A právě morfologie vzorku je v tomto případě klíčová pro určení vlivu plniva na paropropustnost.

10.4 Plynopropustnost

10.4.1 Postup přípravy vzorku a měření

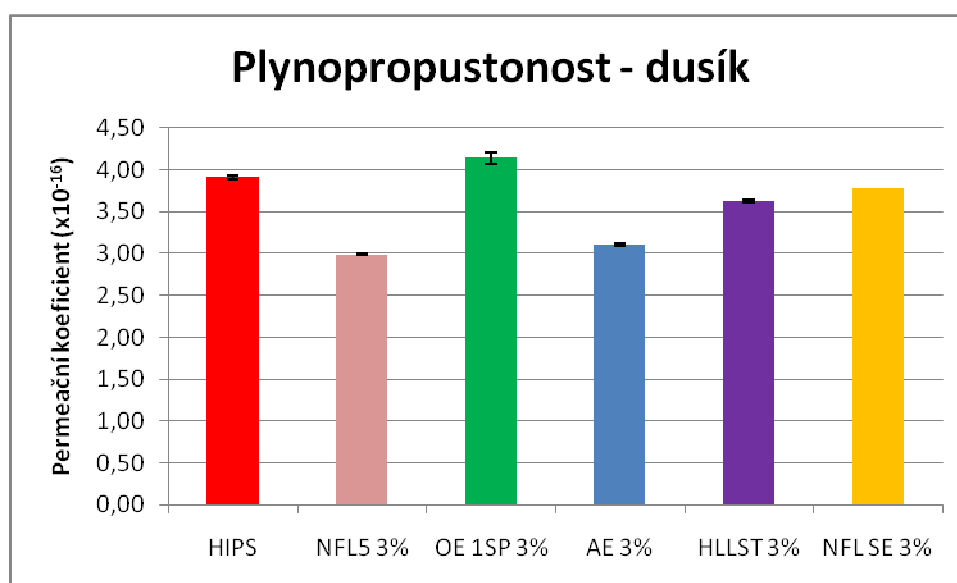
Další měření bariérových vlastností proběhlo dle normy ČSN 64 0115 na vzorcích s tříprocentním obsahem plniva a na neplněném referenčním vzorku HIPS. Podmínky měření byly: plyn pod tlakem 2 MPa a teplota 35°C. Byly použity dva permeační plyny, dusík a vzduch.

10.4.2 Výsledky

Výsledky srovnání permeačních koeficientů jsou uvedeny níže.

Tab. č. 3 Srovnání permeačních koeficientů pro dusík

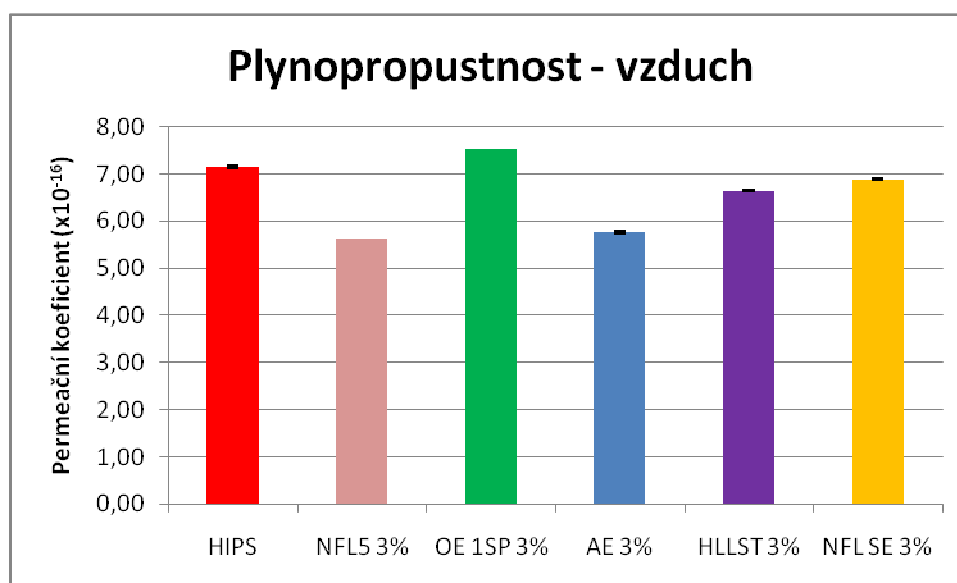
Označení vzorku	Množství a druh plniva	Pe ($\times 10^{-16}$)	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	$3,910 \pm 0,019$	0,0
NFL5 3%	3% Nanofil 5	$2,989 \pm 0,011$	-23,7
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	$4,136 \pm 0,068$	5,8
AE 3%	3% Aerosil R812	$3,109 \pm 0,015$	-20,5
HLLST 3%	3% Halloysite	$3,626 \pm 0,018$	-7,3
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	$3,775 \pm 0,004$	-3,5



Graf č. 7 Srovnání permeačních koeficientů pro dusík

Tab. č. 4 Srovnání permeačních koeficientů pro vzduch

Označení vzorku	Množství a druh plniva	Pe ($\times 10^{-16}$)	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	$7,148 \pm 0,022$	0,0
NFL5 3%	3% Nanofil 5	$5,632 \pm 0,009$	-21,2
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	$7,530 \pm 0,001$	5,3
AE 3%	3% Aerosil R812	$5,760 \pm 0,018$	-19,4
HLLST 3%	3% Halloysite	$6,650 \pm 0,016$	-7,0
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	$6,890 \pm 0,013$	-3,7



Graf č. 8 Srovnání permeačních koeficientů pro vzduch

10.4.3 Diskuse výsledků

Ze srovnání permeačních koeficientů (grafy č. 7 a 8, tabulky 3 a 4) vyplývá, že u každého vzorku je možno navzájem srovnat hodnoty naměřené u dusíku a u vzduchu. Nižší permeační koeficient u dusíku je způsoben jeho větší molekulovou hmotností. Vzduch obsahuje pouze cca 70 obj. % dusíku, a tím pádem cca 30 % objemu plynů s nižší molekulovou hmotností, které lépe projdou materiálem. To je důsledek toho, proč jsou permeační koeficienty pro měření se vzduchem vyšší než pro měření s dusíkem.

Z hlediska vlivu plniva na permeaci plynu ze srovnání lze soudit, že tříprocentní plnění HIPS plnivy Omya EXH 1SP, Halloysite a Nanofil SE 3010 mají pouze minimální vliv na permeační koeficient připraveného vzorku. Výraznější poklesu bylo dosaženo pouze

u plniv Nanofil 5 a Aerosil R518. Pokles permeačního koeficientu u těchto vzorků znamená zlepšení bariérových vlastností.

10.5 Tvrdość Shore D

10.5.1 Postup měření

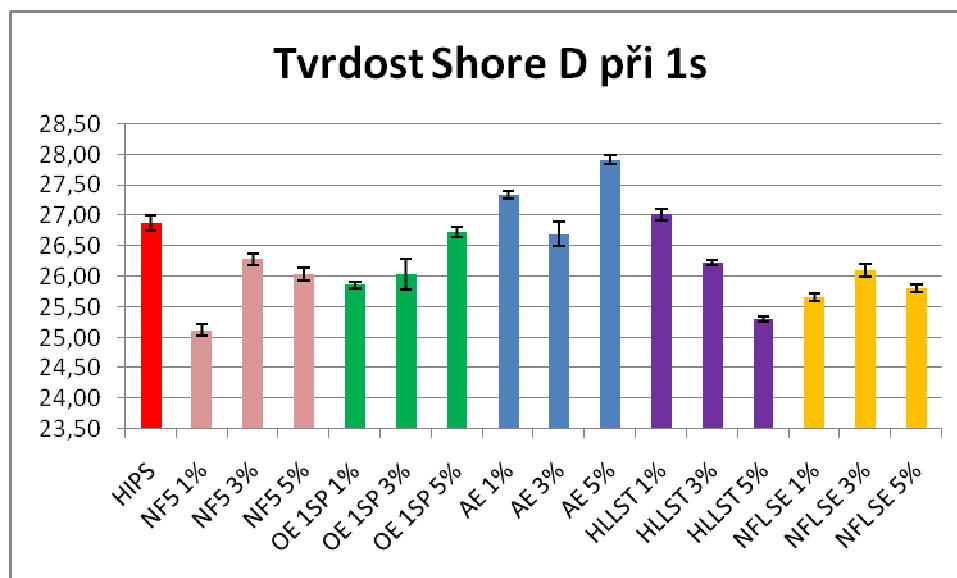
Tvrdość byla měřena dle normy ČSN EN ISO 868 (Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdość Shore)). Podmínky měření: zatížení silou 37,5 N, hodnoty tvrdosti byly odečítány v čase 1s a 15s.

10.5.2 Výsledky

Naměřené hodnoty pro tvrdość Shore D v době 1s jsou uvedeny v tabulce č. 5 a v době 15s pak v tabulce č. 6.

Tab. č. 5 Hodnoty naměřené při měření tvrdosti Shore D v době 1s

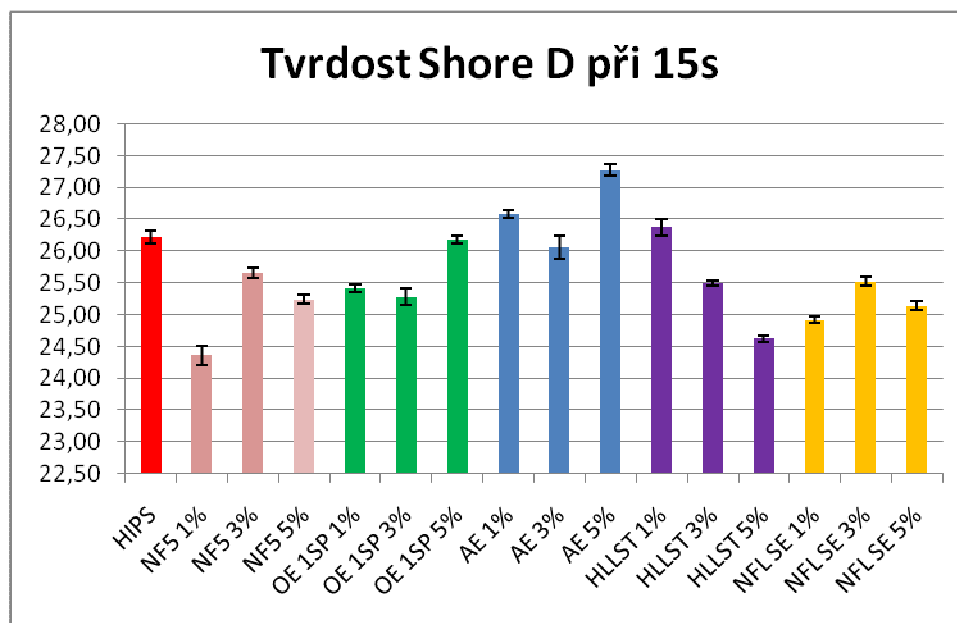
Označení vzorku	Množství a druh plniva	Průměr	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	26,88 ± 0,13	0,0
NF5 1%	1% Nanofil 5	25,12 ± 0,10	-6,6
NF5 3%	3% Nanofil 5	26,28 ± 0,10	-2,2
NF5 5%	5% Nanofil 5	26,04 ± 0,11	-3,1
OE 1SP 1%	1% Omya Exh 1SP	25,86 ± 0,06	-3,8
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	26,04 ± 0,25	-3,1
OE 1SP 5%	5% Omya Exh 1SP	26,74 ± 0,08	-0,5
AE 1%	1% Aerosil R812	27,34 ± 0,06	1,7
AE 3%	3% Aerosil R812	26,70 ± 0,19	-0,7
AE 5%	5% Aerosil R812	27,92 ± 0,07	3,9
HLLST 1%	1% Halloysite	27,02 ± 0,10	0,5
HLLST 3%	3% Halloysite	26,22 ± 0,04	-2,46
HLLST 5%	5% Halloysite	25,30 ± 0,04	-5,9
NFL SE 1%	1% Nanofil SE 3010	25,66 ± 0,06	-4,5
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	26,10 ± 0,10	-2,9
NFL SE 5%	5% Nanofil SE 3010	25,80 ± 0,06	-4,0



Graf č. 9 Srovnání naměřených hodnot tvrdosti Shore D v době 1s

Tab. č. 6 Hodnoty naměřené při měření tvrdosti Shore D v době 1s

Označení vzorku	Množství a druh plniva	Průměr	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	26,22 ± 0,11	0,0
NF5 1%	1% Nanofil 5	24,36 ± 0,15	-7,1
NF5 3%	3% Nanofil 5	25,66 ± 0,09	-2,1
NF5 5%	5% Nanofil 5	25,24 ± 0,08	-3,7
OE 1SP 1%	1% Omya Exh 1SP	25,42 ± 0,07	-3,0
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	25,28 ± 0,13	-3,6
OE 1SP 5%	5% Omya Exh 1SP	26,18 ± 0,05	-0,2
AE 1%	1% Aerosil R812	26,58 ± 0,07	1,4
AE 3%	3% Aerosil R812	26,06 ± 0,18	-0,6
AE 5%	5% Aerosil R812	27,28 ± 0,10	4,0
HLLST 1%	1% Halloysite	26,38 ± 0,13	0,6
HLLST 3%	3% Halloysite	25,5 ± 0,04	-2,8
HLLST 5%	5% Halloysite	24,62 ± 0,04	-6,1
NFL SE 1%	1% Nanofil SE 3010	24,92 ± 0,05	-5,0
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	25,52 ± 0,07	-2,7
NFL SE 5%	5% Nanofil SE 3010	25,14 ± 0,07	-4,1



Graf č. 10 Srovnání naměřených hodnot tvrdosti Shore D v době 15s

10.5.3 Diskuse výsledků

Ze srovnání naměřených hodnot (grafy č. 9 a 10) vyplývá, že různá plniva mají různý vliv na tvrdost. Taktéž koncentrace plniva v polymeru má velký dopad. Při srovnání výsledků lze usoudit, že rozdíly mezi hodnotami naměřenými při 1s a při 15s nejsou nijak výrazné.

Nejvýznamnější snížení tvrdosti bylo zaznamenáno u 1% koncentrace Nanofilu 5. Tříprocentní koncentrace Nanofilu 5 však byl pokles nižší, než u 1% koncentrace. Příklad 3% Nanofilu 5 ale vedl k poklesu tvrdosti oproti vzorku s 3%. Podobný vliv plnění na tvrdost lze pozorovat i u Nanofilu SE 3010

Omya EXH 1SP a Aerosil R518 mají podobný průběh vlivu koncentrace plniva na tvrdost polymeru, pouze s tím rozdílem, že Aerosil v podstatě zvyšoval tvrdost polymeru, kdežto plnivo Omya mělo účinek spíše opačný.

Určitá linearita závislosti koncentrace plniva na tvrdost se projevila jen u kompozitů s plnivem Halloysite. 1% koncentrace Halloysite v kompozitu mírně zvýšila tvrdost. Stoupající koncentrace však vedla k poklesu tvrdosti.

K celému provedenému měření je nutno podotknout, že měření probíhalo na vzorcích utvořených z šesti destiček o síle 1mm. Vzhledem k tomu, že nelze dosáhnout mez vrstvami dokonalého kontaktu, nemusí se výsledky na vrstevnatě skládaných vzorcích

rovnat s výsledky tělesa vyrobeného z jednoho kusu, avšak pro vzájemné porovnání vzorků nám tento způsob provedení měření postačuje.

10.6 Odrazová pružnost

10.6.1 Postup měření

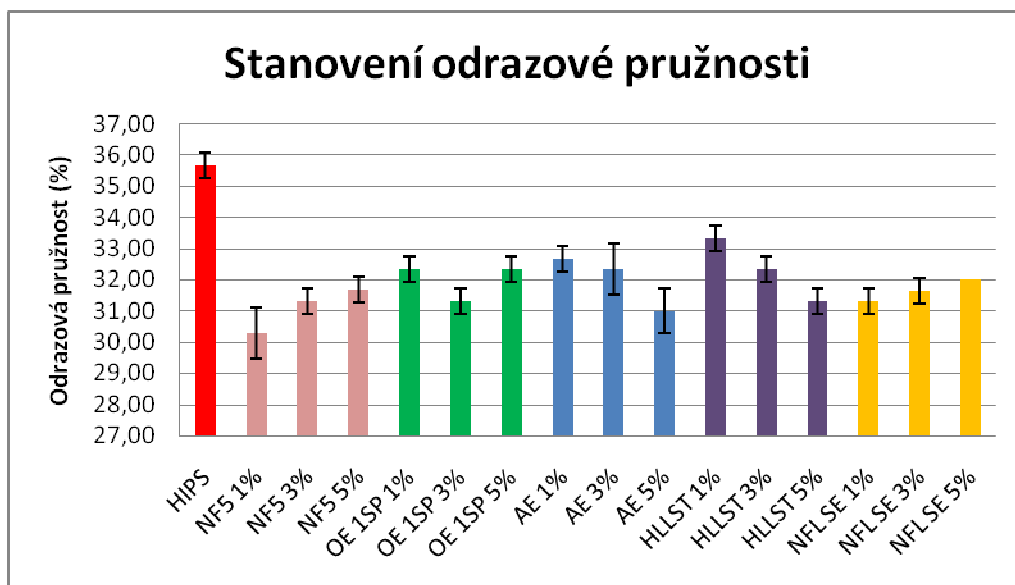
Měření bylo provedeno dle normy ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti pryže. K měření byl použit přístroj Schob.

10.6.2 Výsledky měření

Naměřené hodnoty odrazové pružnosti jsou uvedeny v tabulce č. 7, srovnání pak v grafu č. 11.

Tab. č. 7 Hodnoty naměřené při měření odrazové pružnosti

Označení vzorku	Množství a druh plniva	Průměrná odrazová pružnost (%)	Změna (%)
HIPS	Ref. neplněný vzorek	35,7 ± 0,4	0,0
NF5 1%	1% Nanofil 5	30,3 ± 0,8	-15,1
NF5 3%	3% Nanofil 5	31,3 ± 0,4	-12,3
NF5 5%	5% Nanofil 5	31,7 ± 0,4	-11,2
OE 1SP 1%	1% Omya Exh 1SP	32,3 ± 0,4	-9,4
OE 1SP 3%	3% Omya Exh 1SP	31,3 ± 0,4	-12,2
OE 1SP 5%	5% Omya Exh 1SP	32,3 ± 0,4	-9,4
AE 1%	1% Aerosil R812	32,7 ± 0,4	-8,4
AE 3%	3% Aerosil R812	32,3 ± 0,8	-9,5
AE 5%	5% Aerosil R812	31,0 ± 0,7	-13,1
HLLST 1%	1% Halloysite	33,3 ± 0,4	-6,6
HLLST 3%	3% Halloysite	32,3 ± 0,4	-9,4
HLLST 5%	5% Halloysite	31,3 ± 0,4	-12,2
NFL SE 1%	1% Nanofil SE 3010	31,3 ± 0,4	-12,3
NFL SE 3%	3% Nanofil SE 3010	31,6 ± 0,4	-11,2
NFL SE 5%	5% Nanofil SE 3010	32,0 ± 0,0	-10,3



Graf č. 11 Srovnání naměřených hodnot odrazové pružnosti

10.6.3 Diskuse výsledků

Už jednoprocenní přidavek jakéhokoliv ze sledovaných plniv do polymeru má za následek výrazné snížení odrazové pružnosti v porovnání s referenčním vzorkem. To souvisí se ztužujícím efektem plniv na pružnost polymerních kompozitů.

Nejnižší odrazová pružnost byla naměřena u plniva Nanofil 5, kde 1% koncentrace plniva vedla k poklesu pružnosti o 15%. Z grafu vyplývá, že stoupající koncentrace jednoho plniva mají na odrazovou pružnost jiný vliv, než stoupající koncentrace jiného plniva. Zatímco u plniva Nanofil 5 a Nanofil SE 3010 s rostoucí koncentrací plniva roste i odrazová pružnost, u plniv Aerosil R812 a Halloysite je tento trend opačný.

Z hodnot zjištěných u plniva Omya Exh 1SP nejsme schopni určit vliv koncentrace plniva na hodnotu odrazové pružnosti, jelikož výsledky nenesou znaky úměrnosti ke koncentraci plniva v materiálu.

10.7 Odolnost proti šíření plamene

10.7.1 Postup zkoušky

Pro zkoušku hořlavosti byly použity vzorky tvaru proužku o rozměru 125x10x1mm. Ty byly pomocí držáku na stojanu umístěny pod úhlem 45° nad nehořlavou podložku. Konec

vzorku se na 3s umístil do plamene a od okamžiku oddálení hořáku od vzorku byl stopován čas, za který dojde buď k samovolnému zhasnutí vzorku, či čas potřebný k jeho shoření a zhasnutí. Prováděla se vždy 3 měření u každého vzorku. Pokus bylo nutno provádět v uzavřené digestoři při zapnutém odsávání.

Během pokusu bylo zaznamenáváno chování vzorku, barva plamene, jestli vzorek odkapává, zdali oddělené kapky hoří a zdali se tvoří saze.

10.7.2 Diskuse výsledků

Při zkoušení odolnosti proti šíření plamene byly nejprve měřeny časy shoření referenčního neplněného vzorku HIPS a poté časy shoření vzorků jednotlivých plněných vzorků. Během této zkoušky nebylo pozorováno žádného významného rozdílu mezi dobou a způsobem hoření mezi jednotlivými vzorky. Doba hoření se pohybovala v rozmezí od 1min 20s do 1 min 35s a vzorky shořely vždy celé. Barva plamene byla oranžová a tvořil se černý dým se sazemi. Vzorky odkapávaly a oddělené kapky samostatně dohořovaly. Fakt že zkušební tělesa neměla, z důvodů malého množství materiálu, normovanou tloušťku 4mm, mohl mít dopad na výsledky zkoušky (stejně doby hoření, způsob vývinu plamene a dýmů u všech vzorků) a nepřináší nám jednoznačný výsledek pro představu o tom, jaký vliv mají použítá plniva a jejich koncentrace v připravených směsích na hořlavost.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit směs houževnatého polystyrenu (HIPS) Krasten 552M s komerčně dostupnými plnivými, kterými byly modifikované jíly Nanofil 5, Nanofil SE 3010, organicky modifikovaná nanosilika Aerosil R518, jílové nanotrubičky Halloysite a mikromletý vápenec Omya EXH 1SP. Byly zvoleny tři koncentrace plnění a to 1, 3 a 5%. Vzorky byly připraveny taveninovou interkalací v hnětací komůrce na přístroji Brabender Plasticorder.

Morfologie vzorků byla sledována pomocí rentgenové difrakce a transmisní elektronovou mikroskopií. Směsi polymeru a plniv byly následně podrobeny zkouškám bariérových vlastností (plynopropustnost, paropropustnost), mechanickým zkouškám (stanovení tvrdosti Shore, stanovení odrazové pružnosti) a zkoušce odolnosti vůči šíření plamene. Výsledky zkoušek byly porovnávány s referenčním čistým polymerem Krasten 552M.

Rentgenogramy vzorků HIPS s vrstevnatými fylosilikáty Nanofil 5 a Nanofil SE 3010 vykazaly posuny charakteristických píků oproti čistým plnivům, z čehož se lze domnívat, že došlo ke zvětšení vzdálenosti mezi vrstvami plniva a k průniku polymeru do těchto plniv. Tyto výsledky byly poté podpořeny TEM snímky.

Paropropustnost, jako první ze sledovaných bariérových vlastností byla měřena u všech z připravených směsí. U plniva Nanofil 5 bylo pozorováno snížení propustnosti pro páry a zvýšením koncentrace tohoto fylosilikátu v polymeru mělo za následek snížení paropropustnosti. Stejnou tendenci lze pozorovat u plniva Halloysite, naopak u plniva Nanofil SE 3010 lze pozorovat opačný vliv koncentrace plniva v polymeru na paropropustnost. Aerosil R518 v HIPS snížil paropropustnost téměř o polovinu, avšak rostoucí koncentrace neměla na permeabilitu žádný podstatný vliv.

Další sledovanou bariérovou vlastností byla plynopropustnost, která byla měřena pouze pro vzorky s tříprocentním plněním a tudíž nemůžeme určit vliv koncentrace plniva na tuto vlastnost. Výsledky z měření propustnosti pro dusík a vzduch jsou navzájem srovnatelné. Výraznějšího snížení plynové permeability bylo pozorováno pouze u vzorků s Nanofilem 5 a Aerosil R 518, kdežto u ostatních sledovaných směsí nedošlo k podstatné změně plynopropustnosti.

Mechanické vlastnosti vzorku byly porovnávány metodou stanovení tvrdosti Shore D v čase 1 a 15s. Výsledky naměřené pro oba časy lze navzájem srovnat. Vliv koncentrace

plniva na tvrdost Shore nelze jednoznačně z výsledků určit. Pouze u plniva Halloysite lze říci, že se zvyšující se koncentrací plniva ve vzorku se snižuje tvrdost. Nejvýraznější snížení tvrdosti lze pozorovat u směsi s Nanofilem 5. Všeobecně lze říci, že kromě plniva Aerosil, které mírně zvyšovalo tvrdost, plnění ostatními plnivými snižuje tvrdost připravených vzorků.

Další sledovanou mechanickou vlastností byla odrazová pružnost. Všechny použité plniva měla za následek snížení odrazové pružnosti. Plniva Nanofil 5 a Nanofil SE 3010 vykazují podobný průběh vlivu koncentrace plniva na odrazovou pružnost (se zvyšující se koncentrací stoupá hodnota pružnosti). Opačný vliv koncentrace na pružnosti byl pozorován u plniv Aerosil R518 a Halloysite. Plnivo Omya ve všech třech plněních vykázal navzájem podobné hodnoty.

Poslední zkouškou bylo stanovení odolnosti vůči šíření plamene. Referenční neplněný vzorek i plněné vzorky o všech sledovaných koncentracích shořely v přibližně stejném čase a nelze tedy hovořit o jakémkoliv vlivu plniva na hořlavost materiálu. Avšak zkušební tělesa neměla, z důvodů malého množství materiálu, normovanou tloušťku což mohlo mít dopad na výsledky zkoušky, které nám tudíž nepřináší jednoznačnou představu o tom, jaký vliv mají použité plniva a jejich koncentrace v připravených směsích na hořlavost.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II*. Zlín: Univerzita T. Bati ve Zlíně, 2006. 87 s.
- [2] Ducháček V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [3] *Wikipedia* [online]. 2010 [cit. 2010-03-12]. 1 s. Polystyrén. Dostupné z WWW: <<http://sk.wikipedia.org/wiki/Polystyrén>>.
- [4] VILAPLANA, Francisco; KARLSSON, Sigbritt; RIBES-GREUS; Amparo. Changes in the microstructure and morphology of high-impact polystyrene subjected to multiple processing and thermo-oxidative degradation. *European Polymer Journal*. 2007, 43, s. 4371–4381.
- [5] ALFARRAJ, Abdulrahman; NAUMAN, Bruce. Super HIPS: improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles. *Polymer*. 2004, 45, s. 8435–8442.
- [6] BHOJE GOWDA, E., TASHIRO, Kohji , RAMESHB, C. Structural phase transitions of syndiotactic polystyrene. *Polymer science*, 2009, vol. 34, s. 280-315
- [7] BHOJE GOWDA, E., SHIBAYAMA, N., TASHIRO, K. Structural correlation between crystal lattice and lamellar morphology in the phase transitions of uniaxially oriented syndiotactic polystyrene (1 and 1e forms) as revealed by simultaneous measurements of wide-angle and small-angle X-ray scatterings. *Macromolecules* 2008; vol. 41, s. 2541–2547
- [8] VÁVRA, Václav; LOSOS, Zdeněk. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno., 2008 [cit. 2010-04-10]. Fylosilikáty, Dostupné z WWW: http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.2.
- [9] VÁVRA, Václav; LOSOS, Zdeněk. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno., 2008 [cit. 2010-04-10]. Karbonáty, Dostupné z WWW: http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_7_karbon/kap_7_7_karbonaty.htm
- [10] MĚŘÍNSKÁ, D.: Polymerní nanokompozity na bázi organofilizovaných jílu (Polymer nanocomposite based on organofilized clays) – teze ke státní doktorské

zkoušce. FT UTB Zlín, 2002.

[11] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*.

Praha: VŠCHT, 2005. s. 170 ISBN 80-7080-588-4.

[12] KOŘÍNEK, Z. *Kompozity*. [online]. [cit. 2006-12-15]. Dostupný z WWW:

<<http://www.volny.cz/zkorinek>>.

[13] KATZ, H.S., MILEWSKI, V.: *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*.

1981. s. 625 ISBN 9780442253721

[14] ZHAO, Jin, et al. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, 2005, vol. 46, s. 8641-8660

[15] KORNMANN, X. *Synthesis and Characterisation of Thermoset-Clay*

Nanocomposites. Lulea University Sweden. Division of Polymer

Engineering. 2000. Dostupný z WWW:

<http://www.mb.luth.se/a_mpp/mpp_staff/Xavier.Kornmann/introduction.pdf>.

[16] GIANNAKAS, A., et al. Preparation, characterization and water barrier properties of PS/organo-montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2008, 44, s. 3915–3921.

[17] LIMPANART, S., et al. Effect of the surfactant coverage on the preparation of polystyrene-clay nanocomposites prepared by melt intercalation. *Materials letters*, 2005, vol. 59, s. 2292-2295

[18] SMETANOVÁ, Eliška. *Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů*. Zlín, 2006. 127 s. Diplomová práce. Univerzita T. Bati ve Zlíně.

[19] ZÁDRAPA, Petr. *Srovnání kompozitních a nanokompozitních materiálu na bázi Surlyn/jíl*. Zlín, 2006. 144 s. Diplomová práce. Univerzita T. Bati ve Zlíně.

[20] ROTHON, R. N. *Particulate fillers for polymers*. Shewsbury: Rapra Technology, volume 12, number 9 – 2001. 154s. ISBN 1-85957-310-X

[21] BOLHOVÁ E., UJHELYOVÁ, A.: *Morfologická struktúra a mechanickofyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálů*. *Vlákna a textil*, 10, 2003, s. 138-143

- [22] WANG, J. et al. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant of polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2002, 77, s. 249–252.
- [23] BEACH, Mark W. et al. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives. *Polymer degradation and stability*, 2008, vol. 93, pp. 1664–1673
- [24] WENGUANGFEN, Cui, FEN, GuoChen, JIANFENG, Chen. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene. *Fire Safety Journal*, 2007, vol. 42, pp. 232-239.
- [25] HWANG, S., et al. Effect of organoclay on the mechanical / thermal properties of microcellular injection molded polystyrene-clay nanocomposites. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2009, 36, s. 799–805.
- [26] NAYAK, Sanjay K.; MOHANTY, Smita. Dynamic Mechanical, Rheological, and Thermal Properties of Intercalated Polystyrene/Organomontmorillonite Nanocomposites: Effect of Clay Modification on the Mechanical and Morphological Behaviors. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 10, s. 777-787.
- [27] FU, Xaoan, QUTUBUDDIN, Syed. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Materials letters*, 2005, vol. 42, pp. 12-15
- [28] RÍOS-DOMINGUEZ, H., et al. Syntheses and evaluation of gas transport properties in polystyrene-POSS membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006, 271, s. 94–100.
- [29] NAZARENKO, S., et al. Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation. *Journal of Polymer Science*. 2007, 10, s. 1733-1753.
- [30] WANG, Zhe, et al. Mechanism on flame retardancy of polystyrene/clay composites- The effect of surfactants and aggregate state of organoclay. *Polymer*. 2009, 50, s. 5794–5802.
- [31] HORÁČEK, Jaroslav. *Nauka o materiálu (návody na cvičení)*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2004. 58 s.
- [32] KARLÍK, Miroslav. Transmisní elektronová mikroskopie: Pohled do nitra materiálů. *Čs.čas.fyz.* 2005, 55, s. 457-464

- [33] MAZAL, Josef. *Vliv distribuce velikosti MMT na výsledné hodnoty PP matrice*. Zlín, 2007. 76 s. Diplomová práce. Univerzita T. Bati ve Zlíně.
- [34] E 96 – 95 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.
- [35] ČSN 64 0115 - Stanovení propustnosti plastů a pryží pro plyny. Metoda konstantního objemu
- [36] ČSN EN ISO 868 Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)
- [37] ČSN 62 1480 Stanovení odrazové pružnosti pryže
- [38] UL 94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances
- [39] *Glossary* [online]. [cit. 2006-03-23]. Dostupný z WWW:
<<http://www.nanocor.com/glossary.asp>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

HIPS	houževnatý polystyren
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová difrakce
ABS	akrylonitril-butadien-styren
SAN	styren akrylonitril
DMA	dynamicko mechanická analýza
MMT	montmorillonit
TMAC	trimethylamonium chlorid
POSS	polyhedralní oligomerický silsesquioxan
VDAC	vinylbenzylodimethyldodecylammonium chlorid
kV	kilovolt
WVT	Water vapor transmission paropropustnost
G	změna hmotnosti kelímku v čase
t	čas
A	plocha
D_{ij}	difúzní koeficient
∇c_i	koncentrační gradient
J_i	difúzní tok
P_e	permeační koeficient
R	přírůstek tlaku v čase
V	objem
T	teplota
h	tloušťka
p	tlakový gradient

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1: Schéma rozdělení styrenových kompozitů	13
Obr. č. 2 Schéma tetraedrické sítě	18
Obr. č. 3 Schémata uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti	18
Obr. č. 4 Propojení dvou tetraedrických sítí van der Waalsovými silami	19
Obr. č. 5 Propojení dvou tetraedrických sítí prostřednictvím mezivrstevního kationu	19
Obr. č. 6 Schéma propojení tetraedrické a oktaedrické vrstvy přes společné kyslíkové aniony	20
Obr. č. 7 Typy struktur kompozitu s vrstevnatým silikátem	28
Obr. č. 8 Princip organofilizace jílu ion-výměnnou reakcí	30
Obr. č. 9 Princip ion-dipólové organofilizace	30
Obr. č. 10 Grafické vyjádření Braggovy rovnice	41
Obr. č. 11 Princip funkce TEM	42
Obr. č. 12 Náskres sestavy pro zkoušení praropropustnosti	43
Obr. č. 13 Schéma měřicí aparatury pro měření plynopropustnosti	46
Obr. č. 14 Schéma přístroje Schob	47
Obr. č. 15 Aparatura pro stanovení odolnosti proti šíření plamene	48
Obr. č. 16 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 500nm)	53
Obr. č. 17 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 200nm)	53
Obr. č. 18 Kompozit HIPS + 3% Nanofil 5 (měř. 200nm)	54
Obr. č. 19 Kompozit HIPS +3% Omya EXH 1SP (měř. 500nm)	54
Obr. č. 20 Kompozit HIPS +3% Omya EXH 1SP (měř. 200nm)	55
Obr. č. 21 Kompozit HIPS +3% Aerosil R518 (měř. 500nm)	56
Obr. č. 22 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 1 μ m)	56
Obr. č. 23 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 1 μ m)	56

Obr. č. 24 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 1 μ m)	57
Obr. č. 25 Kompozit HIPS +3% Halloysite (měř. 200nm)	57
Obr. č. 26 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 500nm)	58
Obr. č. 27 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 200nm)	58
Obr. č. 28 Kompozit HIPS +3% Nanofil SE 3010 (měř. 200nm)	59

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1 Vlastnosti houževnatého PS Krasten 552M	38
Tab. č. 2 Srovnání paropropustností jednotlivých vzorků	60
Tab. č. 3 Srovnání permeačních koeficientů pro dusík	62
Tab. č. 4 Srovnání permeačních koeficientů pro vzduch	63
Tab. č. 5 Hodnoty naměřené při měření tvrdosti Shore D v době 1s	65
Tab. č. 6 Hodnoty naměřené při měření tvrdosti Shore D v době 15s	66
Tab. č. 7 Hodnoty naměřené při měření odrazové pružnosti	68

SEZNAM GRAFŮ

Graf č. 1 Rentgenogram pro směs HIPS + Nanofil5	49
Graf č. 2 Rentgenogram pro směs HIPS + Nanofil SE 3010	50
Graf č. 3 Rentgenogram pro směs HIPS + Omya EXH 1SP	50
Graf č. 4 Rentgenogram pro směs HIPS + Aerosil R518	51
Graf č. 5 Rentgenogram pro směs HIPS + Halloysite	51
Graf č. 6 Srovnání paropropustností jednotlivých vzorků	61
Graf č. 7 Srovnání permeačních koeficientů pro dusík	63
Graf č. 8 Srovnání permeačních koeficientů pro vzduch	63
Graf č. 9 Srovnání naměřených hodnot tvrdosti Shore D v době 1s	65
Graf č. 10 Srovnání naměřených hodnot tvrdosti Shore D v době 15s	66
Graf č. 11 Srovnání naměřených hodnot odrazové pružnosti	68