

PE/EVA NANOKOMPOZITY příprava, vlastnosti a použití

Ondřej Krejčí

Bakalářská práce
2006

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ondřej KREJČÍ**

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

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **PE/EVA nanokompozity – příprava, vlastnosti, použití**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte rešerši na dané téma
2. Zmapujte momentální situaci ve výzkumu, popř. v praxi
3. Zkuste odhadnout budoucí trend studia a použití.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

14. listopadu 2005

Termín odevzdání bakalářské práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

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

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

Ve Zlíně, 31.5.2006

.....

Podpis

Rád bych na tomto místě poděkoval Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. za odborný dohled nad touto prací, poskytnuté konzultace a cenné rady.

ABSTRAKT

Nanotechnologie se přibližují tomu, aby se staly významnou, ne-li klíčovou technologií 21. století. Tato bakalářská práce se zabývá PE/EVA nanokompozity, jejich přípravou, vlastnostmi a použitím. Tyto nanokompozity jsou transparentní materiály s velkou pevností a dobrými mechanickými vlastnostmi. Jsou odolné stárnutí na povětrnosti. Nanoplňiva v PE/EVA matrici by měla zajistit zlepšení mechanických vlastností s mnohem nižším plněním než v případě konvenčních plniv. Také mohou při správném zamíchání působit na zlepšení bariérových vlastností. Proto jedno z využití je výroba obalových materiálů.

Klíčová slova: nanokompozity, kopolymer, PE, EVA, montmorillonit

ABSTRACT

Nanotechnology is getting near to become the important or key technology for 21st century. This thesis deals with PE/EVA nanocomposites, their preparation, properties and applications. The mentioned nanocomposites are transparent materials with high solidity and good mechanical properties. They are proof of the ageing resistance to weather. Nanofillers in a PE/EVA polymer matrix should bring the improvement of mechanical properties with a significantly lower loading than I case of conventional fillers. The next advantage is their influence on barrier properties in case of good compounding. Due to this fact their applications lie mainly in a producing of wrapping materials.

Keywords: nanocomposites, copolymer, PE, EVA, montmorillonit

OBSAH

Úvod	8
1. Jílové minerály.....	10
1.1. Struktura a vlastnosti jílových minerálů	11
1.2. Montmorillonit	14
1.3. Modifikace vrstevnatých silikátů	16
2. Polyethylen (PE).....	19
2.1. Výroba polyethylenu	20
2.2. Vlastnosti a použití polyethylenu	21
3. Ethylenvinylacetát (EVA) a kopolymer PE/EVA	23
3.1. Výroba EVA a kopolymeru PE/EVA	23
3.2. Vlastnosti a použití EVA a kopolymeru PE/EVA	23
4. Nanokompozity	25
4.1. Příprava nanokompozitů.....	25
4.2. PE/EVA nanokompozity	28
Závěr	31
Seznam použité literatury	32
Seznam obrázků a tabulek	34

ÚVOD

Nanotechnologie patří spolu s informačními technologiemi a biotechnologiemi k tzv. „nastupujícím technologiím“ a přibližují se tomu, aby se staly významnou, ne-li klíčovou technologií 21. století. Už od starověku se lidé zamýšleli nad tím, co se stane, když se materiály začnou dělit na stále menší částičky, a zda lze takové dělení provádět donekonečna. Tyto v podstatě filozofické otázky mají závažné praktické důsledky. Americký fyzik a laureát Nobelovy ceny Richard Philips Feynman předpověděl už v roce 1959 možnost vytváření materiálů a mechanismů na úrovni atomů a molekul. Feynman tehdy naznačil, že to bude možné, až bude k dispozici experimentální technika, která umožní manipulovat s “nano”-strukturami a měřit jejich vlastnosti. Dnes již existuje řada technologických postupů, které dovedou tak jemně strukturované materiály cíleně připravit. Současně s rozvojem nanotechnologií byly vyvinuty i rastrovací tunelovací mikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) a mikroskopie atomových sil (atomic force microscopy, AFM), jejichž rozlišovací schopnost umožňuje nanomateriály přímo pozorovat. U zrodu obou těchto technik byl švýcarský fyzik Gerd Binnig. [1, 2]

Nanokompozity jsou kompozitní materiály, u nichž bylo jako plnivo použito materiálu s alespoň jedním rozměrem v nanometrech. Nanokompozity na bázi polymer – jílu jsou takové kompozitní materiály u nichž je polymer plněn modifikovaným jílovým minerálem, nejčastěji montmorillonitem. Struktura montmorillonitu umožňuje interkalaci polymeru nebo exfoliaci montmorillonitu v polymeru. Tyto nanokompozitní materiály jsou zajímavé především svými zlepšenými vlastnostmi při použití nanoplňiva než při použití běžných plniv. Oproti běžným plnivům mají nanoplňiva ještě jednu výhodu, a to že k dosažení stejných vlastností je potřeba mnohem nižší koncentrace plniva. Z těchto důvodů jsou nanokompozity zkoumány a stále častěji se začínají vyskytovat v běžném životě. Nanokompozity se používají ve vojenském, leteckém a

automobilovém průmyslu. V posledních letech se začínají používat také ve stavebnictví, zemědělství, atd. Pokud jsou v nanometrech všechny tři rozměry, jedná se o izodimenzionální částice. Pokud jsou dva rozměry v nanometrech a třetí je delší, nazýváme takové struktury nanotrubičky (např. uhlíkové nanotrubičky). Pokud je jen jeden rozměr v nanometrech, potom jde o částice ve formě destiček nebo listů. Tato část nanokompozitů je prozatím nejrozšířenější a také jejich studiem se budu zabývat v této bakalářské práci. [5]

Kopolymer PE/EVA je průsvitný až průhledný plast s vysokou pevností. Jeho vlastnosti závisí na obsahu vinylacetátové složky. Nejčastěji se kopolymer PE/EVA používá v obalové technice na výrobu fólií, které se dají velmi dobře svařovat a mají nízkou propustnost pro plyny. Nanokompozity z tohoto kopolymeru nejsou stále příliš rozšířené a jejich vlastnosti se stále zkoumají. Využití takových nanokompozitů z kopolymeru PE/EVA je především v obalové technice. [12]

1. Jílové minerály

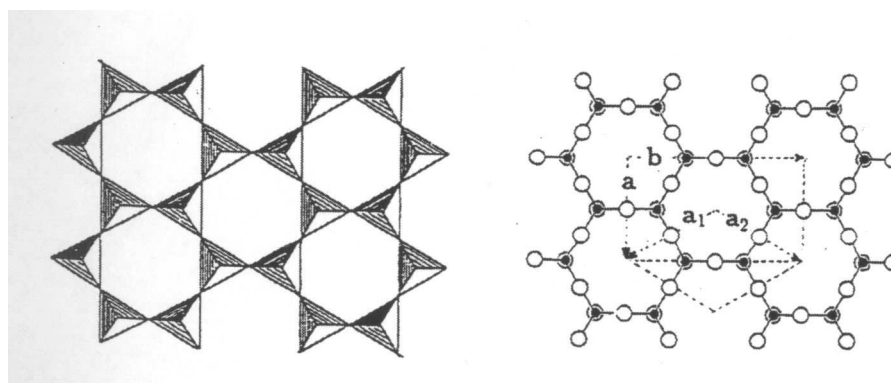
Termín jílové minerály nejčastěji označuje ty součástky jílu a příbuzných hornin, které jim dávají jejich charakteristické technologické vlastnosti (plasticitu, sorpční vlastnosti atd.). Tento význam je někdy rozšiřován i na další minerály s vrstevní strukturou, takže jílové minerály v tomto pojetí splývají s fylosilikáty, snad s výjimkou slíd. V odborně zaměřené mineralogické literatuře proto není používání pojmu jílové minerály příliš vhodné vzhledem k jeho ne zcela jasnému významu. [3]

Jílové minerály vznikají převážně v hypergenních podmínkách (v nejsvrchnější části zemské kůry), nejčastěji rozkladem silikátů a alumosilikátů, zejména živců. Jsou podstatnou složkou sedimentů (jíly, jílovce, jílové břidlice atd.), půd a reziduí. Vznikají i při hydrotermálních procesech (rudní žíly, okoložilné alterace). Jen zřídka se vyskytují v monominerálních agregátech, většinou jde o směsi s jinými minerály, často s příměsí organických látek. Časté jsou směsi dvou i více jílových minerálů. V půdách se mohou vyskytovat jílové minerály všech skupin, v našich klimatických poměrech je nejhojnější illit, méně hojný je kaolinit. [3]

Jílové minerály mají zcela mimořádný význam v řadě průmyslových odvětví, mj. v keramickém, stavebním, slévárenském, papírenském, farmaceutickém, kosmetickém, potravinářském průmyslu. Používají se jako molekulová síta, sorbenty, filtry, katalyzátory, plniva, suspenze, izolace atd. Široké využití jílových surovin s jejich unikátními vlastnostmi je umožněno jejich hojným výskytem, snadnou dostupností a tím i nízkou cenou. Nejvíce průmyslově využívanými jílovými minerály jsou montmorillonit, kaolinit, illit a halloysit. [3]

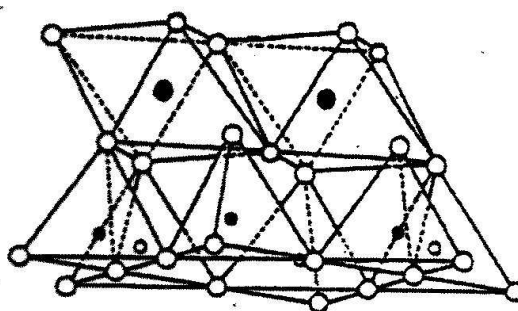
1.1. Struktura a vlastnosti jílových minerálů

Tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve strukturách fylosilikátů jsou uspořádány do “nekonečných” vrstev tak, že každý tetraedr se váže třemi vrcholy (kyslíkovými atomy) na své sousedy. Tím vzniká (obvykle) hexagonální tetraedrová síť složení $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Charakteristickou skupinou ve vzorci běžných fylosilikátů je proto skupina $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. [3]



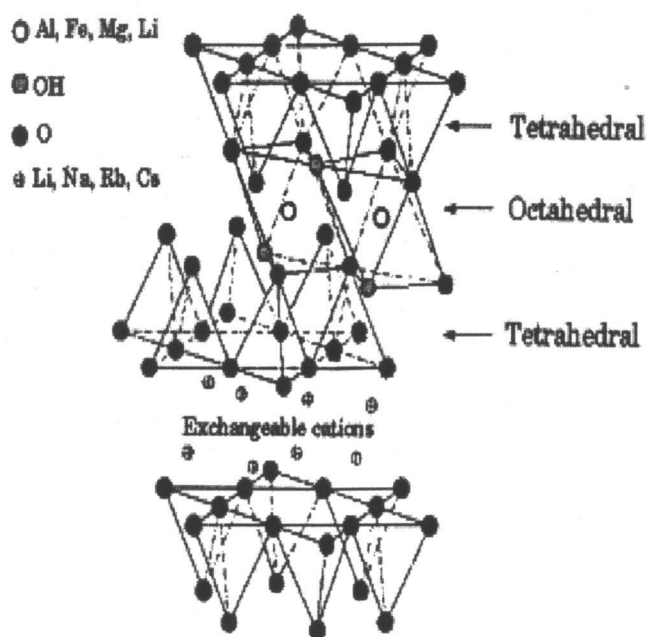
Obr. 1: Tetraedrická síť [4]

Tetraedrové sítě jsou ve struktuře uloženy navzájem rovnoběžně. Až na výjimky jsou volné vrcholy tetraedrů (tzv. volné či aktivní kyslíky) orientovány na stejnou stranu vrstvy. Tyto aktivní kyslíky jsou zároveň součástí oktaedrové sítě, která tak bezprostředně souvisí s tetraedrovou sítí a je tvořena koordinačními oktaedry spojenými sdílenými hranami. V centru oktaedrů jsou nejčastěji Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , méně často Li^+ , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} a další. V hraniční rovině mezi tetraedrovou a oktaedrovou vrstvou jsou (vedle sdílených aktivních kyslíků) dále uloženy nesdílené skupiny OH^- , u některých fylosilikátů zastoupené F^- , Cl^- , O^{2-} . U některých fylosilikátů jsou středy všech oktaedrů obsazeny (převážně dvojmocnými) ionty – hovoříme o trioktaedrické síti a trioktaedrických fylosilikátech. U dioktaedrických fylosilikátů jsou (převážně trojmocnými) ionty obsazeny dvě třetiny oktaedrických pozic v pravidelném uspořádání – vzniká dioktaedrická síť. [3]



Obr. 2: Vrstva typu 1:1 [4]

Dvojvrstva, tvořená jednou tetraedrovou a jednou oktaedrovou sítí, se označuje jako vrstva typu 1:1 (též dvojvrstva, dvojvrstevní komplex, t-o vrstva). Silikáty s tímto typem struktury se označují jako dvojvrstevné silikáty. V hraniční rovině mezi oktaedrovou a tetraedrovou sítí dvojvrstvy jsou uloženy výhradně OH^- skupiny. U trojvrstevných fylosilikátů se k oktaedrové straně dvojvrstvy přikládá ještě další tetraedrová vrstva s aktivními kyslíky obrácenými na druhou stranu (tj. k oktaedrové síti). Tak vzniká vrstva typu 2:1 (trojvrstva, trojvrstevní komplex, t-o-t vrstva). [3]



Obr. 3: Vrstva typu 2:1 [5]

Základem struktury fylosilikátů jsou vzájemně rovnoběžné vrstevní komplexy svázané slabšími vazebnými interakcemi. Důsledkem tohoto uspořádání je velmi dokonalá štěpnost krystalů rovnoběžná s vrstevními rovinami. Tvoří-li fylosilikáty makroskopicky patrné krystaly, jsou nečastěji tabulkovité až lupenité, často uspořádané do lupenitých, šupinatých až celistvých agregátů. Ostatní makroskopické vlastnosti viz u jednotlivých minerálů. Řada fylosilikátů se však v přírodě vyskytuje téměř výhradně ve formě extrémně jemnozrnných zemitých až celistvých agregátů, za sucha měkkých až rozsypavých, za vlhka plastických, nejčastěji bílé, světle šedé nebo jiné světlé barvy. [3]

V běžném významu jsou tedy za jílové minerály považovány hydratované amorfní nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty s extrémně jemnozrnnými částicemi (jen výjimečně nad 0,02 mm). Právě nepatrné rozměry jednotlivých krystalů spolu s jejich vrstevní strukturou dávají jílovým minerálům řadu unikátních vlastností, k nimž patří zejména:

a) Schopnost sorpce a iontové výměny. Vyměnitelné kationty (v přírodě nejčastěji K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , H_3O^+ , NH_4^+) se na struktury jílových fylosilikátů váží na přerušené nenasycené vazby na povrchu, zejména na hranách částic (adsorpce), elektrostaticky na tzv. vnitřní povrch částic, tj. do mezivrstevních prostor na přebytečné nenasycené náboje vrstevního komplexu (absorpce). U řady fylosilikátů může být kterýkoliv z vyměnitelných kationtů poměrně snadno nahrazen jiným kationtem. Množství a druh vyměnitelných kationtů mohou silně ovlivnit fyzikální vlastnosti a tím i využití jílových minerálů. Největší výměnnou kapacitu mají fylosilikáty vermikulitové a smektitové skupiny (mají velký vnitřní povrch). [3]

b) Schopnost vázat vodu. Voda může být na jílové minerály vázána v podstatě ve dvou formách: jako molekuly H_2O v pórech mezi částicemi a sorbované na povrchu částic nebo jako hydroxylové skupiny OH^- v hydratačních obalech vyměnitelných kationtů v mezivrstevních prostorech. Hydratace vyměnitelných kationtů vede k

oddalování vrstevních komplexů, takže dochází k bobtnání jílu. Fylosilikáty bobtnají tím silněji, čím klesá náboj vrstevního komplexu: bobtnání je nulové u chloritů a slíd, poněkud roste u vermikulitů a největší je u smektitů. Množství a způsob vazby vody dále určuje tak významné technologické vlastnosti jílových surovin jako je plastičnost, vazkost, tvarová stálost, tixotropie, schopnost tvořit suspenze atd. [3]

c) Chování při zahřívání. Při zahřívání jílových hmot dochází nejprve k dehydrataci (ztrátě sorbovaných molekul H_2O) a potom k dehydroxylaci (ztrátě OH^-). Při vyšších teplotách ($500 - 800^\circ C$) dochází k destrukci fylosilikátové struktury, nad cca $900^\circ C$ vznikají novotvořené fáze, zejména mullit, sklo a cristobalit, a dochází ke slinutí střepe. Fázové přechody tohoto typu mají zásadní význam pro keramickou technologii, výrobu žáruvzdorných hmot apod. Některé jílové minerály při zahřívání výrazně zvětšují svůj objem (termická expanze, hl. vermikulit), čehož lze výhodně využít při výrobě lehčených stavebních hmot. [3]

d) reakce s organickými látkami. Vhodnou úpravou některých jílových minerálů, zejména smektitů a vermikulitů, lze vytvořit produkty schopné reakcí s organickými látkami za vzniku tzv. organo-jílových komplexů. Toho se využívá např. při čištění a odbarvování olejů a jiných potravinářských produktů, při krakování uhlovodíků atd. Podle některých autorů sehrály jílové minerály významnou roli katalyzátorů při formování složitějších organických sloučenin v období vzniku života na Zemi. [3]

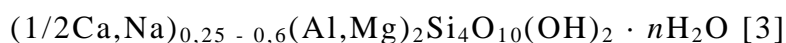
1.2. Montmorillonit

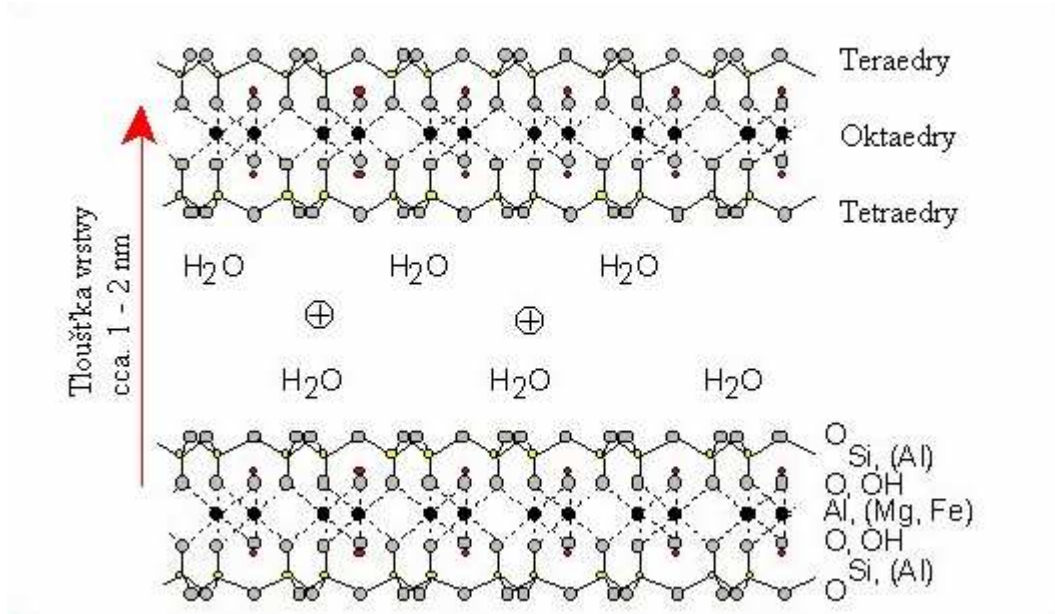
Montmorillonit je v praxi nejčastěji používaným nanoplínivem. Montmorillonit byl objeven v roce 1874 poblíž francouzského města

Montmorillon, kde jsou jeho významná naleziště. Zásoby montmorillonitu jsou také v České republice (např. Doupovské hory) a na Slovensku. [1] V technické praxi se většinou používá bentonit, což je jílová hornina s vysokým obsahem montmorillonitu. Dále obsahuje bentonit různé další minerály, jako např. illit, kaolinit, křemen, diatomit, vápenec atd. Množství a kvalita montmorillonitu obsaženého v bentonitu určuje jeho fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti. Montmorillonit se nejčastěji vyskytuje jako Ca-forma a Mg-forma. Méně častý je výskyt montmorillonitu jako Na-formy. [4]

Montmorillonit je složitý plastický aluminosilikát ze skupiny smektitů a dle své struktury je řazen mezi tzv. 2:1 jíly (třívrstvá struktura). Minerál se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO_4 (T) a jedné vrstvy oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se u minerálu periodicky opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvami je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Kationty se v mezivrstvě vyskytují proto, že vzhledem k nedokonalosti tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížky, respektive náhrady Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech a Fe^{2+} , Mg^{2+} za Al^{3+} v oktaedrech, kompenzují vzniklou disbalanci náboje v mřížce. Je bílý, narůžovělý, nažloutlý, nazelenalý, nahnědlý, vyskytuje se v podobě jemnozrnných agregátů. Je dokonale štěpný. Má zemitý lom, bílý vryp. Hustota $2 - 3 \text{ g.cm}^{-3}$. Je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Vzniká i zvětráváním čedičových tufů a sopečných popelů a skel. Má velmi široké využití: jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů, v keramickém, farmaceutickém, ropném, gumárenském, kosmetické průmyslu atd. [3, 4, 6]

Vzorec montmorillonitu:





Obr. 4: Struktura montmorillonitu

U montmorillonitu jsou využitelné následující vlastnosti :

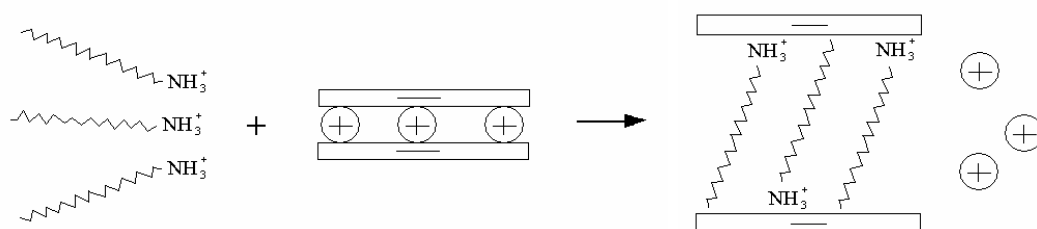
- Jemnost částic (< 2 μm , přičemž většina částic má rozměry 200 – 500 nm)
- Struktura „balíčku karet“ (využitelnost v hybridních systémech polymer – montmorillonit)
- Iontovýměnná schopnost (v mezivrstvách výměna kationtů vč. organických)
- Vysoký povrchový náboj montmorillonitu
- Aktivní místa na povrchu montmorillonitu (OH-skupiny na Si, Al)
- Kyselost ve smyslu Lewisovy/Broenstedtovy teorie [6]
- Značný vnitřní povrch (výborné sorpční vlastnosti) [1]

1.3. Modifikace vrstevnatých silikátů

Přírodní formy smektitů mají obvykle mezivrství obsazeno společně různými kationty. Typ kationtu v mezivrství ovlivňuje vlastnosti smektitů. Proto je výhodné, aby byly mezivrství obsazeny jen jedním typem kationtu.

Toho lze docílit vícenásobným sycením příslušným kationtem nebo interkalací. Interkalace je vmezeření iontu mezi vrstvy silikátu. Pro úpravu montmorillonitu se nejčastěji používá organofilizace, tedy vmezeření organického iontu mezi vrstvy montmorillonitu. Tím dojde ke zvětšení vzdálenosti mezi vrstvami a také ke zvýšení afinity k polymeru. V současné době se používají dva způsoby interkalace:

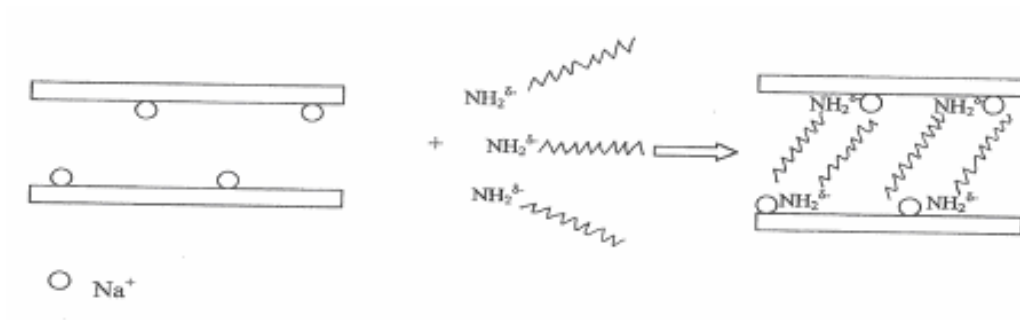
a) Ion – výměnná metoda. Tato výměnná reakce probíhá pomocí působení jiných kationtů ve vodném roztoku. Důležitým parametrem u této metody je kation výměnná kapacita (CEC). Tato hodnota se měří při neutrálním $\text{pH} = 7$, znamená hodnotu maximálního množství iontů, které mohou být vyměněny a udává se v miliekvivalentech na 100 g jílu ($\text{meq}/100\text{g}$). Pro montmorillonit se mění v rozsahu 80 – 150 $\text{meq}/100\text{g}$. Hodnota CEC se nejčastěji provádí sycením jílu NH_4^+ nebo Ba^{2+} a následnou konduktometrickou titrací. Dalším možným postupem je nasycení jílu alkylamoniovými ionty a následnou analýzou popela. Organické látky používané jako interkalační činidla by měly mít afinitu jak k polárním tak k nepolárním polymerům. Nejčastěji se používají alkylamoniové ionty, aminokyseliny a silany. [4, 14]



Obr. 5: Schéma ion - výměnné reakce

b) Ion – dipólová metoda. Tento mechanismus je založen na interakci dipólů příslušných organických sloučenin a mezivrstevního kationtu, popřípadě částečně i silikátového povrchu. Tuto metodu lze provádět v roztoku nebo v tavenině příslušného interkalárního činidla a tím tedy odpadá nutnost vymývání vedlejšího produktu reakce.

Organické sloučeniny používané v tomto postupu jsou například látky obsahující aminové skupiny (alkylaminy). Tento postup lze také uplatnit při dodatečné modifikaci již upravených jílových minerálů, tzv. kointerkalaci. [14]



Obr. 6: Schéma ion - dipólové reakce

2. Polyethylen (PE)

Polyethylen patří mezi nejrozšířenější termoplasty. Je to nejznámější představitel polyolefinů. V historii plastických hmot se žádná jiná hmota nevyvinula tak rychle jako polyethylen. Monomerem pro jeho výrobu je ethylen (ethen, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Polyethylen vzniká ve značných kvantech radikálovými vysokotlakými polymeracemi nebo koordinačními polymeracemi nízkotlakými a středotlakými. Každý z uvedených procesů produkuje polyethylen s poněkud odlišnými vlastnostmi. Způsobuje to nestejná struktura makromolekul (lineárních nebo více či méně rozvětvených řetězců). Struktura makromolekul se spolu s hustotou staly základními kritérii pro třídění polyethylenu. Rozlišujeme pět druhů polyethylenu uvedených v tabulce 1. [7 – 9]

Typ PE	Zkratka	Hustota (g/cm^3)	Vlastnosti řetězců
PE s nízkou hustotou	LDPE (low density)	0,910 – 0,925	Silně rozvětvené, dlouhé postranní řetězce
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (linear low density)	0,915 – 0,930	Středně rozvětvený, krátké postranní řetězce
PE se střední hustotou	MDPE (midle density)	0,925 – 0,940	Středně rozvětvený, krátké postranní řetězce
PE s vysokou hustotou	HDPE (high density)	0,950 – 0,970	Málo rozvětvený, krátké postranní řetězce
PE s velmi vysokou molekulovou hmotností	UHMW-PE (ultra high molecular weight)	0,940	Málo rozvětvený, krátké postranní řetězce

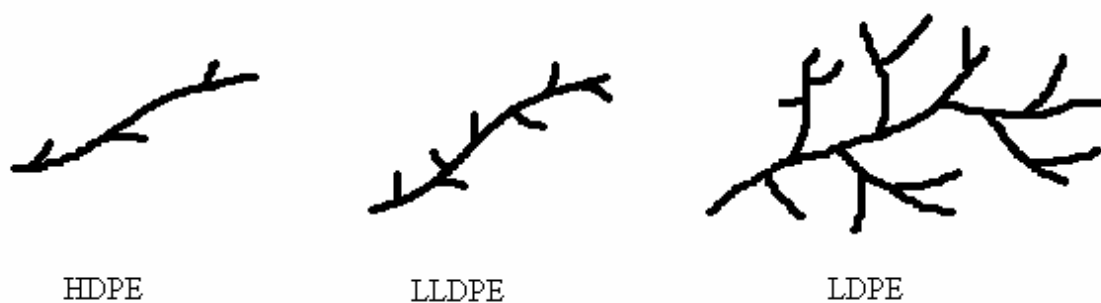
Tab. 1: Typy polyethylenu

2.1. Výroba polyethylenu

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací v trubkovém nebo míchaném reaktoru za vysokého tlaku (150 – 300 MPa) a teploty (200 – 400°C). Takto vyráběný polyethylen má silně rozvětvené řetězce. Počet a druh větví na páteřích makromolekul závisí na množství iniciátoru (O₂, organické peroxidy, azosloučeniny), teplotě, tlaku a době pobytu v reaktoru. Polymer je z reaktoru vytlačován ve formě taveniny. Molekulová hmotnost takto vyrobeného polyethylenu je 30 000 – 300 000 g/mol. Nejběžnější obchodní značky zpracovávané v ČR jsou Bralen (Slovnaft), Lupolen (BASF), Hostalen (Hoechst). [7, 10]

Vysokohustotní polyethylen HDPE je k dostání na trhu od r. 1955. Tomuto předcházela objev koordinčních Zieglerových – Nattových katalyzátorů (TiCl₃ + Et₃Al), které umožnily rychlou polymeraci ethylenu při nízkých tlacích (0,1 – 2 MPa) a teplotě kolem 70°C. Oba chemici Karl Ziegler i Giulio Natta za objev těchto katalyzátorů dostali v r. 1963 Nobelovu cenu za chemii. Ve stejné době byly při výrobě polyethylenu použity i Phillipsovy katalyzátory (Cr nebo jeho oxidy na aluminosilikátovém nosiči). Takto se vyrábí HDPE při tlaku do 7 MPa a teplotě do 300°C. HDPE se vyrábí iontovou suspenzní nebo roztokovou polymerací. Takto získaný polymer má molekulovou hmotnost 50 000 – 300 000 g/mol podle způsobu výroby a teploty při polymeraci. Tímto postupem se vyrábí také LLDPE a MDPE. V ČR se nejčastěji zpracovává HDPE prodávaný pod obchodním názvem Liten (Chemopetrol). [1, 7, 9, 10]

Polyethylen o ultra vysoké molekulové hmotnosti UHMW-PE se vyrábí suspenzní iontovou polymerací při tlaku do 4 MPa a teplotě 60 – 75°C a za použití Zieglerových – Nattových katalyzátorů. Plynný monomer se přivádí do roztoku v reaktoru, kde polymeruje a vypadává ve formě zrn. Molekulové hmotnosti takového polyethylenu jsou $3 \cdot 10^6$ – $6 \cdot 10^6$ g/mol. [10]



Obr. 7: Struktura makromolekul u různých typů polyethylenu

2.2. Vlastnosti a použití polyethylenu

Polyethylen je tuhá látka, v tenkých vrstvách téměř průhledná nebo s mléčným zákalem. Na omak má voskovitý charakter. Propouští UV i Roentgenovo záření. Skoro všechny vlastnosti polyethylenu jsou závislé na teplotě a typu polyethylenu. Teplota tání je pro LDPE 105 – 115°C, pro HDPE 125 – 135°C a pro UHMW-PE je 125 – 135°C. Různé typy polyethylenu se liší také krystalinitou a tím i mechanickými vlastnostmi. LDPE má krystaliniku 50 – 70 %, dobrou chemickou odolnost, modul 200 – 400 MPa, dobré tokové vlastnosti, je málo tuhý a pevný. LDPE se dá používat v intervalu od -70°C do 85°C. Vysokohustotní HDPE má krystalinitu 65 – 95 %, dobré tokové vlastnosti, modul 700 – 1400 MPa, větší pevnost a tvrdost než LDPE, dobrou chemickou odolnost a je použitelný v intervalu -70°C do 95°C. UHMW-PE je podstatně houževnatější za nízkých teplot, má velmi vysokou odolnost proti oděru a chemikáliím, ale nelze jej zpracovávat obvyklými technologiemi. Všechny typy polyethylenu mají dobrou odolnost proti chemikáliím, za normální teploty se nerozpouští v žádném rozpouštědle, odolává vodě a nepropouští vodní páru, má výborné elektroizolační vlastnosti, snadno se zpracovává a je zdravotně nezávadný. Mezi nevýhody polyethylenu patří jeho nízká teplota měknutí a při mechanickém namáhání dochází ke korozi na napětí. Polyethylen také podléhá oxidaci a to jak působením oxidačních činidel tak

také povětrností. Kvůli jeho špatné odolnosti vůči povětrnosti se upravuje antioxydanty. Polyethylen je hořlavý. [4, 8 – 10]

Velkou výhodou polyethylenu je jeho snadné zpracování a nízká cena, proto se polyethylen používá na výrobu předmětů a výrobků denní spotřeby. Nejčastější použití polyethylenu je v obalové technice. Vyrábí se z něj sáčky, obalové a zemědělské fólie, tuby na krémy, láhve, pytle a tašky. Většina uzávěrů na PET láhve je také vyrobena z polyethylenu. V průmyslu se používají také velkoobjemové nádrže z polyethylenu. Vyrábí se z něj také trubky, desky, hračky a potřeby pro domácnost. Polyethylen se používá také na opláštění kabelů. UHMW-PE se používá na výrobu kluzných ploch v ložiskách, jako umělý bruslařský led a na výrobu velmi pevných vláken. [1, 10]

3. Ethylenvinylacetát (EVA) a kopolymer PE/EVA

Ethylenvinylacetát je polymer vyrobený z nepolárního ethylenu ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) a polárního vinylacetátu ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{COCH}_3$). Tento polymer představuje asi 5 % výroby LDPE. Kopolymer PE/EVA vzniká společnou polymerací polyethylenu a ethylenvinylacetátu. Podle obsahu vinylacetátu se mění charakter a vlastnosti produktu. [7, 11, 12]

3.1. Výroba EVA a kopolymeru PE/EVA

Kopolymery ethylenu s vinylacetátem se vyrábí vysokotlakou radikálovou blokovou polymerací při tlaku 140 MPa a teplotě 180 – 250°C. Postup při polymeraci je podobný jako při výrobě LDPE. Kopolymery s obsahem vinylacetátu 40 – 70 % se připravují radikálovou roztokovou polymerací v rozpouštědle (terc. butylalkohol) za tlaku 20 – 40 MPa a teplotě asi 80°C. Takto připravený kopolymer má dlouhé rozvětvení a lze jej síťovat peroxidy za přítomnosti triallylkyanurátu nebo triallylfosfátu. Ethylenvinylacetát je prodáván pod obchodním označením Alathon a Elvax (DuPont), Escorene (Exxon), Alkathene (ICI), Levaprene (Bayer), Montothene G (Monsanto). [11, 12]

3.2. Vlastnosti a použití EVA a kopolymeru PE/EVA

Vlastnosti polymeru EVA i kopolymeru PE/EVA závisejí na obsahu vinylacetátové složky. Se stoupajícím obsahem vinylacetátu stoupá jeho průtažnost, houževnatost a odolnost proti tvorbě trhlin. Pevnost v tahu je maximální při obsahu vinylacetátu 20 – 30 %. Tvrdost a tvarová stálost za tepla naproti tomu se stoupajícím obsahem vinylacetátu klesají. Polymer ethylenvinylacetát lze hodně plnit. Kopolymery jsou průsvitné až průhledné, mají vysokou pevnost, rozpouštějí se v ketonech a

v aromatických i chlorovaných uhlovodících. Kopolymer PE/EVA je odolný proti stárnutí na povětrnosti při obsahu vinylacetátové složky 10 až 20 %. [10, 12]

Polymer EVA se využívá v obalové technice na výrobu fólií a smrštitelných zdravotně nezávadných filmů. Ethylenvinylacetátové polymery se dají lehčit a vyrábějí se z nich karimatky. Polymery ethylenu s vinylacetátem se používají také jako modifikátory polyethylenu a polyvinylchloridu pro zvýšení houževnatosti a odolnosti proti stárnutí na povětrnosti (v množství 10 – 20 %).

Kopolymery s obsahem vinylacetátu pod 7 % se používají v potravinářství na výrobu fólií. Fólie z kopolymeru PE/EVA se dají velice dobře svařovat při 105 – 135°C. Pokud bude obsah vinylacetátu kolem 20 % bude se ethylenvinylacetát blížit svými vlastnostmi měkčenému PVC. Tento kopolymer se poté využívá k výrobě fólií a podlahovin. Kopolymery s obsahem vinylacetátu 20 – 40 % se používají pro nanášení na papír, jako snímací povlaky proti korozi a jako disperze pro nátěrové hmoty. Významné použití mají pro výrobu tavných lepidel pro nábytkářství a polygrafický průmysl. Produkty s obsahem vinylacetátu 40 – 70 % se používají jako oxidačně sířovatelné kaučuky s nadprůměrnou tepelnou odolností. Používají se pro oplášťování kabelů, topných vedení a těsnění a ve stavebnictví jako fólie a profily vystavené povětrnosti. [10 – 12]

4. Nanokompozity

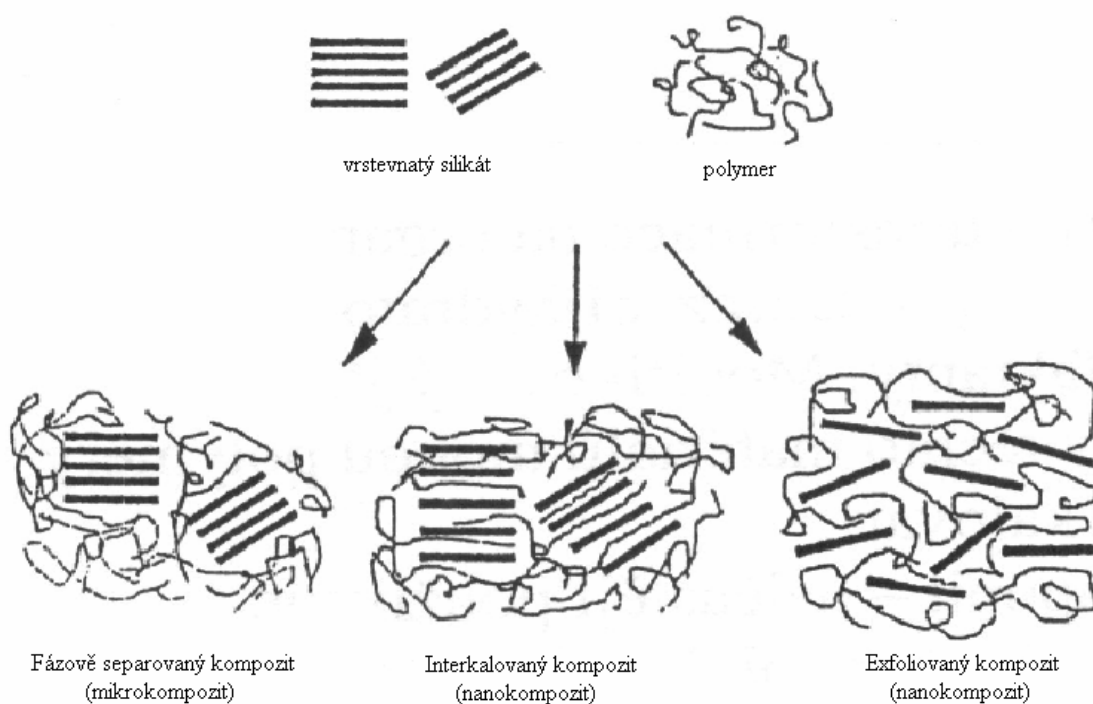
V dnešní době jsou plasty jedním z nejpoužívanějších materiálů a setkáváme se s nimi téměř všude. Neustále se vyvíjejí nové technologie výroby a zpracování plastů. Pokud je srovnáme s kovovými nebo keramickými materiály mají plasty řadu výhod. Jsou levné, snadno se zpracovávají, mají dobré chemické a mechanické vlastnosti, a proto také nachází stále větší uplatnění v průmyslu. Velkou výhodou plastů je to, že se dají plnit. Plněním se nahrazuje část polymeru plnivem a tím se snižuje cena výrobku. Plniva mají také vyztužující účinky na plasty nebo zvyšují jeho chemickou nebo mechanickou odolnost. V posledních letech se začalo využívat nanoplňiv, které poskytují stejné nebo lepší vlastnosti než běžná plniva a přitom není potřeba přidávat takové koncentrace nanoplňiv.

Nanokompozity jsou kompozitní materiály, u nichž bylo jako plnivo použito materiálu s alespoň jedním rozměrem v nanometrech. Pokud jsou v nanometrech všechny tři rozměry, jedná se o izodimenzionální částice. Pokud jsou dva rozměry v nanometrech a třetí je delší, nazýváme takové struktury nanotrubičky (např. uhlíkové nanotrubičky). Pokud je jen jeden rozměr v nanometrech, potom jde o částice ve formě destiček nebo listů. Tyto materiály jsou v současné době nejrozšířenější.

4.1. Příprava nanokompozitů

Smíchání polymeru s upraveným montmorillonitem je důležitý krok při přípravě nanokompozitů. Na počátku rozvoje výroby polymerních nanokompozitů byla nanoplňiva do polymeru vmíchávána během polymerace (in situ). Proto tyto technologie byly používány pouze výrobci polymerů a nikoli zpracovateli. Později byly vyvinuty technologie rozptýlení nanoplňiv v polymerní matici během zpracovatelského procesu. Jedná se především o míchání v jednošnekových nebo dvoušnekových vtačovacíh strojích. Některé technologie kombinují oba tyto způsoby.

Podle stupně rozvolnění struktury montmorillonitu mohou vzniknout tři typy kompozitních materiálů. Fázově separované (konvenční) kompozity, interkalované kompozity a rozvrstvené (exfoliované, delaminované) kompozity. [4, 5]



Obr. 8: Typy kompozitů na bázi polymer/vrstevnatý silikát

Fázově separované kompozity mají v polymerní matrici rozptýleny částice montmorillonitu se zachovanou vrstevnatou strukturou o velikosti mikrometrů. V případě interkalovaných kompozitů pronikají molekuly polymeru mezi vrstvy montmorillonitu, který zvětší svůj objem, ale stále zůstává pohromadě. V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy montmorillonitu zcela odděleny a rozptýleny v polymerní matrici. Příprava nanokompozitů vmícháváním montmorillonitu do polymerní matrice se dá provádět několika způsoby:

1) Exfoliace – adsorpce. Montmorillonit je dispergován v rozpouštědle, ve kterém je rozpustný také polymer. Polymer je adsorbován na delaminované destičky montmorillonitu. Při odstranění

rozpouštědla se buď zachová delaminovaná (exfoliovaná) struktura nebo se vytvoří uspořádaná mnohovrstvá (interkalované) struktura. Rozpouštědlo se odstraňuje odpařením nebo srážením. Vlhký nebo pomalu, na vzduchu sušený vzorek má delaminovanou strukturu. Pokud je vzorek intenzivně sušen ve vakuu bude mít interkalovanou strukturu. Využívá se pro přípravu ve vodě rozpustných polymerů, ale také pro emulzní polymerace ve vodě nerozpustných polymerů (PMMA, PS). Metoda byla použita i pro HDPE rozpuštěný ve směsi xylenu/nitrobenzen. [5, 13]

2) „In situ“ interkalační polymerace. Neupravené nebo organicky upravené nanoplnivo je nabitáno kapalným monomerem nebo roztokem monomeru. Polymer vzniká mezi destičkami montmorillonitu. Polymeraci můžeme iniciovat teplem, zářením, difúzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny před botnáním monomerem. [13]

3) Interkalace v tavenině. Nanoplnivo je mícháno s taveninou polymeru. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní maticí vnikne polymer do mezivrstvy nanoplniva a vytvoří interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Parametry systému ovlivňují schopnost interkalace a také její kinetiku. Rychleji bude probíhat pro polymer o menší molární hmotnosti a při vyšší teplotě. Také mícháním se zkracuje doba interkalace. Používá se pro výrobu PS, EVA, PA. Velmi nepolární polymery je třeba modifikovat (např. PP-MA, PE-EVA). [13]

4) „In situ“ příprava silikátů. Ve vodném roztoku jsou obsaženy stavební části silikátového nanoplniva a polymer. Technika je založena na samoorganizujících silách. Polymer způsobuje nukleaci a růst anorganických krystalů a zůstává uzavřen mezi rostoucími vrstvami silikátu. [13]

Způsob smíchání montmorillonitu s polymerem patří mezi nejdůležitější kroky a proto musíme zvolit vhodný způsob smíchání (kompoundace). Při míchání musí dojít k co nejlepší dispergaci exfoliovaných částic montmorillonitu v polymeru, ale musí se dbát na to, aby nedocházelo k přílišné degradaci polymeru a modifikovaného montmorillonitu. [4, 16]

Kompoundace montmorillonitu s nepolárním polymerem je obtížná pro jejich rozdílný hydrofilní charakter, proto se většinou obě suroviny upravují. [4, 16]

Pokud chceme dosáhnout vyššího stupně exfoliace v průběhu kompoundace, musíme tomu přizpůsobit postup míchání jednotlivých složek a výběr kompoundačního zařízení. Ve většině případů se používá jednošnekových nebo dvoušnekových vlačovacích strojů. Aby došlo k rozpadu částic montmorillonitu musíme dodat dostatek energie k překonání vazebných sil sítě montmorillonitu. Vyššího stupně exfoliace se dosáhne také zvýšením otáček šneku, popřípadě použitím dvoušnekového vlačovacího stroje na místo jednošnekového. [4, 16]

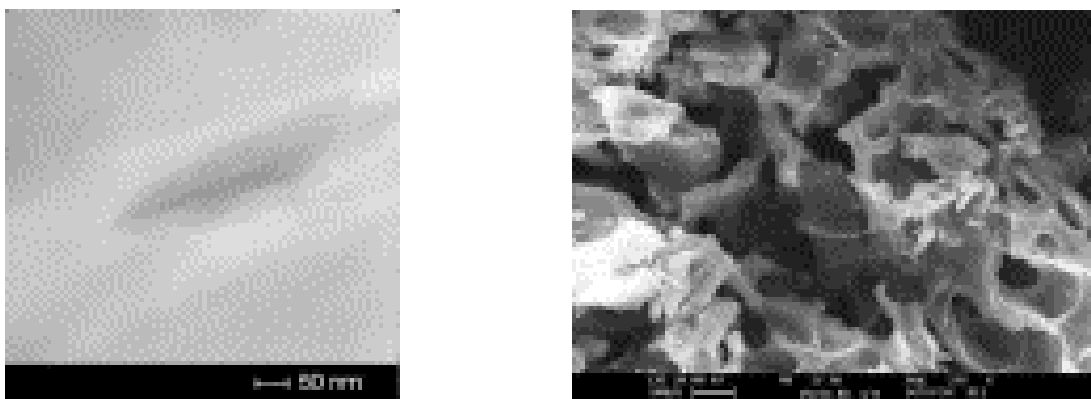
4.2. PE/EVA nanokompozity

Nanokompozity z kopolymeru PE/EVA nejsou prozatím příliš rozšířené a jejich vlastnosti se stále zkoumají. Rozsah výzkumu těchto kompozitních materiálů není příliš velký. Nejvíce se zkoumají morfologické a tepelné vlastnosti připravených nanokompozitů. V následujícím textu jsou uvedeny některé vlastnosti nanokompozitu PE/EVA a důvod jejich zkoumání a použití.

Vlastnosti nanokompozitu PE/EVA jsou ovlivněny jak koncentrací vinylacetátové složky, tak také množstvím přidaného nanoplňiva. Čím větší je koncentrace vinylacetátové složky, tím více roste adheze

k montmorillonitu a nanokompozity se snadněji připravují. To prokázali Xiucuo a Chang-Sik, kteří zkoumali vlastnosti nanokompozitu s 18 hm% vinylacetátu a 3 hm% montmorillonitu. Přidáním většího množství nanoplňiva roste modul a pevnost v tahu. Chaudhary, Prasad, Gupta a Bhattacharya zjistili, že nejlepších vlastností dosahuje nanokompozit s obsahem vinylacetátové složky 18 hm% a obsahem montmorillonitu 5 hm%. U tohoto nanokompozitu byl zjištěn výrazný nárůst tuhosti bez snížení tažnosti. Při koncentraci vinylacetátu 28 hm% začíná mít nanokompozit kaučukovité vlastnosti a nebylo pozorováno zlepšení mechanických vlastností. [16, 17, 19 – 21]

Kopolymer PE/EVA je hořlavý a při hoření vykazuje typické znaky čistého polymeru. Během hoření taje a na povrchu vře. Pozorujeme u něj také rychlou ztrátu objemu v důsledku tepelné degradace polymeru. Nanokompozit připravený z kopolymeru PE/EVA s 10 hm% obsahem vinylacetátové složky a 5 hm% nanoplňiva montmorillonitu vykazuje při hoření naprosto jiné vlastnosti. Nanokompozit neteče a je od počátku hoření připálený. Na povrchu nanokompozitu se vytvoří vrstva silikátu, která tvoří tepelnou bariéru. Zanetti a Costa zjistili, že u PE/EVA nanokompozitu s 19 hm% vinylacetátu a 5 hm% montmorillonitu došlo k výraznému snížení rychlosti spalování a tepelné degradace. Yong se svými spolupracovníky prokázali také, že pokud je montmorillonit málo dispergovaný v polymeru, tak se jeho vlastnosti při spalování blíží spíše čistému polymeru. [15, 22, 23]



Obr. 9: Struktura nanokompozitu PE/EVA před a po spalování [15]

Kopolymer PE/EVA je průsvitný až průhledný plast, který propouští UV záření. La Mantia, Lo Verso a Tzankova prokázali, že mikrokompozity výrazně snižují propustnost světla a zhoršují se optické vlastnosti. Při použití organofilizovaného montmorillonitu místo běžných plniv nedochází ke zhoršení optických vlastností a propustnost UV záření se nemění. Toto platí pro koncentrace montmorillonitu do 10 hm%. [17]

Obsah vinylacetátové složky má vliv také na nasákavost a propustnost pro vodu. Se zvětšujícím se množstvím vinylacetátové složky roste nasákavost a propustnost pro vodu, což se vysvětluje interakcemi mezi ionty ve vodě a polárními skupinami vinylacetátu. Marais, Nguyen, Langevin a Métayer zjistili, že nanokompozity s obsahem vinylacetátu do 4,5 hm% mají nízký difúzní koeficient pro vodu a nanokompozity s více jak 33 hm% vinylacetátu mají vysoký difúzní koeficient pro vodu. Propustnost pro plyny s rostoucím množstvím vinylacetátu roste až do 70 hm%, kdy prudce klesne. Propustnost pro plyny se snižuje také přidávkem montmorillonitu jako nanoplňiva. [18]

Nanokompozity připravené z kopolymeru PE/EVA a organofilizovaného montmorillonitu jsou průsvitné až průhledné plasty s velkou pevností a tažností. Jejich vlastnosti se odvíjejí od obsahu vinylacetátové složky a obsahu montmorillonitu. Nejvíce se používají na výrobu fólií pro potravinářství. Takové fólie se dají velmi dobře svařovat a mají dobré mechanické vlastnosti, především pevnost, houževnatost, modul a tažnost. Plněním montmorillonitem dosáhneme také snížení propustnosti pro plyny. Dalším použitím PE/EVA nanokompozitů je výroba teplem smrštitelných filmů a dalších obalových materiálů. Z výsledků rešerše vyplynulo, že nanokompozity s PE/EVA maticí nejsou zatím prozkoumány skutečně do hloubky a lze očekávat, že tento typ nanokompozitů bude dále studován.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem se zabýval sledováním momentálního stavu zkoumání přípravy, vlastností a využití nanokompozitů připravených z kopolymeru PE/EVA s modifikovaným montmorillonitem jako nanoplňivem. Nanokompozity PE/EVA mají velmi dobré mechanické vlastnosti, jsou transparentní a zdravotně nezávadné. I přes tyto dobré spotřebitelské vlastnosti jsou však málo využívány a ani jejich výzkumem se mnoho firem a laboratoří nezabývá, jak vyplynulo ze studia publikací na dané téma.

Nejčastějším důvodem studia nanokompozitů PE/EVA je možnost jejich použití ve výrobě obalových materiálů a fólií s nízkou propustností pro plyny pro obaly v potravinářství. Obaly a fólie z těchto nanokompozitů mají velmi dobrou pevnost a tažnost, velmi dobré optické vlastnosti a dají se také velmi dobře svařovat. Studie těchto problémů prokázaly, že přidavkem montmorillonitu jako nanoplňiva se zlepší mechanické vlastnosti výrobku bez ztráty dobrých optických vlastností a při mnohem nižším plnění než u běžných plniv. PE/EVA nanokompozity mají také dobrou odolnost proti stárnutí na povětrnosti.

V budoucích letech by mohly výrobky z PE/EVA nanokompozitů doplnit nebo úplně nahradit řadu obalových materiálů, především z polyolefinů, protože mají lepší mechanické vlastnosti a především jsou stálejší na povětrnosti. Díky této vlastnosti by mohly být fólie z PE/EVA nanokompozitů používány i v zemědělství a ve stavebnictví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RAAB, M.: Materiály a člověk, Encyklopedický dům, Praha 1999
- [2] PRNKA, T.: Výzkum nanotechnologií a nanomateriálů v Evropě a USA, 2001
- [3] Kolektiv autorů: Systematická mineralogie, 2002
<http://www.museum.mineral.cz/minerality/ucebnice>
- [4] ŠKRABALOVÁ, L.: Nanokompozitní materiály polyolefin – jíl (diplomová práce), UTB Zlín, 2003
- [5] STRAKOVÁ, S.: Nanokompozity a ich mechanické vlastnosti (bakalářská práce), UTB Zlín, 2004
- [6] DUCHEK, P.: Nanostruktury na bázi vícevrstevných minerálů, Brno 2002
- [7] KUČERA, M.: Vznik makromolekul I., VUTIUM, Brno 2003
- [8] VALÉR, A. a kolektiv: Plastické látky v praxi, Slovenské vydavateľství technické literatury, Bratislava 1962
- [9] KOVAČIČ, L., BÍNA, J.: Plasty, ALFA, Bratislava 1974
- [10] STOKLASA, K.: Makromolekulární chemie II. (skripta)
- [11] ŠTĚPEK, J. a kolektiv: Polymery v obalové technice, SNTL, Praha 1981
- [12] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles, Praha 2000
- [13] FORTELNÝ I., SÝKORA A., HORÁK P.: Aplikovaná makromolekulární chemie (přednášky)
- [14] MĚŘÍNSKÁ, D.: Plasty a Kaučuk, 3 – 4, 15 – 19, 2005
- [15] ZANETTI M., COSTA L.: Polymer, 13 (45), 4367 – 4373, 2004
- [16] CHAUDHARY D. S., PRASAD R., GUPTA R. K., BHATTACHARYA S. N.: Polymer Engineering and Science, 7 (45), 889 – 898, 2005
- [17] LA MANTIA F. P., LO VERSO S., TZANKOVA D. N.: Macromolecular Materials and Engineering, 287 (12), 909 – 914, 2002

- [18] MARAIS S., NGUYEN T. Q., LANGEVIN D., MÉTAYRE M.: Macromolecular Symposium, 175, 329 – 347, 2001
- [19] CHAUDHARY D. S., PRASAD R., GUPTA R. K., BHATTACHARYA S. N.: Thermochemica Acta, 433, 187–195, 2005
- [20] XIUCUO L., CHANG-SIK H.: Journal of Applied Polymer Science, 87, 1901–1909, 2003
- [21] GUPTA R. K., PASANOVIC-ZUJO V., BHATTACHARYA S. N.: Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 128, 116–125, 2005
- [22] YONG T., YUAN H., SHAOFENG W., ZHOU G., ZUYOU C., WEICHENG F.: Polymer Degradation and Stability, 78, 555–559, 2002
- [23] TSU-HWANG CH., WENJENG G., KUO-CHUNG CH., SHIH-WEI CH., HSIN-TA W., YNH-YUE Y.: Journal of Polymer Research, 11, 169–174, 2004

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1: Tetraedrická síť [4].....	11
Obr. 2: Vrstva typu 1:1 [4].....	12
Obr. 3: Vrstva typu 2:1 [5].....	12
Obr. 4: Struktura montmorillonitu	16
Obr. 5: Schéma ion - výměnné reakce	17
Obr. 6: Schéma ion - dipólové reakce.....	18
Obr. 7: Struktura makromolekul u různých typů polyethylenu.....	21
Obr. 8: Typy kompozitů na bázi polymer/vrstevnatý silikát	26
Obr. 9: Struktura nanokompozitu PE/EVA před a po spalování [16]	29
Tab. 1: Typy polyethylenu	19