

Interakce molekulární látky a polymeru v nanokompozitních materiálech

Radka Dráňová

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: **Radka DRÁŇOVÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Interakce molekulární látky a polymeru
v nanokompozitních materiálech**

Zásady pro vypracování:

- 1. Literární rešerše dosavadního stavu poznání se zaměřením na systémy termoplast – interkalované minerální plnivo a úlohu molekulárních složek těchto materiálů.**
 - definice nanokompozitu
 - materiály a příprava
 - molekulární látky vnášené do systému s plnivem
 - funkční interkalační činidla
- 2. Na základě této rešerše se pokuste nastínit směry budoucího vývoje v dané oblasti.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího BP

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů


Datum zadání bakalářské práce:

30. listopadu 2005

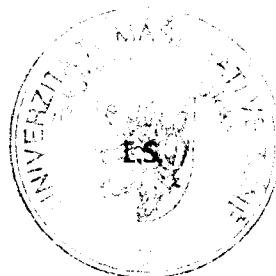
Termín odevzdání bakalářské práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Předložená rešerše pokrývá současný stav výzkumu, přípravy a vlastností nanokompozitů. Pozornost je soustředěna na roli molekulárních látek v nanokompozitních materiálech, obzvláště nanokompozitech termoplast/vrstevnatý silikát. Je popsána problematika interkalace, exfoliace, vzniku nanokompozitů a úloha molekulárních látek, jako je voda, stabilizátory, kompatibilizátory, činidla modifikující fázové rozhraní a další. Byly sledovány efekty těchto látek na mechanické vlastnosti, tepelnou, oxidační i UV stabilitu materiálů, bariérové i vzhledové vlastnosti. Závěr nastiňuje směry budoucího vývoje v této oblasti.

Klíčová slova:

Nanokompozity, vrstevnaté silikáty, kompatibilizéry, činidla modifikující fázové rozhraní

ABSTRACT

This work gives a survey of contemporary research, preparation methods and properties of nanocomposites. Attention was also aimed to function of molecular chemicals in nanocomposite material, especially in nanocomposite thermoplastic/layered silicite. Intercalation, exfoliation, formation of nanocomposites and the role of molecular chemicals, such a water, stabilizers, compatibilizers, coupling agents and others are discussed more in detail in respect to the influence of these chemicals on mechanical properties, heat, oxidation and UV stability of material, barrier and superficial qualities. Conclusions summarise the present state and describe prospective applications of nanocomposites.

Keywords:

Nanocomposite, Layered silicates, Compatibilizers, Coupling agents

Prohlašuji, že tuto bakalářskou práci jsem psala samostatně s použitím uvedené literatury.

Ve Zlíně dne 2. června 2006

Podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. et Ing. Ivu Kuřitkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této rešerše, za jeho rady i trpělivost při konzultacích.

Motto

„Kdy přestaneme chválit ocelové svaly a začneme říkat kompozitové?“

podtitulek článku Superplasty, VTM, 6/2005

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 NANOKOMPOZITY	12
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	12
1.2 KLASIFIKACE KOMPOZITŮ	14
1.2.1 Rozdělení kompozitů	14
1.2.2 Typy matic:	14
1.2.2.1 Kompozity s termoplastickou maticí	14
1.2.3 Rozdělení plniv	16
1.3 STRUKTURA NANOKOMPOZITNÍ VRSTVY	16
1.3.1 Nanokrystalický kompozit	16
1.3.2 Nanovrstevná struktura	17
2 NANOKOMPOZITNÍ SYSTÉMY POLYMER/VRSTEVNATÝ SILIKÁT	18
2.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI VRSTEVNATÝCH SILIKÁTŮ	18
2.1.1 Základní minerály	18
2.1.1.1 Montmorillonit	20
2.1.2 Organicky modifikované vrstevnaté silikáty	21
2.2 TYPY NANOKOMPOZITŮ	23
2.2.1 Typy matic pro přípravu vrstevnatých silikátů	24
2.2.2 Techniky užívané k charakterizaci nanokompozitů	25
2.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	25
2.3.1 Exfoliace – adsorpce	26
2.3.2 In-situ interkalační polymerace	27
2.3.3 In-situ příprava silikátů:	27
2.3.4 Interkalace v tavenině	29
2.4 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	32
2.4.1 Mechanické vlastnosti	32
2.4.1.1 Dynamická mechanická analýza	32
2.4.1.2 Napěťové vlastnosti	34
2.4.1.3 Ohybové vlastnosti	37
2.4.2 Heat distortion temperature	37
2.4.3 Tepelná stabilita	38
2.4.4 Hořlavost	39
2.4.5 Propustnost plynů	40
2.4.6 Iontová vodivost	41
2.4.7 Optická průsvitnost	41
2.4.8 Biodegradabilita	42
2.4.9 Další vlastnosti	42
2.4.10 Krystalizační chování	43

3	MOLEKULÁRNÍ LÁTKY V NANOKOMPOZITECH.....	44
3.1	VODA A OSTATNÍ POLÁRNÍ LÁTKY	44
3.1.1	Fyzikální působení	44
3.1.2	Chemické působení	45
3.2	ALIFATICKÉ AMINY	47
3.3	ADITIVA	48
3.3.1	Stabilizátory	48
3.3.2	Antioxidanty.....	48
3.3.3	Fotostabilizátory.....	49
3.3.4	UV absorbéry	49
3.3.5	Retardéry hoření.....	50
3.3.6	Antistatika	50
3.3.7	Maziva.....	51
3.4	KOMPATIBILIZÉRY	51
3.5	ČINIDLA UPRAVUJÍCÍ MEZIFÁZOVÉ ROZHRANÍ.....	53
	ZÁVĚR.....	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	67
	SEZNAM TABULEK.....	69

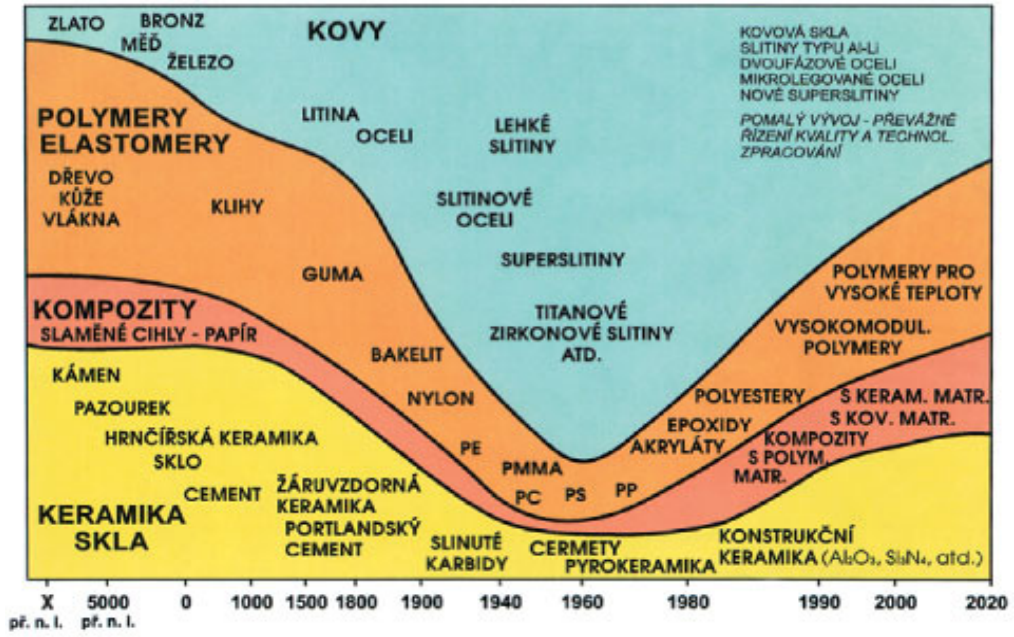
ÚVOD

Je tomu už skoro půl století, kdy fyzik a laureát Nobelovy ceny Richard Feynman předpověděl ve své přednášce na výročním zasedání American Physical Society v California Institute of Technology možnost vytváření materiálů na úrovni atomů, molekul a nanostruktur. K tomu bylo nutno sestrojít přístroje jako rastrovací tunelový mikroskop, mikroskop využívající atomových sil, optický rastrovací sondový mikroskop blízkého pole apod., což se stalo skutečností v 80. letech 20. století. [1]

Před 15 lety se vědci začali zaměřovat na nanotechnologie a nanomateriály. V mnoha zemích byly vyhlášeny výzkumné programy na toto téma. Za všechny je nutno zmínit alespoň 5. a 6. Rámcový program výzkumu a vývoje EU, program COST nebo programy European Scientific Foundation. [1]

Úroveň výzkumu nanomateriálů lze v současnosti přirovnat k situaci v elektronice, výpočetní technice a telekomunikacím v polovině minulého století. Teprve se snažíme porozumět zákonitostem, které řídí fyzikální, chemické, biologické a jiné procesy v nanorozměrech. Vlastnosti hmoty v nanoměřítku nejsou totiž vždy předvídatelné na základě zkoumání ve větších rozměrech, což je způsobeno modifikací jejich vlastností se zmenšujícím se rozměrem. [2]

Výzkum nanomateriálů je obrovskou výzvou. Bylo prokázáno, že rozměrová oblast 1 - 100 nm obsahuje klíč k řešení mnoha problémů nejrůznějších vědních oborů i každodenního života. Proto se výzkumem těchto materiálů zabývá řada evropských i mimoevropských států (Rusko, Čína, Německo, USA), ale i nadnárodních koncernů (IBM, Hitachi, Bayer a další). Vědečtí a výzkumně-vývojový pracovníci v ČR, zejména AV ČR a některých vysokých škol se zabývají touto perspektivní oblastí přibližně od roku 1993, kdy byly v tomto oboru Grantovou agenturou ČR uděleny první granty. [3]



Obr. 1 Historický vývoj relativního významu různých druhů materiálů, [4]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 NANOKOMPOZITY

Nanokompozity jsou nové materiály, které v současné době podléhají intenzivnímu výzkumu, a slibují rozsáhlé aplikace.

1.1 Základní pojmy

Nanotechnologie [4]:

- výrobní technologie a měřicí techniky, při kterých je možno dosáhnout přesností nanometrů
- studium a použití materiálů, zařízení a systémů o rozměrech řádově v nanometrech
- termín pro vytváření a využití funkčních struktur s minimálně jedním charakteristickým rozměrem měřeným v nanometrech
- obor výzkumu a vývoje na řízení struktury materiálů v nanorozměrech (0,1-100 nm alespoň v jednom rozměru)
- skupina rozvíjejících se technologií (technologie v pevném stavu, biotechnologie, chemické technologie aj.), které konvergují k nanorozměrům. V současné době se stává nanotechnologie ze čtyř hlavních oblastí: nanoelektroniky, nanomateriálů, molekulární nanotechnologie a mikroskopů pracujících s rozlišitelností v nanometrech
- v podstatě jde o nauku o materiálech o rozměrech nanometrů

Nanomateriály:

Nanomateriály se vyznačují následujícími společnými vlastnostmi [4]:

- stavebními jednotkami jsou nanočástice s definovanými rozměry, tzn. 1-100 nm přinejmenším ve dvou rozměrech, tvarem, atomovou strukturou, krystalinitou, mezifázovým rozhraním, homogenním/heterogenním složením a chemickým složením.
- tyto stavební jednotky jsou uspořádány v makroskopických multiklastrových materiálech s velmi různorodým topologickým pořádkem. Chemicky identické částice mohou být těsně uspořádány a kompaktovány za vzniku hranic zrn. Částice

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

- stavební jednotky a jejich topologie mohou sloužit pro vytváření rozměrnějších materiálů vhodných pro technické aplikace

Kompozit

- složený materiál vzniklý umělým propojením jednodušších materiálů. Kompozitní materiály se tedy skládají z více komponent. [5] Základní nosnou komponentou je pojivo, které kompozit spojuje – je nejčastěji tvořeno syntetickou pryskyřicí na bázi polyesteru, epoxidu, uhlíkových a kevlarových vláken. Jednotlivým složkám kompozitu se říká fáze. Jsou to matrice a výztuže. Materiál se skládá z výztuže v podobě vláken a matrice jako jejich pojiva. [6]

Matrice

- je pojivo, které drží výztuž v požadovaném tvaru. Jeho dalšími úkoly je chránit výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a přenos vnějších napětí. [6]

Polymerní kompozity

- systémy s polymerní matricí obsahující nepolymerní složku. To umožňuje dosáhnout zlepšení některých vlastností, jako modulu pružnosti, tepelné odolnosti, nehořlavosti, než je tomu u homopolymerů, kopolymerů nebo polymerních směsí. [7]

1.2 Klasifikace kompozitů

1.2.1 Rozdělení kompozitů

Pro vlastnosti a následné aplikace nanokompozitů je určující jejich geometrie, podle níž jsou rozdělovány [8]:

- izometrické (CaCO_3 , skleněné kuličky)
- vrstevnaté – poměr průměru k výšce > 10 (slída, mastek)
- vláknité - poměr délky vlákna k průměru je vysoký (skleněná, uhlíková, celulózová vlákna)

1.2.2 Typy matic:

- termoplastická – viz. níže
- sesít'ovaná – matrice jsou reaktoplasty

1.2.2.1 Kompozity s termoplastickou maticí

Kompozity s termoplastickou maticí patří mezi polymerní kompozity, obsahující nepolymerní složku, čili plnivo.

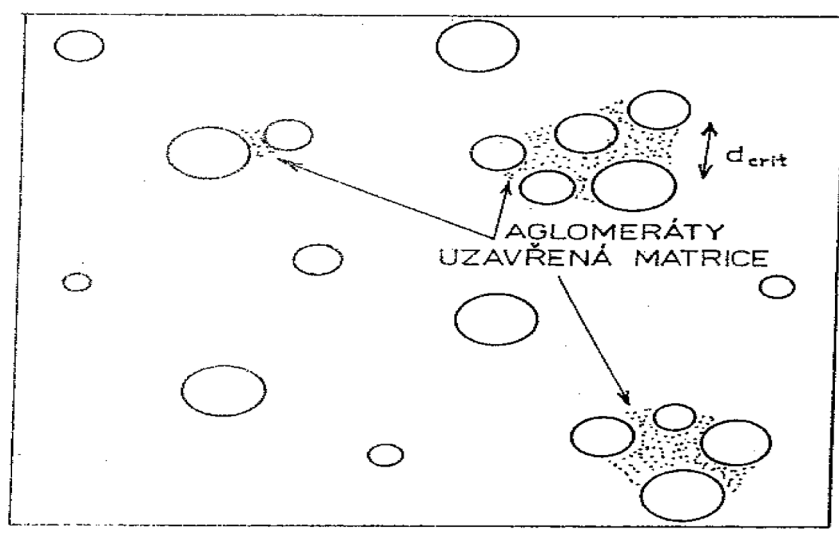
Povrchy plniv jsou bazické (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) nebo kyselé (SiO_2 , alumosilikáty), přičemž obě varianty mohou existovat vedle sebe. Pro dobré mechanické vlastnosti nesmí obsahovat koncentrátoři napětí čili částice nebo agregáty větší než $10 \mu\text{m}$. [8] K míchání plniva do polymerní matrice v tavenině je nutná dobrá dispergace plniva. Malé základní částice plniva, např. saze, se nazývají agregáty a jsou kompaktní a stabilní. Aglomeráty představují shluk agregátů a lze je tím obtížněji rozrušit, čím menší jsou agregáty. [8]

Type	Crystals	Aggregates	Agglomerates
I	a		
	b		
	c		
II	a		
	b		
	c		
III			

Obr. 2 Typy agregátů a aglomerátů [8]

Nedostatečné míchání nebo velká koheze vede k přetrvávání aglomerátů a způsobuje uzavření matrice v aglomerátu, zaplnění materiálu aglomeráty a nemožnost toku.

Při míchání neizometrických, tzn. vrstevnatých a vláknitých, plniv je kromě homogenity důležitá i jejich orientace vláken, které mohou být při intenzivním míchání polámaný, dojde k poklesu aspektního poměru, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti. [8]



Obr. 3 Polymerní matrice v aglomerátech [8]

1.2.3 Rozdělení plniv

Závislost výsledných vlastností nanokompozitů na jejich geometrii platí i pro nanoplňiva. Ta mají alespoň jeden rozměr řádově v 10^{-9} m a v souvislosti s jejich tvarem jsou kategorizovány [8]:

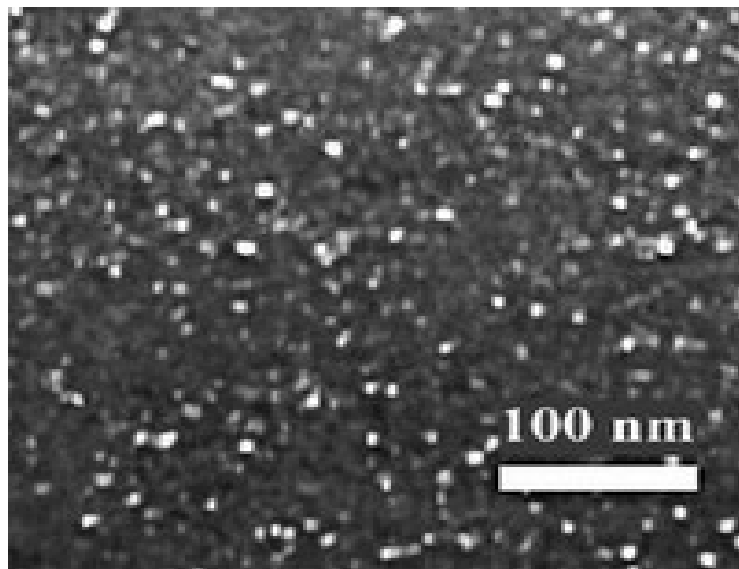
- izometrické nanočástice
- jehličkové – nanotrubičky /nanotubes/
- destičkové – vrstevnaté
- whiskery

Pro dobré mechanické vlastnosti nesmí obsahovat koncentrátoři napětí čili částice nebo agregáty větší než 10 μm .

1.3 Struktura nanokompozitní vrstvy

1.3.1 Nanokrystalický kompozit

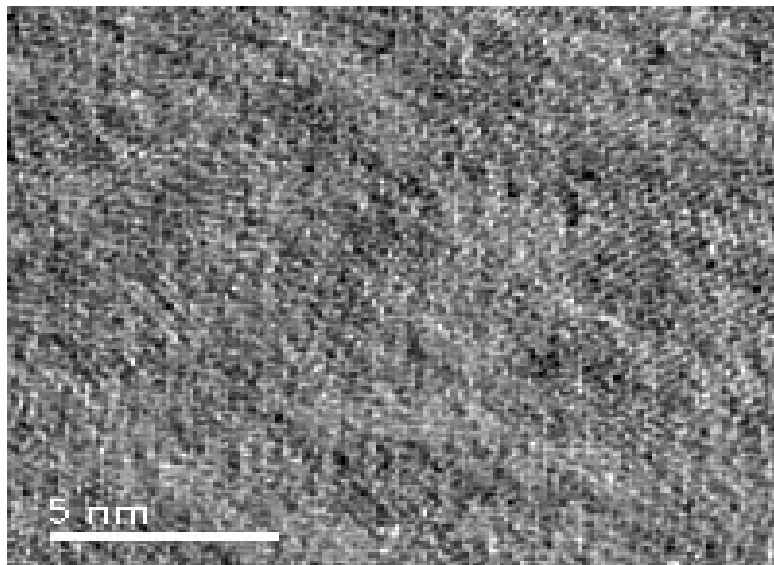
Nanokrystalický kompozit je systém tvořený malými monokrystalami v rozsahu pod 10 nm, které jsou zakotvené ve vhodné amorfni matrici s tenkými mezikrystalickými hranicemi pod 1 nm. Jedná se o termodynamicky stabilní materiály a to i z hlediska zrnitosti. Nedochozí tedy k růstu zrnitosti ani za vyšších teplot. Hranice zrn slouží jako efektivní bariéra proti šíření poruch, čímž je dána vysoká tvrdost těchto materiálů. [9]



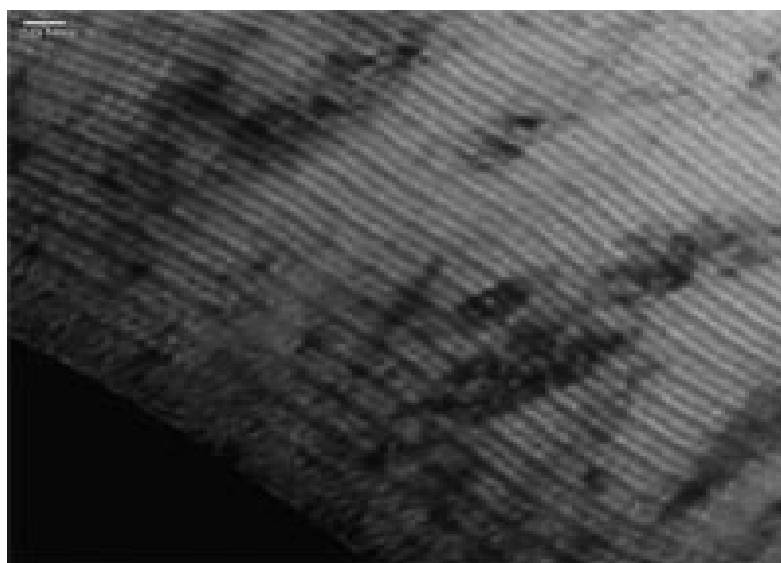
Obr. 4 Struktura nanokrystalického kompozitu [9]

1.3.2 Nanovrstevná struktura

Nanovrstevná struktura - nanovrstvy nebo supermřížky jsou tvořeny soustavou střídajících se velmi tenkých vrstev s různými vlastnostmi. Přitom tloušťka jednotlivých vrstviček je rozhodující pro výslednou vlastnost vrstvy a její optimum se pohybuje v rozsahu 3 až 10 nm podle prvkového složení vrstvy. Výsledkem jsou vrstvy s velmi vysokou tvrdostí a odolností vůči šíření mikrotrhlin. [9]



Obr. 5 Nanovrstevná struktura [9]



Obr. 6 TEM nanovrstva [9]

2 NANOKOMPOZITNÍ SYSTÉMY POLYMER/VRSTEVNATÝ SILIKÁT

Nanokompozity termoplast/vrstevnatý silikát na sebe v posledních letech upoutaly značnou pozornost sféry výzkumné i průmyslové, a to zejména pro své unikátní vlastnosti, které se jeví v mnoha aspektech jeví jako lepší při srovnání s kompozity tradičními.

2.1 Struktura a vlastnosti vrstevnatých silikátů

Vrstevnaté silikáty jsou krystalické struktury složené z vrstev, které tvoří čtyřstěnné křemíkové atomy stavěné do osmistěnných vrstev hliníkového nebo hořečnatého hydroxidu. Tloušťka vrstvy je okolo 1 nm, postranní rozměr se může pohybovat od 30 nm do několika mikronů, nebo ještě větší v závislosti na daném silikátu. Skládání vrstev vede ke vzniku pravidelných van der Walsových mezer mezi vrstvami, které se nazývají mezivrstvy nebo galerie. [10]

2.1.1 Základní minerály

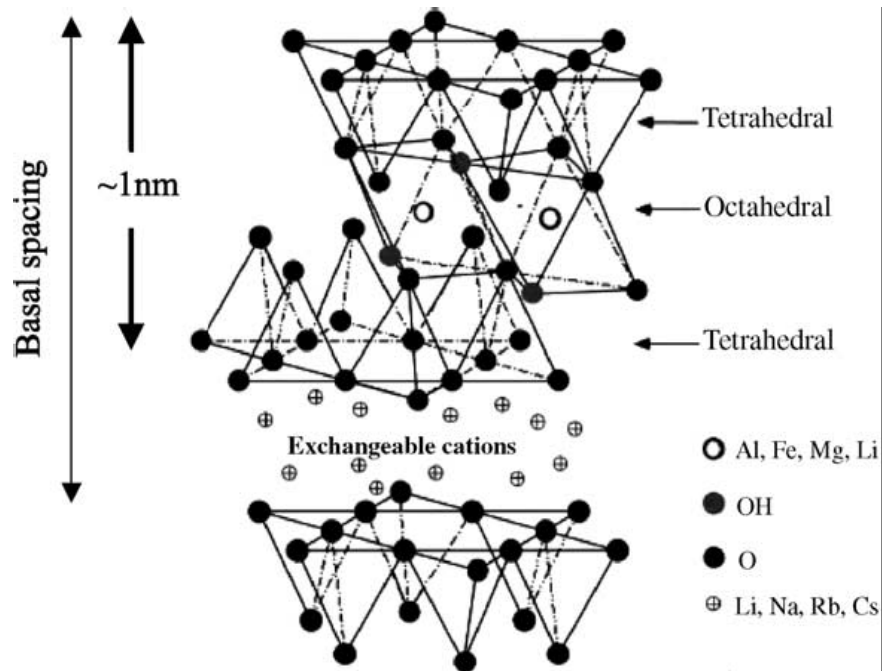
Vrstevnaté silikáty mají dva možné typy struktury:

- čtyřstěnnou-substituovanou
- osmistěnnou substituovanou.

V případě struktury čtyřstěnné je negativem náboj na povrchu silikátových vrstev, a proto polymerní matice reaguje mnohem ochotněji osmistěnným materiálem. [11]

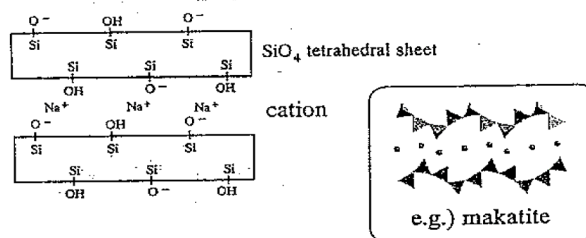
Pro vrstevnaté silikáty jsou nejvýznamnější dvě vlastnosti, z nichž tou první je schopnost silikátových částic dispergovat se do jednotlivých vrstev; druhou důležitou vlastností je pak schopnost upravit povrch vrstev prostřednictvím výměny iontů, na kladný nebo záporný. Tyto dvě významné charakteristiky souvisejí se stupněm disperzity vrstevnatého silikátu v dané polymerní matici a nábojem mezivrstvy. [12]

Mezi nejvýznamnější a průmyslově nejvíce využívané vrstevnaté silikáty patří montmorillonit, hectorite a saponit. Další zástupce fylosilikátů s hexagonální sítí typu 2:1 lze nalézt v tabulce č. 1.

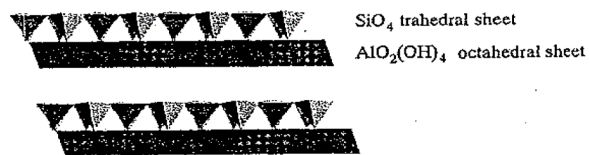


Obr. 7 Struktura vrstevnatého silikátu [10]

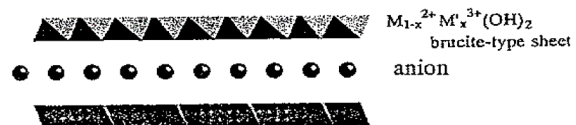
(a) layered polysilicate



(b) kaolinite



(c) layered double hydroxide

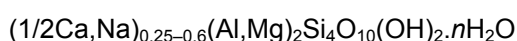


Obr. 8 Struktura vrstevnatých polysilikátu [8]

Tab. 1 Nejdůležitější skupiny fylosilikátů [73]

Fylosilikáty s (pseudo)hexagonální sítí typu 2:1			
skupina mastku – pyrofylitu			
mastek	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	trikl.	triokt.
pyrofylyt	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	mon.	diokt.
skupina slíd			
muskovit	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	mon.	diokt.
illit	$K(H_3O)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	mon.	diokt.
glaukonit	$(K,Na)_{<1}(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	mon.	diokt.
flogopit	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	mon.	triokt.
biotit	$K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	mon.	triokt.
lepidolit	$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$	mon.	triokt.
cinvaldit	$K(Li,FeAl)_3(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2$	mon.	triokt.
skupina smektitu			
montmorillonit	$(1/2Ca,Na)_{0,25-0,6}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	mon.	diokt.
nontronit	$Na_{0,25-0,6}Fe^{3+}_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	mon.	diokt.
saponit	$(1/2Ca,Na)_{0,25-0,6}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	mon.	triokt.
skupina vermikulitu			
vermikulit	$(Mg,Fe^{3+},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	mon.	smíšená
skupina chloritů			
klinochlor	$(Mg,Fe)_5Al(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	mon.	triokt.
thuringit	$(Fe^{2+},Mg,Fe^{3+})_5Al(Si,Al)_4O_{10}(OH,O)_8$	mon.	triokt.

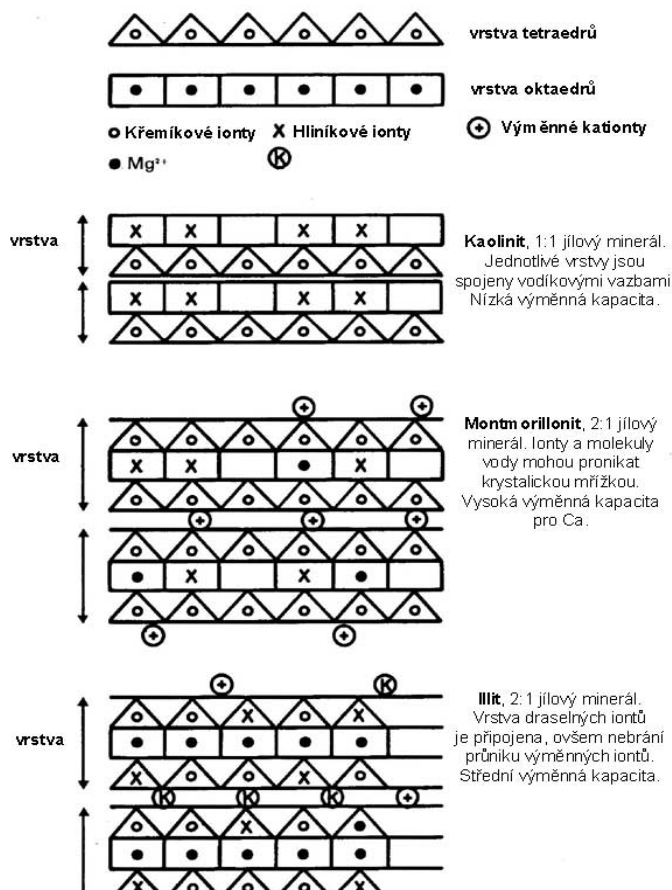
2.1.1.1 Montmorillonit



Je plastický aluminosilikát ze skupiny smektitů a je dle své struktury řazen mezi 2:1 jíly. Je bílý, narůžovělý, nažloutlý, nazelenalý nebo nahnědlý. Vyskytuje se v podobě jemnozrnných agregátů, přičemž jemnost částice je menší než 2 mikrony. Je dokonale štěpný, má zemitý lom a bílý vryp. Jeho tvrdost se pohybuje 1–2 a hustota 2–3 g.cm⁻³. Je běžnou složkou jílovitých hornin a půd. Vzniká i zvětráváním čedičových tufů, sopečných popelů a skel. [13]

Montmorillonit (MMT) se skládá ze dvou vrstev s tetraedry SiO₄ (T) a jedné vrstvy oktaedru Al₂(OH)₆ (O) v sendvičovém uspořádání TOT. Toto seskupení se pravidelně opakuje, přičemž mezi opakujícími se trojvrstvami je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty alkalických kovů a kovů alkalických

zemín. Přítomnost kationů je důležitá vzhledem k nedokonalé tetraedrické a oktaedrické krystalové mřížce, resp. náhradě Si^{4+} za Al^{3+} v tetraedrech, kompenzujících vzniklou disbalanci náboje v mřížce. Mezivrstva je také zajímavá možností expanze nebo smršťování, kde hraje také velkou roli přítomná voda a vodíkové vazby (viz. kapitola 3.1). MMT má velký bobtnací potenciálem díky svému velkému specifickému povrchu kolem $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Během hydratace dochází k vázání molekul vody na jílové částice, což má za následek bobtnání a extrémní snížení propustnosti. [14]. Má velmi široké využití, např. jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů; v keramickém, farmaceutickém, ropném, gumárenském a kosmetickém průmyslu atd.



Obr. 9 Struktura jílových minerálů [14]

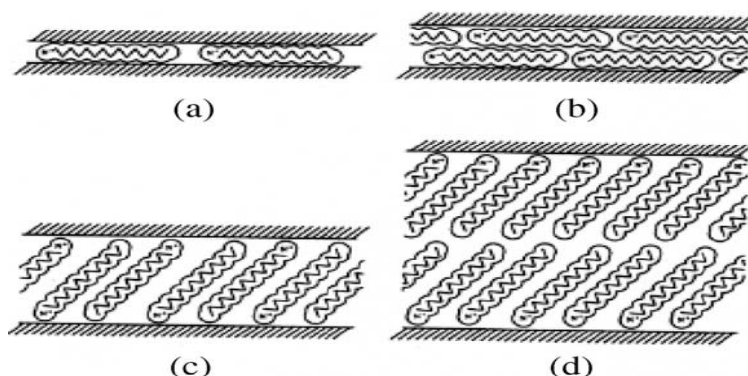
2.1.2 Organicky modifikované vrstevnaté silikáty

V nemísitelných systémech, které odpovídají tradičnímu plněnému polymeru, jsou interakce mezi organickými a anorganickými složkami nanokompozitu termoplast/vrstevnatý silikát malé, což vede k nízkým mechanickým a termickým

vlastnostem. Naproti tomu silné interakce mezi polymerem a vrstevnatým silikátem v nanokompozitech vedou k existenci organických a anorganických částí, což vyvolává vlastnosti jim typické, které nenacházíme u jejich mikroprotějšků nebo tradičních plněných polymerů. [15]

Původní vrstevnatý silikát obvykle obsahuje hydratované Na^+ nebo K^+ ionty. Zřejmě v tomto původním stavu je vrstevnatý silikát mísitelný s hydrofilními polymery (jako PEO nebo PVA). Aby bylo možno smíchat vrstevnatý silikát s jinou (nehydrofilní) polymerní maticí, musí být změněn hydrofilní silikátový povrch na anorganický, a to prostřednictvím iontové výměny za přítomnosti kationtového detergentu (povrchově aktivní látky), na úrovni primární, sekundární, terciální i kvarterní struktury alkylamoniových a alkylfosfoniových kationů. Tyto ionty snižují povrchovou energii anorganického hostitele a vedou ke většímu rozložení vrstev, poskytují funkční skupiny, které mohou reagovat s polymerní maticí, nebo v některých případech iniciovat polymeraci monomerů, čímž je upevňována soudržnost mezi anorganickou silikátovou vrstvou a polymerní maticí. [16]

Struktura, orientace a uspořádání alkylového řetězce je určována pomocí rozptylu X-paprsků /WAXD/. V závislosti na hustotě záznamu, teplotě a délce alkylového řetězce, jsou řetězce uloženy buď paralelně nebo radiálně do silikátových mono nebo bi-vrstev. Toto rozložení je ale nereálné, neboť alkylové řetězce se mohou měnit své skupenství z kapalného na pevné v souvislosti se změnou délky řetězce a teploty. To je zapříčiněno relativně malými energetickými rozdíly mezi trans a gauche konfirmacemi. [17]



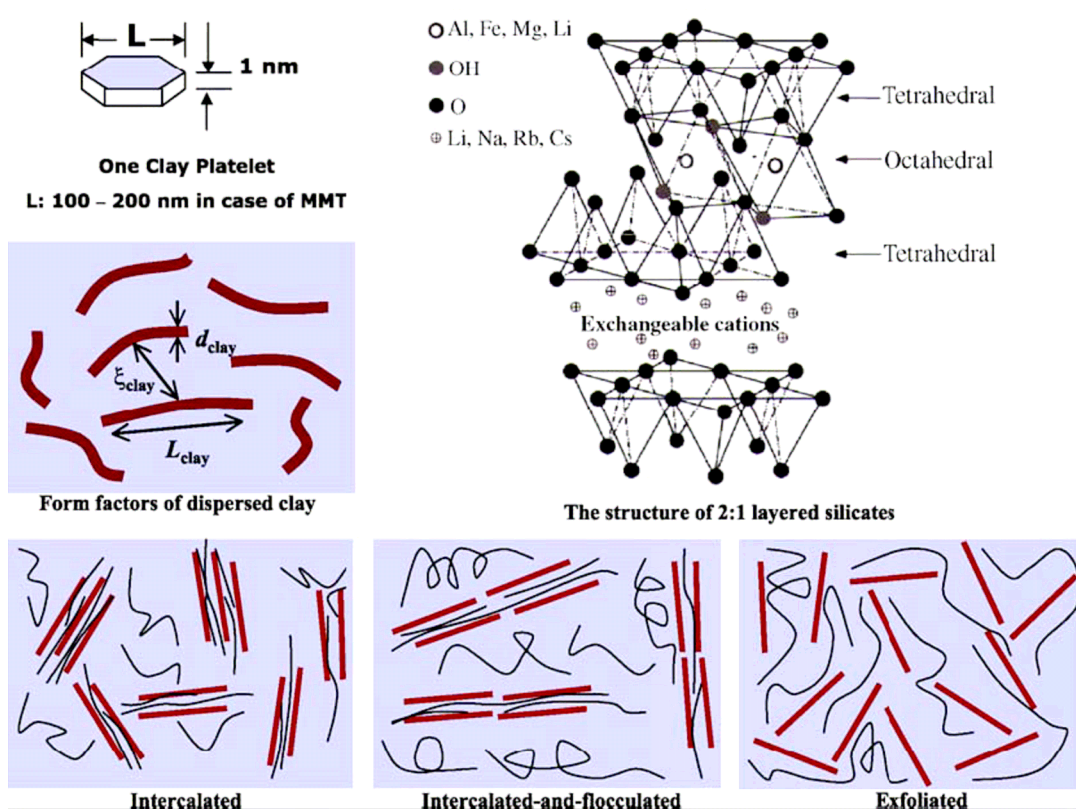
Obr. 10 Uspořádání alkylammoniových iontů ve vrstevném silikátu [8]

Z obr.10 je patrné, že iontová výměna hydratovaný iont – organický kationt vede ke zvětšení tloušťky mezivrstvy. Kationtová skupina je lokalizována na povrchu vrstvy, organická část je uspořádána ve vrstvě.

2.2 Typy nanokompozitů

Vrstevnaté silikáty mají tloušťku vrstvy silnou 1nm. Několik hmotnostních procent těchto silikátů jsou vhodně dispergováno skrz matici polymeru a vytváří tak větší povrch pro interakci polymer – plnivo než je tomu u konvenčního polymeru. V závislosti na síle mezifázových interakcí mezi polymerní maticí a vrstevnatým silikátem existují tři typy nanokompozitů (podle [10]):

- **Interkalované nanokompozity** – v tomto případě zabudování polymerní matrice do vrstevnatého silikátu nastává v pravidelném krystalickém uspořádání. Interkalovaný nanokompozit tvoří mezivrstvy o méně molekulárních vrstvách polymeru.
- **Zvločkovatělé nanokompozity** - jsou v podstatě podobné nanokompozitům interkalovaným s tím rozdílem, že silikátové vrstvy jsou navzájem podélně koagulovány prostřednictvím hydroxylového iontu
- **Exfoliované nanokompozity** – jednotlivé vrstvy jsou rovnoběžně uspořádány a odděleny od polymerní matrice v daných vzdálenostech



Obr. 11 Typy polymer/vrstevnatý silikát – nanokompozity [10]

2.2.1 Typy matric pro přípravu vrstevnatých silikátů

Široké spektrum polymerů, používaných k přípravě vrstevnatých silikátů, lze rozdělit do následujících skupin [10]:

- **vinylové polymery** - kromě vinylu do této skupiny patří také methylmethakrylát a jeho kopolymery, kyselina akrylová a akryláty, akrylonitril, styren, 4-vinylpyridin, akrylamid, poly(N-isopropylakrylamid), tetrafluoroethylen, PVA, poly(N-vinylpyrolidon), polyethylenglykol, polyethylenvinylalkohol, polyvinylidenfluorid, polybenzoxazol, polystyrenakrylonitril, kopolymer ethylu s vinylalkoholem, ...
- **polykondenzáty** - polyamidy, poly- ϵ -aprolaktam, polytrimethyltereftalát, polybuthyltereftalát, polykarbonáty, ethylenoxid, polydimethylsiloxany, polybutadien, kopolymery butadienu, přírodní kaučuk, epoxidové pryskyřice, fenolické pryskyřice, polyuretany, polyamidy, polysulfonáty, ...
- **polyolefiny** - zahrnující polypropylen, polyethylen, kopolymeru ethylenu jako EVA, EPDM, poly-1-buten, ...

- **speciální polymery** - N-heterocyklické polymery jako polypyrol, poly-N-vinylkarbazol, a polyaromatické sloučeniny jako polyanilin, ...
- **biodegradovatelné polymery** - představují trend ve výrobě plastů, které se spontánně rozkládají vlivem fyzikálně chemických a biologických faktorů

2.2.2 Techniky užívané k charakterizaci nanokompozitů

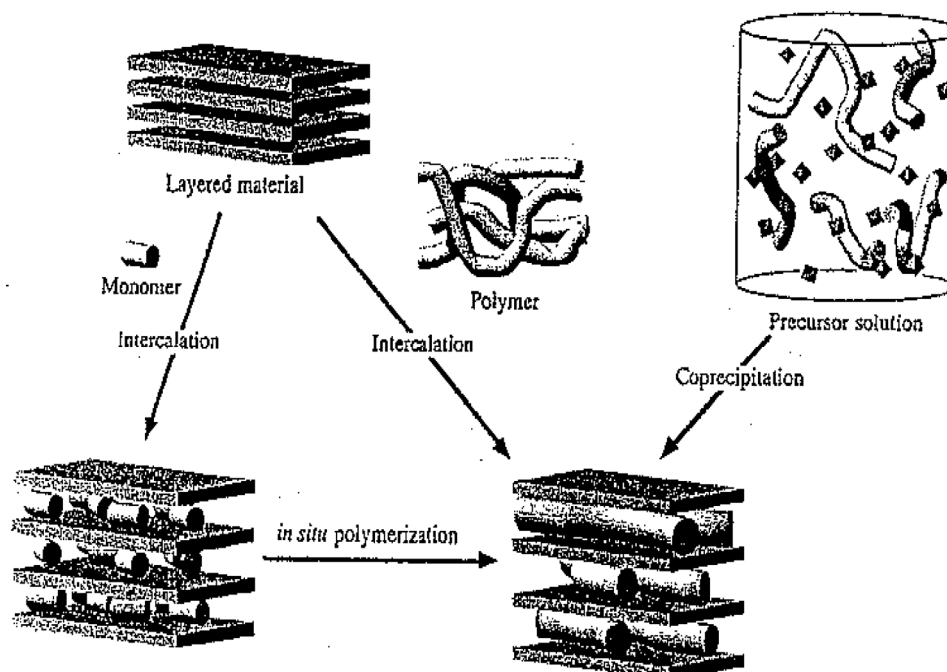
Struktura nanokompozitů je zkoumána mj. pomocí širokoúhlé difrakce **WAXD** analýzou a transmisí elektronovou mikroskopií **TEM**. Metody jsou poměrně jednoduché a dostupné, umožňují i studium kinetiky interkalace, prostřednictvím monitorování rozmístění, tvaru a intenzity základních souvislostí v silikátových vrstvách. [18]

Těmito metodami, bylo zjištěno, že u exfoliovaných nanokompozitů je široká separace vrstev spojována s delaminací původního silikátu v polymerní matici, což vede k zániku koherentní difrakce paprsků. Naproti tomu u interkalovaných nanokompozitů je rozpínání vrstvy spojeno s interkalací polymeru a následnému vzniku nového základního spojení odpovídajícího šířce galerie. [10]

WAXD poskytuje metody ke zkoumání prostoru mezi vrstvami silikátů, zkoumání prostorové distribuce původního silikátu a interkalovaných nanokompozitů však vystihuje jen málo. TEM ukazuje vnitřní strukturu, prostorovou distribuci fází i struktury defektní. [19]

2.3 Příprava nanokompozitů

Metody přípravy vrstevnatých silikátů jsou rozděleny do těchto základních skupin v závislosti na výchozím materiálu a technice procesu.



Obr. 12 Interkalace polymeru přímo, interkalace monomeru polymerací in-situ, koprecipitace ze společného rozpouštědla [8]

2.3.1 Exfoliace – adsorpce

Tato metoda je založena na použití rozpouštědla, ve kterém je polymer rozpustný a jednotlivé vrstvy silikátu jsou v něm dispergovány. Polymer je v prostředí rozpouštědla adsorbován na delaminované vrstvičky. Při odstranění rozpouštědla odpařením nebo srážením se zachová delaminovaná (exfoliovaná) struktura v polymerní matici nebo vznikne mnohvrstevná (interkalovaná) struktura. [20]

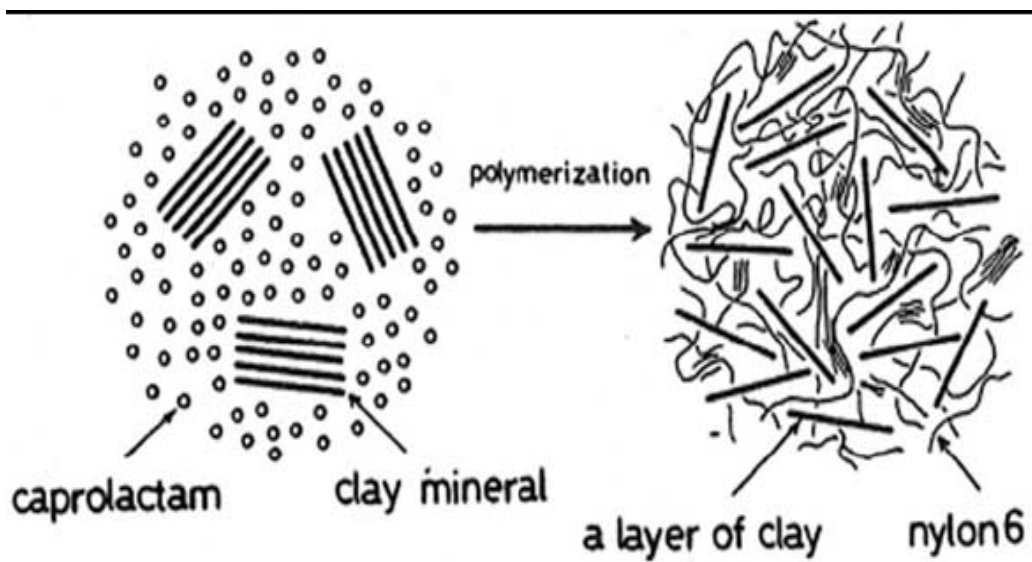
Metoda je použitelná pro polymery rozpustné ve vodě. Vlhký nebo pomalu sušený polymer sušený na vzduchu vytváří strukturu delaminovanou, polymer sušený ve vakuu strukturu interkalovanou. [8] V souvislosti s typem polymerace, potom termálně iniciovaná polymerace vede k exfoliované struktuře, emulzní polymerace ke vzniku interkalované struktury.

2.3.2 In-situ interkalační polymerace

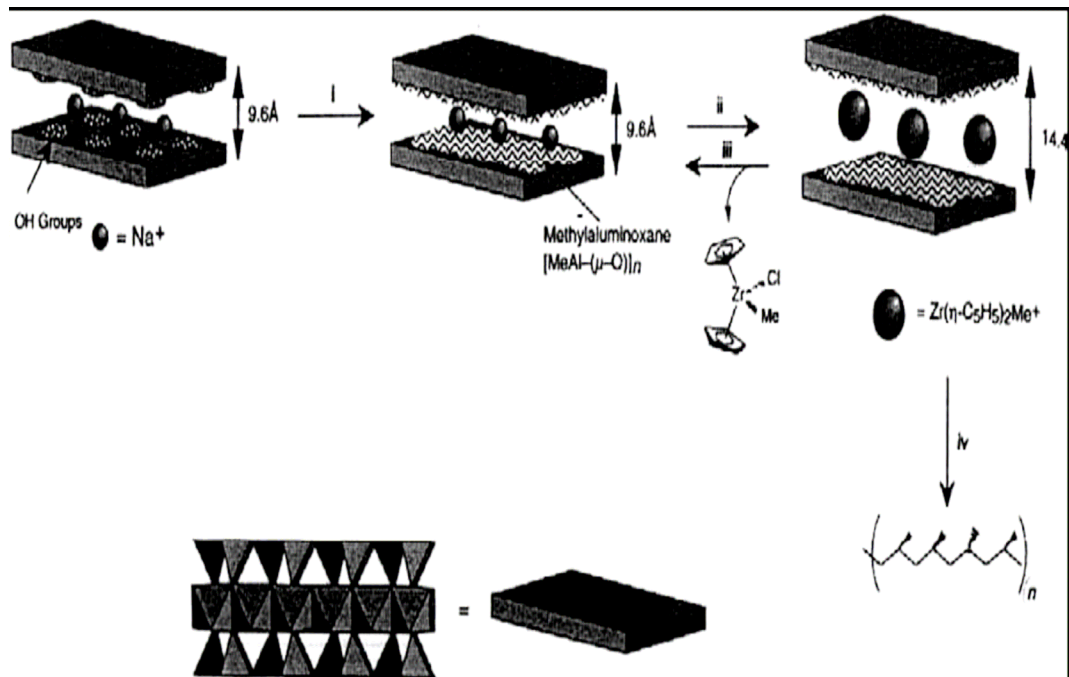
Při této metodě dochází k nabobtnání neupraveného nebo organicky upraveného plniva kapalným monomerem nebo jeho roztokem. Polymer vzniká mezi destičkami. Polymerace je iniciována teplem, zářením, difúzí iniciátoru, fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním. [21] Metoda je využívána pro polyamidy a epoxidy.

2.3.3 In-situ příprava silikátů:

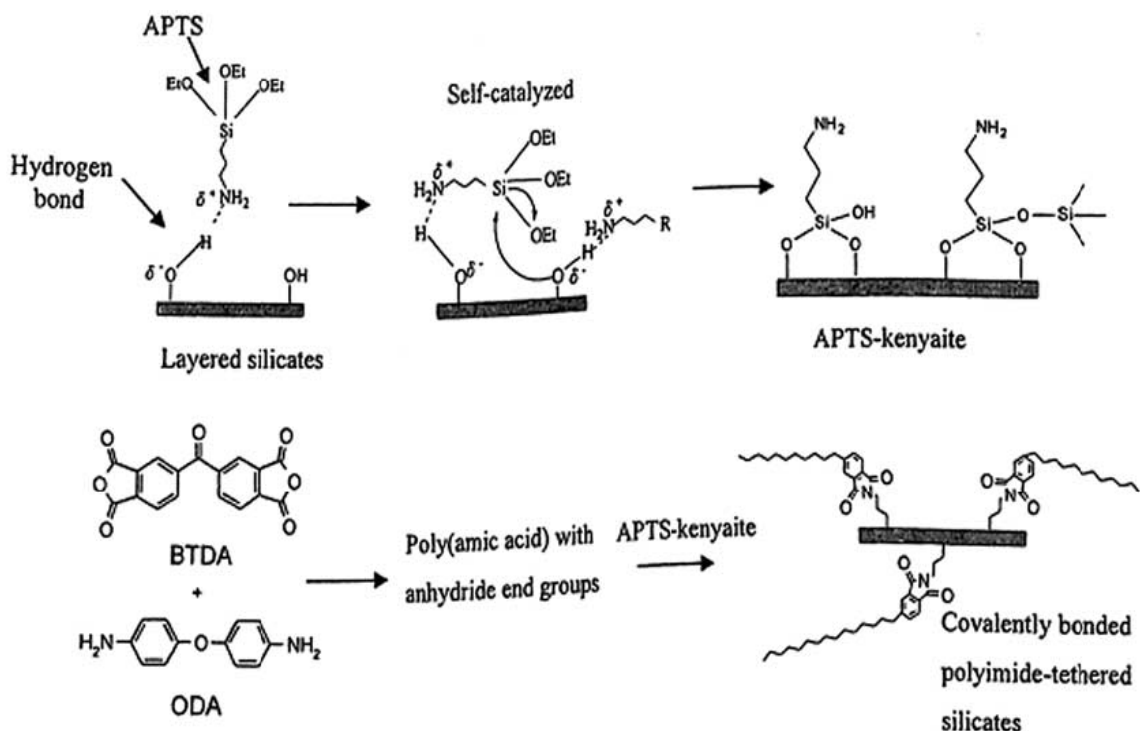
Princip spočívá v tom, že vodný roztok obsahuje polymer a stavební části silikátu za působení samoorganizujících sil. Polymer způsobuje nukleaci a růst anorganických krystalů a zůstává uzavřen mezi rostoucími vrstvami. [21]



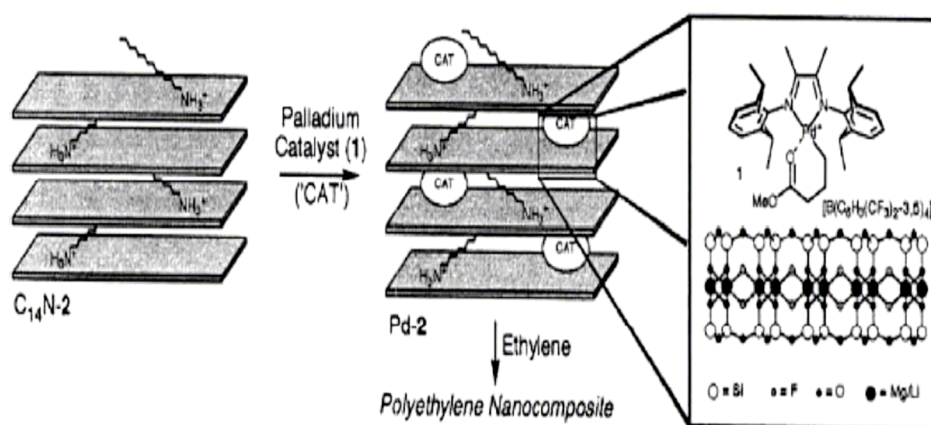
Obr. 13 Ilustrace syntézy Nylon6/jílový nanokompozit [21]



Obr. 14 Ilustrace iontové výměny saponitu s [Zr(η-C₅H₅)₂Me(thf)]BPh₄ a polymerace propylenu [10]



Obr. 15 Vytváření kovalentních vazeb polimid/vrstevnatý silikát [11]



Obr. 16 Modifikace fluorohektoritu a polymerace ethylenu [11]

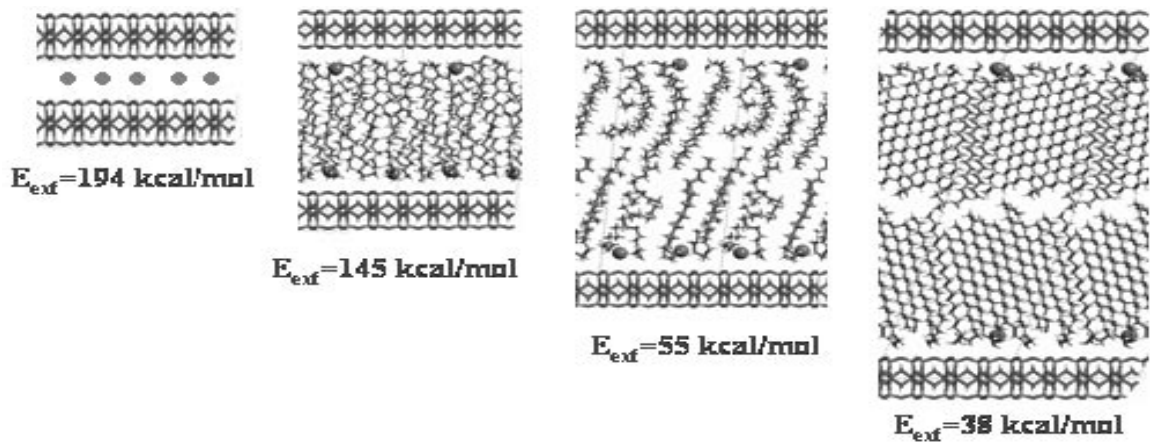
2.3.4 Interkalace v tavenině

Představuje míchání plniva s roztavenou polymerní matricí. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí, polymer vznikne do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Ochota polymerů k vytvoření interkalované struktury je dána entropickými a entalpickými faktory, které ovlivňují její rovnováhu i kinetiku – např. při nižší molekulové hmotnosti, vyšší teplotě a za míchání probíhá rychleji. [22]

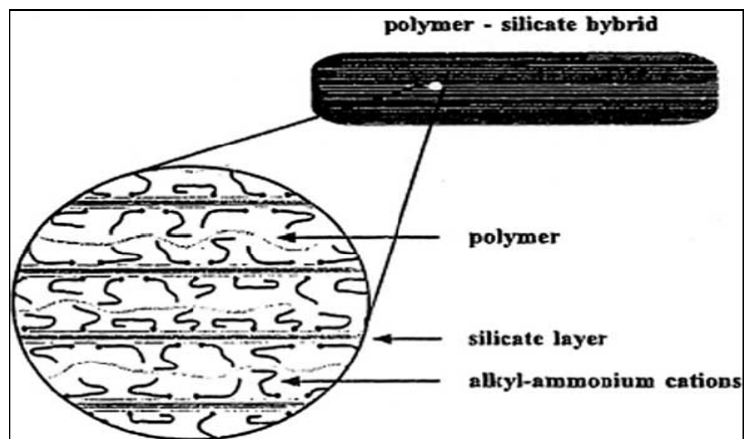
Interkalace je tedy zabudování atomů, iontů, resp. molekul hosta do vhodné vrstevnaté hostitelské struktury. Interkalací lze vhodně modifikovat fyzikální a chemické vlastnosti hostitele. Problémem této technologie je komplementarita hosta a hostitele (resp. hydrofobnost většiny komoditních termoplastů a hydrofilnost vrstevnatých silikátů – viz. kapitola 3.4), která určuje podmínky vzniku interkalátu, jeho strukturu, stabilitu a vlastnosti. Faktory určující komplementaritu jsou geometrické (udávají nakolik si prostorově vyhovují struktury hosta a hostitele) a chemické (popisují vzájemné interakce hosti-hostitel). [22]

Např. u vrstevnatého silikátu montmorillonitu interkalovaného komplexním kationem $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Obr.17) (a) struktura hosta a hostitele postrádá potřebnou geometrickou komplementaritu, což, jak je vidět na obrázku (b), způsobuje nepravidelnost ukotvení kationů v silikátové vrstvě. Navíc vzájemná interakce mezivrstev montmorillonitu je natolik silná, že se tvoří shluky (klastry), pozorovatelné na obrázku (c). [23]

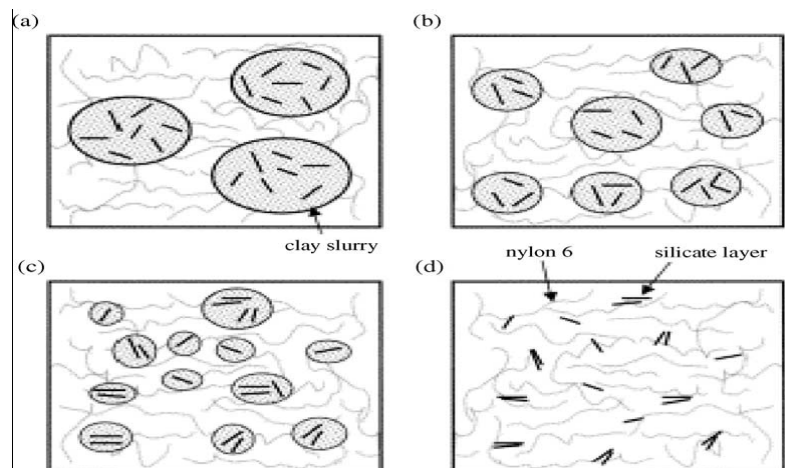
alifatických aminů pro dosažení minimální exfoliační energie, tedy energie potřebné k rozbití vrstevnaté struktury silikátů. [23]



Obr. 19 Vývoj struktury a exfoliační energie montmorillonitu interkalovaného oktadecylaminem v závislosti na koncentraci molekul hosta. [23]



Obr. 20 Polymerní řetězce interkalované v OMLS [10]



Obr. 21 Disperze Na⁺-MMT v nylonu [10]

2.4 Vlastnosti nanokompozitů

Nanokompozity termoplast/vrstevnatý silikát se skládají z polymeru a vrstevnatého silikátu (modifikovaného nebo nemodifikovaného). Tato kombinace zlepšuje mechanické a materiálové vlastnosti ve srovnání s polymery obsahujícími pouze malé množství (do 5hm%) vrstevnatého silikátu. Zlepšení vlastností znamená vyšší modul, vyšší odolnost a teplotní odpor, nižší plynovou propustnost a hořlavost a vyšší biorozložitelnost biodegradabilních polymerů. Hlavním vysvětlením těchto vlastností v nanokompozitech je silnější mezipovrchová interakce mezi maticí a vrstevnatým silikátem oproti běžným systémem. [10]

2.4.1 Mechanické vlastnosti

Mezi mechanické vlastnosti patří výsledky dynamické mechanické analýzy, vlastnosti pod napětím a ohybové charakteristiky.

2.4.1.1 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza měří odpověď daného materiálu na vibrační deformaci v závislosti na teplotě. Výsledky těchto měření jsou porovnávány z hlediska několika parametrů, a to zejména střádacího (někdy zvaného také akumulací) modulu G' (popř. označení E'), ztrátového modulu G'' (E''), ztrátového úhlu $\tan\delta$ a poměru G''/G' potřebných k zjištění molekulární pohyblivosti, např. teplotních přechodů. [24]

DMA metoda byla použita např. pro studii teplotní závislosti střádacího modulu G' u PMMA a to v odlišných experimentálních podmínkách. Z výsledků plyne, že pro směsi PMMA/SPN10 a PMMA/QA⁺ není rozdíl v teplotní závislosti na G' nebo $\tan\delta$, ale po začlenění AEA, PAA a AA do PMMA byl patrný nárůst G' při daných teplotách. Toto chování ukazuje, že přídavek kopolymeru má velký dopad na elastické vlastnosti materiálu i teplotu skelného přechodu, nad níž je střádací modul G' nanokompozitů stejný a koresponduje s chováním matrice bez jílu. Naproti tomu při nízkých teplotách je pozorovatelná změna $\tan\delta$ oproti směsi bez jílu. To je způsobeno interkalací kopolymerního řetězce do galerií jílových vrstev, což vede k potlačení pohyblivosti segmentů kopolymeru v blízkosti styčných ploch. [25]

Pro nanokompozity platí Haplin-Taiův vztah [26]:

$$\frac{G'_{nanokompozit}}{G'_{matrice}} = \frac{1 + XY\phi_{jil}}{1 - X\psi\phi_{jil}} \quad (1)$$

kde: $X = k_E - 1$ (2)

$$Y = \frac{(G'_{jil} / G'_{matrice}) - 1}{(G'_{jil} / G'_{matrice}) + X} \quad (3)$$

$$\psi = \frac{(1 - \phi_m)}{\phi_m^2} \cdot \phi_{jil} \quad (4)$$

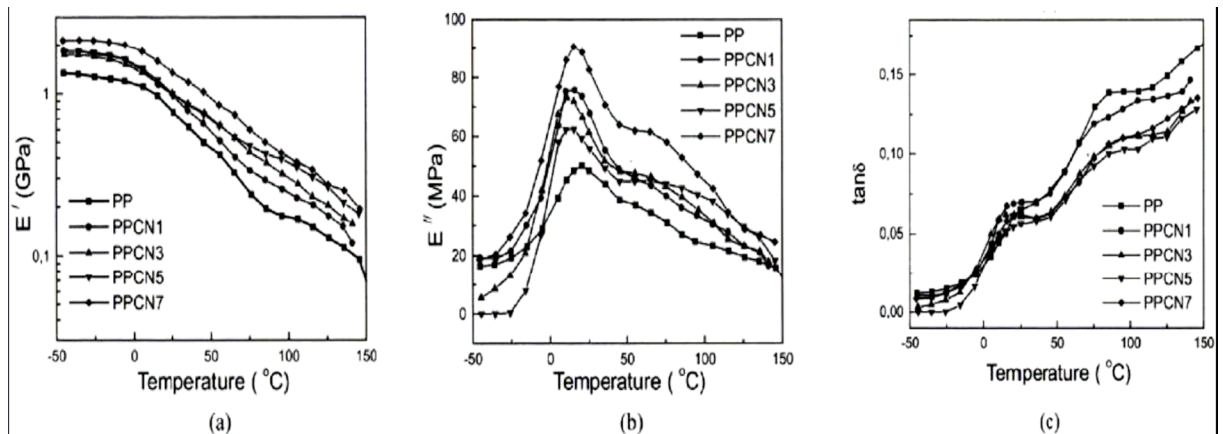
kde k_E je Einsteinův koeficient

X je konstanta závislá na typu nanokompozitní struktury

ϕ_{jil} je objemový zlomek jílové výztuže

ϕ_m je maximální objemový zlomek jílu, který se obvykle pohybuje okolo hodnoty 0,63

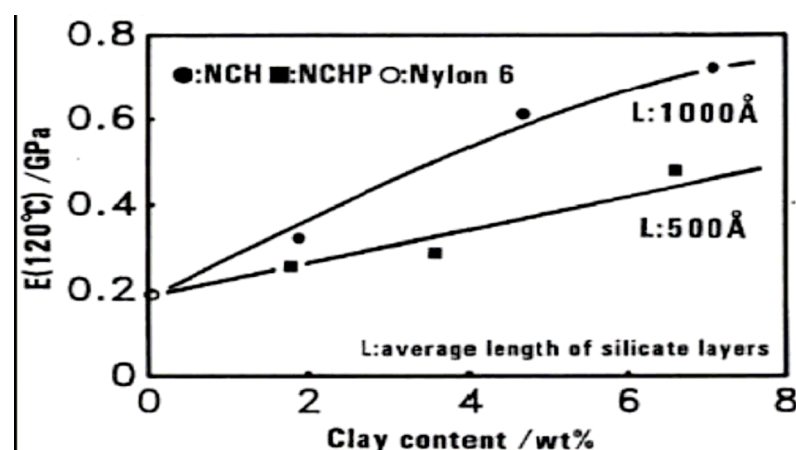
Dalším příkladem jsou dynamické mechanické vlastnosti čistého PP a PPCN připraveného za přítomnosti EM-MMT ukazující, že zabudováním EM-MMT do matrice PP výrazně zvýší tuhost a sníží $\tan\delta$. Na křivce G' je patrné (viz. Obr. 22) zvýšení plata, indikovaného přídatkem EM-MMT, vyvolávajícího posílení efektu, sílicího také při vysokých teplotách v závislosti na stabilitě termodynamických podmínek. Zlepšení G' je vysvětleno silnou interakcí mezi matricí a OMLS. Obrázek 22 ukazuje (a) stádací modul, (b) ztrátový modul, (c) ztrátový úhel $\tan \delta$ pro čistý PP a plněný systém s různou koncentrací plniva. [27]



Obr. 22 Dynamická mechanická spektra [27]

2.4.1.2 Napěťové vlastnosti

Modul tažnosti polymerních materiálů je výrazně lepší nanokompozity plněné vrstevnatými silikáty, než pro ty neplněné. To ukazuje další příklad, kdy u N6 nanokompozitů připravených metodou in-situ interkalací otevřením cyklu ϵ -kaprolaktamu dochází k formování exfoliovaných nanokompozitů, což zapříčiňuje značný nárůst tahových vlastností (jak lze vidět na obrázku 23). Příčinou je silná interakce mezi maticí a silikátovými vrstvami v nanokompozitech pomocí vodíkových vazeb. V tomto případě rozsah zlepšení modulu závisí na průměrné délce dispergovaných jílových částí a aspektním poměru. [28]



Obr. 23 Efekt přidavku jílu na modul tažnosti N6/OMLS nanokompozitů [28]

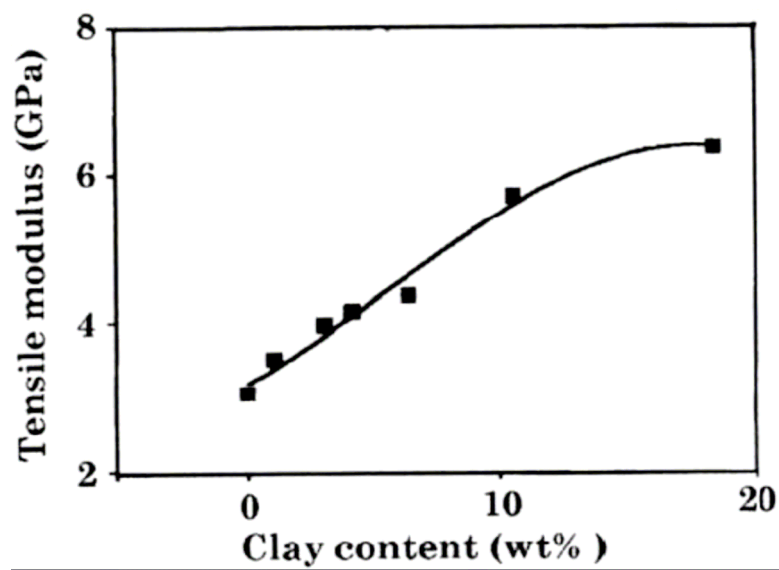
Obrázek 23, znázorňující závislost modulu tažnosti měřeného při 120°C exfoliovaného N6 nanokompozitu s různým obsahem jílu, získaným in-situ interkalační polymerací ϵ -

kaprolaktamu v přítomnosti Na^+ -MMT a saponitu, vyvozuje rozsah ovlivnění modulu nanokompozitů. Efekt rostoucího MMT obsahu způsobující rostoucí modul tažnosti nanokompozitů je vysvětlen přidavkem organojílu vedoucí k podstatnému zlepšení tuhosti nanokompozitů budovaných na N6 – LMW, MMW, HMW, lze tedy říci, že tuhost roste s rostoucí molekulovou váhou matrice. Vrstevnaté silikáty v kombinaci s nanokompozity vykazují ostrý vzestup modulu tažnosti i pro velmi malé množství jílu, menším než 3 hm%, následovaný pomalejším růstem při obsahu 4hm%, což je pro PLS nanokompozity charakteristické. Tradiční kompozity plněné stejným plnivem nevykazují velké zlepšení modulu tažnosti, avšak v kombinaci s vrstevnými silikáty ano, např. při zabudování MA funkčních skupin do polymeru je napětí přeneseno z matrice do anorganického plniva za zvýšení tažných vlastností. [29]

Podobně je tomu také u meze pevnosti, jejíž závislost na obsahu MMT a molekulové váze je rovněž přímo závislá, přičemž tento efekt je výraznější pro HMW než pro LMW právě díky skoro dvojnásobné molekulové hmotnosti. [28]

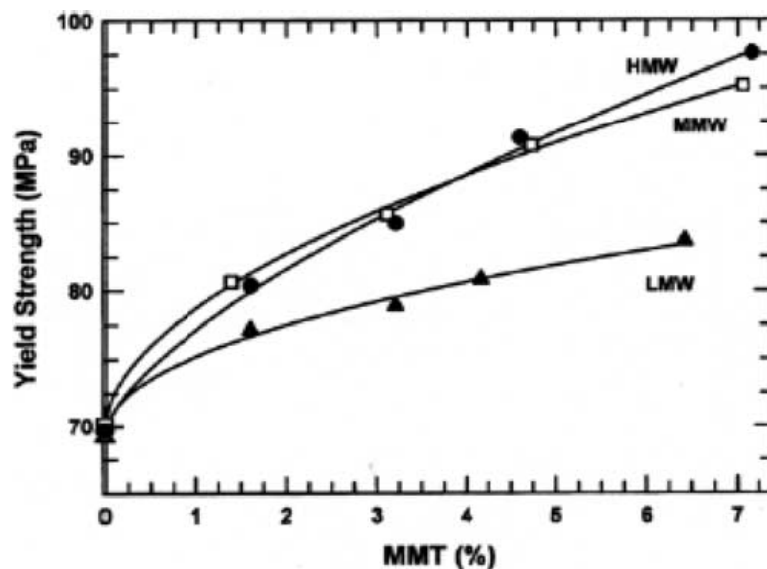
Jestliže interakce mezi složkami nanokompozitu nejsou termodynamicky příznivé, dochází ke změně těchto vlastností během zpracování v důsledku změny struktury nanokompozitu. Podle výzkumů je posílení tahových vlastností úspěšné jen v případě vhodných PP-MA kompatibilizérů (viz. níže) užitých k předběžné přípravě OMLS v konjugaci s organickými modifikacemi MMT. Podobné materiály v jiných zpracovatelských podmínkách vykazovaly jen nepatrné zlepšení daných vlastností. [29]

Obr. 24 znázorňuje vztah mezi obsahem MMT a maximálním prodloužením při přetržení pro různé matrice, že s rostoucím obsahem jílu klesá poddajnost. Pro LMW nanokompozity rapidně klesá okolo obsahu MMT 1% vysvětlená zaplněností silikátových vrstev.



Obr. 24 Závislost modulu tažnosti na obsahu jílu [29]

Vztahem mezi silikátovou strukturou, tuhostí, tažností nanokompozitů s termoplastickou maticí v kombinaci s vrstevnými silikáty se zabývá i studie [30], která potvrzuje, že hlavní faktor určující tuhost matrice je formace supramolekulárního uspořádání získaného na základě existence dispergovaných anisotropních laminovaných nanočástí.



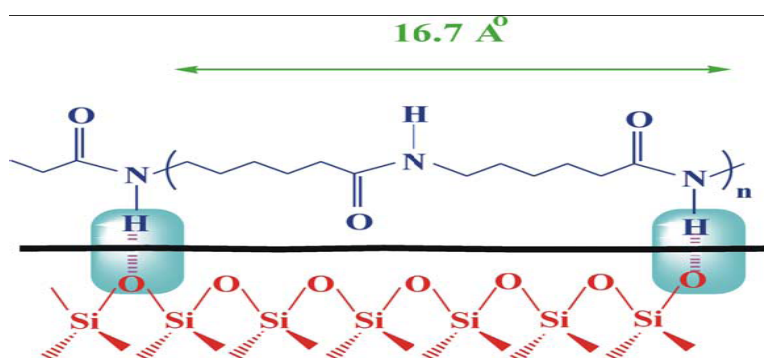
Obr. 25 Efekt obsahu MMT na mez pevnosti pro LMW, MMW, HMW nanokompozity [30]

2.4.1.3 Ohybové vlastnosti

Z výsledků měření ohybových vlastností čistého PLA a několika typů PLACN metodou D-790 [31] lze vyvodit závěr, který obecně platí i pro ostatní nanokompozity termoplast/vrstevnatý silikát. Plyne z nich, plněné systémy oproti těm neplněným vykazují pomalý nárůst ohybových charakteristik se zvyšujícím se OMLS obsahem. Naproti tomu pevnost v ohybu a kroucení do přetržení vykazuje značný vzestup u nižšího obsahu jílu a u vyššího obsahu jílové složky jeho pokles, což je vysvětleno tím, že vysoký obsah OMLS vede ke křehnutí materiálu.

2.4.2 Heat distortion temperature

HDT (Heat distortion temperature) polymerních materiálů představuje index teplotní odolnosti. Dle výzkumů prováděných na N6 a N6MMT s 4,7 hm% nanokompozitu v teplotním rozmezí od 65 do 152°C [32] vyplývá zvýšení HDT pro neplněný systém. Bylo zjištěno, že HDT závisí na aspektním poměru dispergovaných jílových částic a také fakt, že HDT dosahuje vyšších hodnot pro systémy připravené in-situ interkaláční polymerací. HDT N6 nanokompozitů s přidavkem vrstevnatého silikátu rovněž závisí na přítomnosti silných vodíkových vazeb mezi maticí a silikátovým povrchem (viz níže). N6 plněný jílem se narozdíl od čistého N6 objevuje i s různě krystalickou strukturou, která však není odpovědná za vyšší mechanické vlastnosti, neboť je velmi měkká. Lze tedy tvrdit, že zvýšení mechanických vlastností nanokompozitů termoplast/vrstevnatý silikát způsobuje zvyšující se obsah jílu.



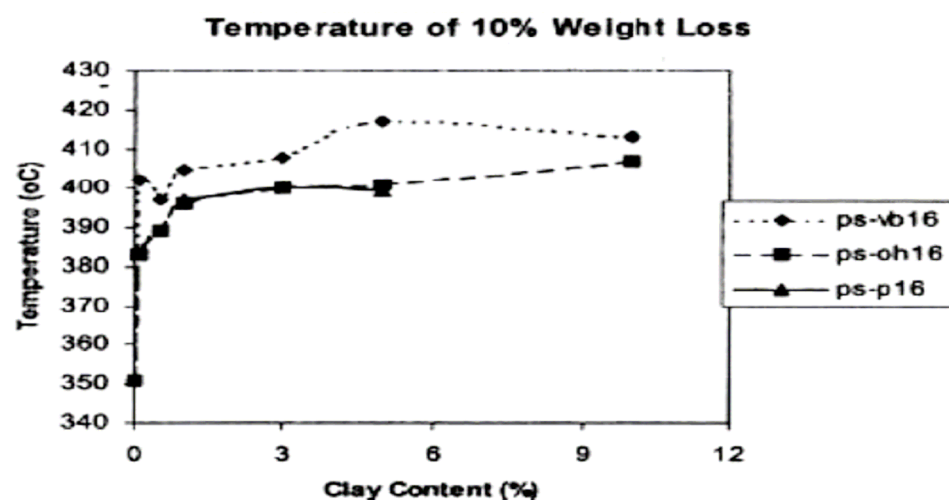
Obr. 26 Ilustrace formace vodíkových vazeb v N6/MMT nanokompozitu [10]

2.4.3 Tepelná stabilita

Tepelná stabilita polymerních materiálů je zkoumána termogravimetrickou analýzou TGA. Ta analyzuje úbytek hmotnosti v důsledku vytvoření nestálých produktů po degradaci vyvolané vysokou teplotou jako funkci teploty. Jestliže zahřívání v inertním plynu způsobuje tok, tak na vzduchu anebo kyslíku dochází k oxidační degradaci. Zabudování jílu do polymerní matrice způsobuje zvýšení termální stability tím, že působí jako izolátor a bariéra pro transport hmoty. [10]

Toto tvrzení bylo dokázáno testy [16] termální stability pro PMMA nanokompozity připravené neradikálovou polymerací MMA a interkalací MMA do jílu. PMMA interkalovaný mezi galerie MMT jílu zamezil termální degradaci při podmínkách, kdy čistý PMMA degradoval. To bylo vysvětleno, odlišnostmi ve struktuře těchto systémů a omezeným tepelným pohybem čistého PMMA v mezivrstvě. Na vzduchu nanokompozity vykazují výrazné zpoždění úbytku hmotnosti díky bariérovému efektu, který je způsoben difusí termooxidačních produktů plynné fáze polymeru do vzduchu, plynu nebo kyslíku. Tento efekt roste s nestabilitou síťovitého uspořádání na povrchu silikátu. [10]

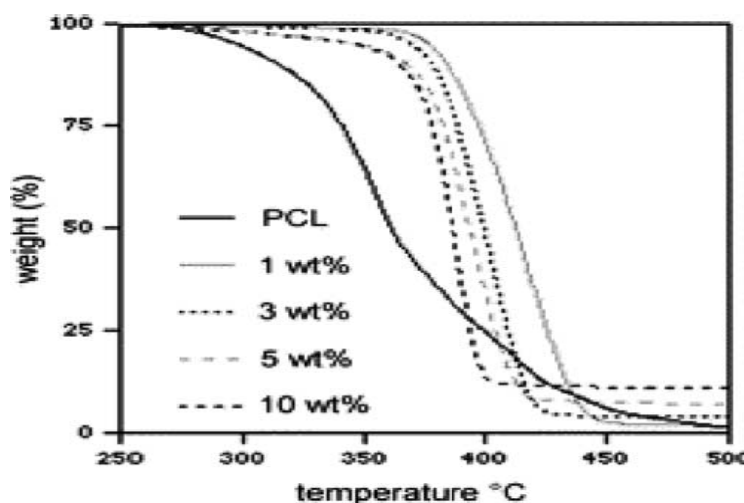
Teplota, při které nanokompozity degradují nebo začínají degradovat, je závislá na množství zabudovaného jílu. Při zabudování i malého množství (0,1hm%) byla tato teplota viditelně zvýšena. [16]



Obr. 27 Závislost teploty degradace pro různé obsahy jílu [10]

U PLC, které degradují ve dvou stupních, byla za přítomnosti exfoliované nebo interkalovaného příměsi jílu tato teplota vyšší v nanokompozitním materiálu než u jemu

odpovídajícímu mikrokompozitu. A to o 25°C. Lze říci, že termální stabilita roste s obsahem plniva. [33]



Obr. 28 Teplotní závislost úbytku hmoty pro PLC systémy [33]

Působení jílu v systémech má tedy rozhodující pro teplotní chování, neboť zvyšuje teplotu, při které dochází k počátku rozkladnanokompozitů. A to fungováním jako teplotní bariéra, činitel vzniku nespalitelných podílů při rozkladu. V počátečních stádiích dekompozice prostřednictvím teploty, se degradace přesunuje k vyšším teplotám právě působením jílu, neboť jílové vrstvy zadržují teplo. [10]

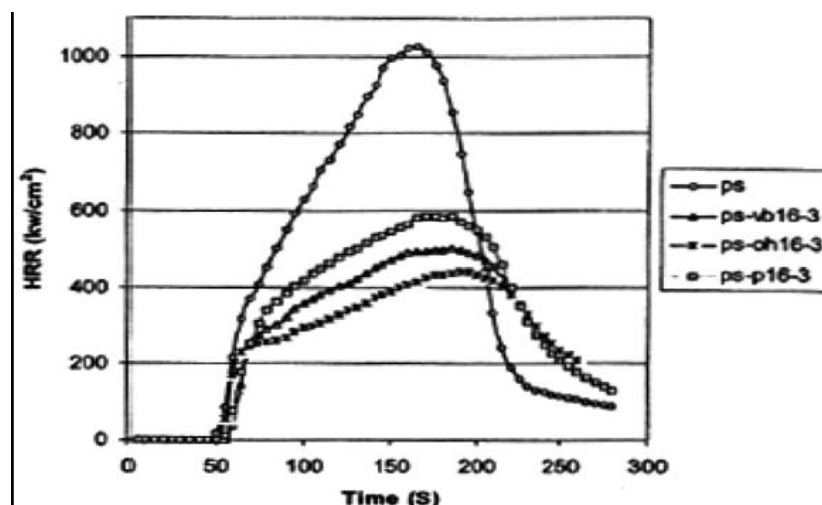
Tepelná stabilita nanokompozitů termoplast/vrstevnatý silikát je stále diskutabilní otázkou. Některé studie referují o zvýšení odolnosti vůči tepelné degradaci [34]. Studium teplotního chování se na velmi podobném příkladu PP a PP/MMT nanokompozitů zabývá [35], kde naopak kompozity vykazují značné snížení teplotní stability v atmosféře dusíku v porovnání s neplněnými PP. Termooxidační degradace spojená s úbytkem hmoty nastala pro nanokompozity dříve než u neplněných systémů. Přídavek organického MMT totiž může působit jako katalyzátor na počátku rozkladu polymeru.

2.4.4 Hořlavost

Prostřednictvím kalorimetrie jsou zkoumány vlastnosti jako úroveň uvolňování tepla, teplotní maxima, tvorba kouře a CO₂ [10].

Ze studie [36] vyplývá, že nanokompozity mají nízkou hořlavost, způsobenou vysoce uspořádaným uhlíkato-silikátovým zbytkem po hoření. Ten vzniká na povrchu během hoření a působí jako bariéra transportu hmoty a energie. Čím více jílu nanokompozit

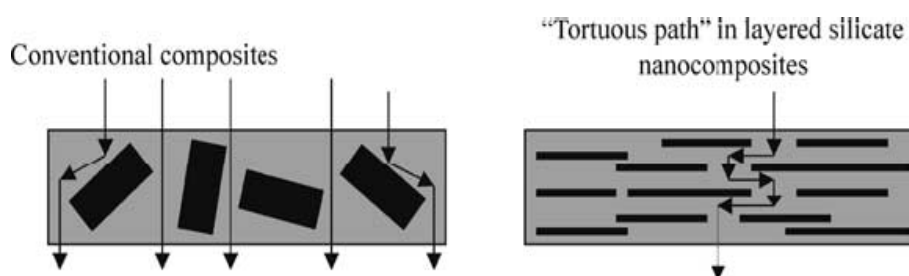
obsahuje, tím větší je nespalitelný zbytek po hoření (popel) snižující hořlavost. V závislosti na struktuře jsou efektivnější exfoliované systémy než systémy interkalované.



Obr. 29 HRR pro PS a tři druhy nanokompozitů [36]

2.4.5 Propustnost plynů

Jíly zvyšují bariérové vlastnosti pro propustnost plynů vytvářením složitých klikatých cest, bludišť, které brání postupu molekul plynů (např. O₂, H₂O, He, CO₂, par) maticí a snižují tak koeficient teplotní roztažnosti (viz. kapitola 3.3.5).



Obr. 30 Vytvoření klikatých cest v PLS nanokompozitech [37]

Např. systém polyamid/vrstevnatý silikátový nanokompozit snižuje tento koeficient až desetkrát proti původnímu systému. V porovnání několika nanokompozitů s vrstevnatými silikáty vykazovaly nižší prostupnost plynů ty, které měly vyšší aspektní poměr. [37]

„Faktor klikatosti“ τ je definován jako poměr vzdálenosti, kterou musí plyn urazit d' a vzdálenosti d , kterou by musel překonat bez přítomnosti bariéry [10]:

$$\tau = \frac{d'}{d} = \left(\frac{L}{2W} \right) \cdot \phi_s \quad (5)$$

kde L je délka

W je šířka

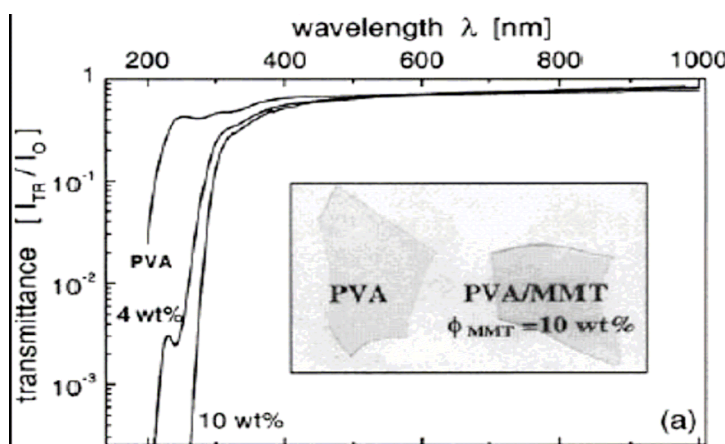
ϕ_s je objemový zlomek vrstvy

2.4.6 Iontová vodivost

Vaia studie [38], aplikovatelné i pro ostatní nanokompozity termoplast/vrstevnatý silikát prokázaly, že interkalované nanokompozity připravené interkalací v tavenině PEO v Li^+ -MMT zvýšily stabilitu iontové vodivosti při nižších teplotách v porovnání s konvenčními PEO/ LiBF_4 směsmi. Toto je vysvětleno jako fakt, že PEO není schopno krystalizovat, kdežto v interkalované struktuře eliminující přítomnost krystalitů. To předurčuje nanokompozity stát se slibně využívaným elektrolytem.

2.4.7 Optická průsvitnost

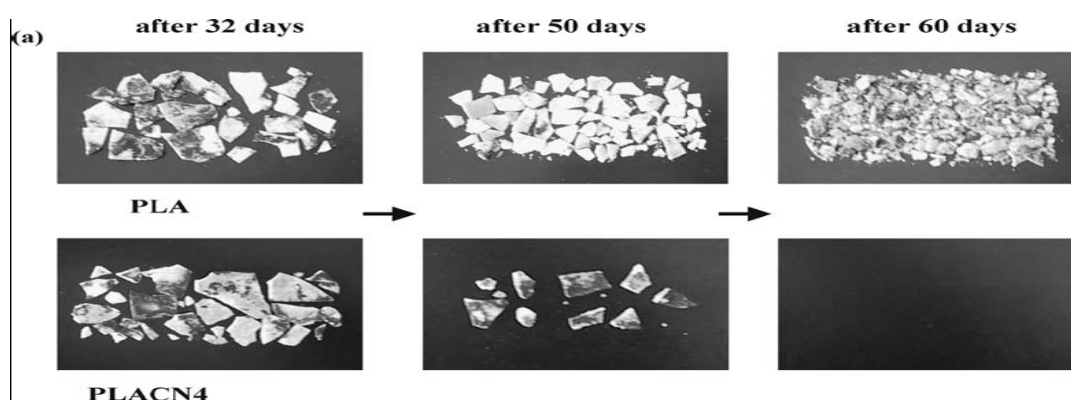
Jestliže jsou jednotlivé vrstvy vrstevnatého silikátu dispergovány v polymerní matici v nanorozměrech, je nanokompozit opticky jasnější na viditelném světle [10]. To ukazuje i obrázek 31 na příkladu PVA a PVA obsahujícího MMT. Viditelné oblasti nejsou způsobeny přítomností silikátových vrstev a ponechávají PVA vysokou transparentnost, což není překvapující v souvislosti s faktem, že tyto vrstvy se nacházejí ve větších než manometrických rozměrech. Stejně jako PVA i ostatní polymery vykazují optickou průsvitnost až po přidavku OMLS [39].



Obr. 31 Spektra pro PVA a PVA plněné 4 a 10hm% MMT [39]

2.4.8 Biodegradabilita

Biodegradabilita je zajímavým aspektem nanokompozitů, a to zejména zlepšení její biorozložitelnosti po jejich přípravě s OMLS. Na příkladu porovnání PCL a PCL/OMLS [40] nanokompozitů bylo zjištěno zlepšení biorozložitelnosti pro plněný systém z důvodu katalytické úlohy OMLS v degračním mechanismu. Toto tvrzení bylo potvrzeno také pro PLA, kdy byl úbytek hmotnosti po kompostování materiálu výrazně zvýšen až po přidání 4hm% $C_{18}C^3$ -MMT, což je patrné na Obr. 32. Příčinou jsou hydroxylové skupiny v silikátových vrstvách a interkalované silikátové vrstvy jsou rovnoměrně dispergovány v matici. Hydroxylové skupiny iniciují hydrolyzu PLA matrice po absorbování vody z kompostu.



Obr. 32 Rozklad PLA a PLACN4 [10]

Problémem se ale jeví vystavení nanokompozitů UV záření (viz. kapitola 3.3.1. a 3.3.4.), kdy vykazují menší stabilitu než neplněné polymery a to i přes přítomnost stabilizátoru v matici. Účinkem záření pravděpodobně dojde k přesunu stabilizátoru vně matici a ta následně degraduje. [10]

2.4.9 Další vlastnosti

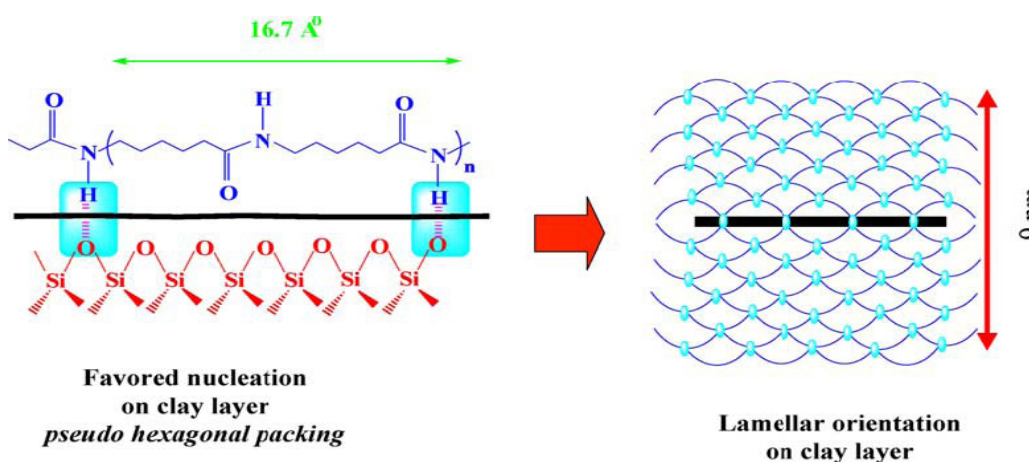
PLC nanokompozity vykazují výjimečné vlastnosti ve většině polymerních vlastností. Například také snižují propustnost kapalin a plynů, jsou odolné vůči poškrábání, použitelné pro kapalně krystalické nosiče, a to zejména v kombinaci s vrstevnými silikáty [41]. S tím souvisí i jedinečné elektrooptické vlastnosti umožňující projevit bistabilní a reverzibilní elektrooptický efekt mezi neprůsvitným a transparentním stavem. [18]

2.4.10 Krystalizační chování

Krystalizace je efektivním procesem užívaným ke kontrole rozsahu interkalace polymerních řetězců do silikátových galerií. [10]

Např. bylo studováno krystalizační chování a morfologie čistého PA-MA a tří různých nanokompozitů PPCNx [42]. Při tom bylo zjištěno, že jílové části vystupují jako nukleární činitel pro krystalizaci matrice PA-MA, ale rychlost růstu a celková krystalizace není přítomností jílu výrazně ovlivněna. WAXD analýzy ukázaly, že mezilamelární prostor roste s krystalizační teplotou T_c pro jakýkoliv obsah jílu v nanokompozitu. Mikrostruktura, zkoumána pomocí TEM metody, ukázala, že jílové části jsou velmi dobře dispergovatelné při nízkých T_c a segregace silikátových vrstev při vysokých T_c . S rostoucí teplotou krystalizace je spojen i růst G' , ten je maximální při obsahu jílu 4hm%. [10]

Rovněž bylo studováno krystalizační chování čistého N6 a plněného MMT nanokompozit [43]. V kontrastu s PP je krystalizace čistého N6 rychlejší a probíhá i jiným mechanismem než u PP v PPCN. N6CN krystalizují pouze v γ -formě. G' systému N6CN je vždy vyšší než pro čistý typ bez ohledu na krystalizační teplotu. Velký nárůst ve střádacím modulu pro čistý N6 v důsledku rostoucí krystalizační teploty je vysvětlen vyšším množstvím teplotně stabilní α -formy při vysokých teplotách. [10]



Obr. 33 Proces nukleace a růstu N6 v N6CN [10]

Sendvičová struktura s silikátovými vrstvami, pokrytými polymerními krystaly činí systém pevným.

3 MOLEKULÁRNÍ LÁTKY V NANOKOMPOZITECH

Molekulární látky, které uvnitř systému interagují s polymerní matricí nebo s plnivem, mají nezanedbatelný vliv na vlastnosti materiálu. Tyto látky jsou do nanokompozitních materiálů přidávány v průběhu přípravy spolu s plnivem nebo se do systémů dostávají s polymerní matricí, v průběhu kompondování s plnivem nebo přidáním do plniva. Při přípravě materiálů může také dojít k zabudování nežádoucích příměsí. Molekulární látky mohou také vznikat teprve během zpracování či stárnutí materiálů. Dalším zdrojem nízkomolekulárních látek v kompozitech je pronikání těchto látek do hotových materiálů v souvislosti s jejich umístění v reálném prostředí, kde se setkávají s fyzikálním a chemickým působením svého okolí.

3.1 Voda a ostatní polární látky

Jednou z nízkomolekulárních látek, které se v kompozitech nejčastěji vyskytují, je voda a jiné polární látky, způsobující hydrataci a vázání molekul vody na jílové částice [44]. Voda může působit i jako nízkomolekulární změkčovadlo, tzn. že svými dipóly neutralizuje dipóly makromolekulární látky a snižuje mezimolekulární síly za zvýšení pohyblivosti segmentů [45], což je typické např. pro PA [8].

Pronikání nízkomolekulárních látek do systému probíhá hlavně mechanismem teplotně aktivované difúze, podmíněné tepelným pohybem segmentů makromolekul a přítomností volných objemů (děr) v polymeru, které vznikají a zanikají tepelným pohybem segmentů. Difúze probíhá tokem kapilárami a póry v polymerním materiálu, případně po mezifázových rozhraních v kompozitním materiálu. Nízkomolekulární látka má možnost sorbce na povrchu polymeru, difúze do polymeru nebo vzájemné interakce s polymerem jako je bobtnání nebo chemická reakce [45]. Také může dojít k difúzi reakčních produktů z vnitřku polymeru na jeho povrch či okolí. Tyto efekty přídavku nízkomolekulární látky se mohou kombinovat [46].

3.1.1 Fyzikální působení

Fyzikálně aktivní prostředí nevyvolává chemické reakce a změny vzniklé jeho působením jsou vratné. Takové prostředí vyvolává např. bobtnání až rozpouštění, vymývání některých součástí polymerního materiálu (jako jsou změkčovadla a stabilizátory). Odolnost

nanokompozitu proti tomuto působení závisí na polaritě nízkomolekulární látky i polymeru. Nepochopím polymery, jako PE, PP, PIB, PS, bobtnají nebo se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech (např. xylen blízko bodu varu), ale odolávají polárním rozpouštědlům – vodě, alkoholům. Analogicky je tomu u polymerů polárních, dobře odolávajících nepolárním rozpouštědlům a bobtnajícím v těch polárních. Rostoucí odolnost vůči těmto jevům dává vzrůstající stupeň krystalinity [47].

3.1.2 Chemické působení

Při chemickém působení dochází k odbourávání řetězců, jejich roztržení, zesíťování, změně chemické struktury nebo postranních skupin i kombinaci těchto reakcí. Ty pak vyvolávají změny, projevující se tvrdnutím nebo naopak změknutím až lepivostí. Polymery s nasycenými uhlovodíkovými řetězci jsou stále při působení nízkomolekulárních látek a přítomnost dvojných vazeb snižuje odolnost zejména proti oxidačním činidlům. Polární polymery (PA., PUR atd), resp. jejich heterovazby podléhají vlivem nízkomolekulárních látek štěpení z důvodu vazby hydroxylové skupiny [47]. Odpověď na chemickou odolnost vůči nízkomolekulárním látkám je dána nadmolekulární strukturou – krystalické polymery reagují na tyto vlivy pomaleji než ty amorfnní kvůli pomalejší difúzi nízkomolekulárních látek do polymeru.

Chemická odolnost se hodnotí z hlediska praxe pomocí typických chemikálií. Mezi polární nízkomolekulární látky patří [46]:

- voda
- soli (10%ní roztok NaCl)
- neoxidující kyseliny (25%ní roztok H₂SO₄, 10%ní roztok HCl)
- oxidující kyseliny (50%ní roztok HNO₃)

Mezi nepolární nízkomolekulární látky patří:

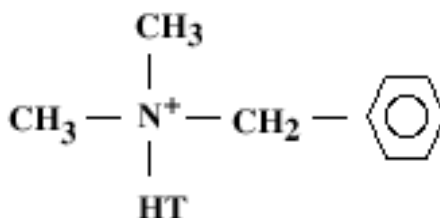
- alifatické a aromatické uhlovodíky
- rostlinné oleje
- alkoholy a ketony

Voda způsobuje hydrolyzu polykondenzátů, vymývá rozpustné katalyzátory i produkty tohoto odbourávání, které by mohly katalyzovat další degradaci. Vodou dochází také k vymývání antioxidantů a stabilizátorů [46].

3.2 Alifatické aminy

Pro získání silikátové nanočástice v přípravě nanokompozitů je důležité rozbití vrstevnaté struktury silikátů interkalací alifatickými aminy, reps. kvarterními amoniovými solemi, přičemž dosažení minimální exfoliační energie závisí na optimální délce řetězců a optimální koncentraci alifatických aminů (viz. výše) [7].

Po exfoliaci je struktura nanoplňiva rozbita na jednotlivé destičky s polárním povrchem a kvaterní amoniové soli jsou na povrchu jednotlivých exfoliovaných destiček a na rozhraní mezi polymerní maticí a plnivem. Zde dochází k fyzikální interakci mezi hydrofobní a hydrofilní složkou, jejichž vzájemná adheze je upravována pomocí kompatibilizace, úpravou povrchové energie rozhraní (látky s amfifilním charakterem a kvaterní amoniové soli). Pomocí vhodné volby interkalačního činidla (modifikátoru) lze připravit řadu nanoplňiv s charakterem exfoliovaného povrchu od polárního až k zcela hydrofobnímu, jako v případě výrobové řady Cloisite® (viz. Obr. 35), od Cloisite Na⁺ až po Cloisite 15 [50].



Obr. 35 Cloisite 10A [51]

kde HT = (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Tepelnou degradací v běžně zpracovatelských podmínkách vzniká z alifatických aminů (kvarterních amoniových solí) α -olefin, amin a jiné produkty závislé na sekundárních reakcích mezi degradačními produkty. [51]. Tepelná degradace modifikátoru ovlivňuje hydrofilitu/hydrofobitu povrchu vrstevnatého nanoplňiva a tím také míru dosažitelného stupně exfoliace [52]. Navíc produkty degradace aminů mohou dále reagovat s komponenty polymerní matrice. To může mít za následek nežádoucí zbarvení materiálů, žloutnutí apod. [53].

3.3 Aditiva

Výhodou nanokompozitů jsou rozsáhlé možnosti modifikace jejich struktury přidáním aditiv. Ta se dodávají s cílem zlepšit jejich vlastnosti nebo více vlastností, mnohdy ale také na úkor vlastností jiných. V této oblasti probíhají intenzivní výzkumy [54]. Mezi důležité typy aditiv patří stabilizátory, retardéry hoření, maziva, spojovací prostředky, modifikátory houževnatosti, nadouvadla, antistatika, plastifikátory, pigmenty a barviva. [8]

3.3.1 Stabilizátory

Stabilizátory se přidávají v malých množstvích (nejvýše 1 - 2%) za účelem zvýšení odolnosti vůči degradaci díky schopnosti zachytit volné radikály a nestabilní reakční meziprodukty, popř. je přetvořit na stabilní [8]. Bylo prokázáno, že tepelná a zejména UV stabilita nanokompozitů je mnohonásobně horší než u výchozí neplněného plastu, neboť stabilizátory v matrici neplní svoji funkci [55]. Kyslík, který se dostává do matrice, v ní může po nějakou dobu zůstat díky interferenci s jílem a iniciovat tak degradaci rychleji než u neplněných systémů. Degradace uhlovodíkových řetězců vede k vytvoření hydroxylových skupin a karbonylových skupin. Plněné systémy mají tedy vyšší absorbanci pro záření než systémy neplněné. Bylo pozorováno, že indukční perioda pro degradaci klesá i použitím kompatibilizéru (jako anhydrid kyseliny maleinové) [56].

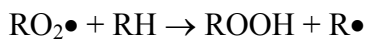
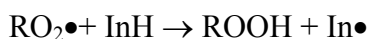
U uhlovodíků vystavených štěpení pod UV zářením bylo rovněž prokázáno, že zabudování silikátových vrstev vykazuje zvýšení úrovně štěpení. To způsobuje žloutnutí polykarbonátů, což může mít negativní vliv na optickou průhlednost a následné aplikace [55]. Rovněž u nylonu bylo prokázáno, že plněný systém začal degradovat dříve než systém čistý, což bylo vysvětleno menší stabilitou organického modifikátoru, který degradoval, přičemž obsah jílu neměl na tento jev žádný vliv. Bylo zjištěno, že degradace u nylonu může být způsobena přítomností vody v nanokompozitu, zapříčiňující hydrolytické štěpení. [57]

3.3.2 Antioxidanty

Fotolýzou, termolýzou, radiolýzou i mechanickými silami mohou vznikat radikály, které rychle reagují s kyslíkem řetězovou reakcí. Citlivost polymerů k tvorbě radikálů je dána charakterem uhlíkového řetězce, resp. ochotou poskytnout vodík peroxoradikálům za

vzniku nového radikálu. Tu mohou podporovat i látky jako nečistoty vnášené do systému spolu s plnivem. [46]

Antioxidanty se přidávají prakticky do každého systému. Působí jako inhibitory bránící napadání systému kyslíkem reakcí s radikálem mechanismem [8]:



Pokud radikál $\text{In}\bullet$ není schopen rozvíjet řetězovou reakci, dochází k inhibici a vzniku neaktivních produktů.

3.3.3 Fotostabilizátory

Fotostabilizátory jsou stísněné aminy (HAS – hindered amine stabilizer), které vytvářejí nitroxylradikály působící jako lapače alkylradikálů [8].

3.3.4 UV absorbéry

Následkem absorpce světelné energie dochází až k odbourávání polymerů. Ty jsou schopno toto záření přijímat na základě přítomnosti chromoforní skupiny jako součásti struktury nebo jako nečistoty. Skupina $\text{C}=\text{O}$ absorbuje vlnovou délku 270 - 360 nm, aromatické kruhy do 350nm, izolované vazby $\text{C}=\text{C}$ do 200-250nm. Po absorpci záření dané vlnové délky dochází k přechodu do nestabilního excitovaného stavu, v němž se přebytku energie zbavuje fyzikálními nebo chemickými cestami. Po rozetření vazby vznikají radikály, iniciující další reakce, přičemž absorbovaná energie nemusí působit v místě absorpce, ale být přenášena po řetězci a napadnout místo slabší. [46].

UV absorbéry jsou bezbarvé sloučeniny, které odrážejí UV záření před proniknutím do polymeru. Jsou prostoupeny maticí a absorbují ultrafialovou složku slunečního záření tím, že přejdou do excitovaného stavu, rychlými intramolekulárními reakcemi se deaktivují a zůstanou v původním stavu, čímž zabrání iniciaci fotooxidativního procesu polymerní matrice [8]. Pohlcená energie kvant UV záření je rozptýlena do polymerní matrice ve formě tepla – molekulárních vibrací. Jako fotostabilizátory se přidávají i pigmenty jako saze, oxidy Zn, Ti, laserové barvivo Rhodamin B [7]. - viz. výše.

Po určité době klesá účinek stabilizátoru v důsledku jeho degradace nebo kumulativní degradace polymeru. Všeobecně je stabilizace nanokompozitů v UV záření považována za problematickou [55].

3.3.5 Retardéry hoření

Retardéry hoření omezují možnost vzniku hoření nebo zpomalují hoření tím, že mění způsob pyrolýzy nebo modifikují oxidační reakce. Retardéry mohou být buď inertní a vykonávat tak funkci specifického druhu plniva či změkčovadla, nebo jsou chemicky aktivní a zabudovávají se do polymeru [8].

Retardéry obvykle obsahují halogeny nebo dusík dispergované do matrice a jejich funkcí je ředit hořlavé plynné zplodiny (CaCO_3), vytvářet ochranné vrstvy zabraňující přístupu kyslíku nebo tepla (např. tetraboritan sodný), ochlazovat systém v důsledku endotermického rozkladu retardéru ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Z chemického hlediska retardéry působí deaktivaci radikálů – terminují reakce zodpovědné za hoření ($\text{DBDO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$). Negativně ovlivňují mechanické charakteristiky – houževnatost, pevnost a tažnost, ale i odolnost vůči stárnutí, proto se stabilizují přídavkem tzv. tmavých pigmentů. V oblasti nanokompozitů s vrstevnatými silikáty dochází při termooxidačním namáhání ke vzniku na nespalitelných zbytků povrchu vrstvy. Ta pak působí jako bariéra pro další termooxidační děje. Zvyšují tedy odolnost nanokompozitních materiálů. Jedná se o sekundární efekt transportních jevů, protože tepelná degradace polymerní matrice není ovlivněna na molekulární úrovni, tj. mechanismem nechemické reakce [37].

3.3.6 Antistatika

Antistatika jsou přidávané vodivé látky s účelem vytvořit vodivou vrstvu pro zvýšení povrchové vodivosti a odstranění statického náboje. Malá elektrická vodivost totiž způsobuje, že se materiály nesnadno zbavují elektrostatického náboje, vzniklého většinou kontaktem s okolním prostředím a vyvolává negativní fyziologické působení i technické komplikace, zvyšuje nebezpečí výbuchu, podporuje usazování nečistot [8]. Přídavek antistatik ovlivňuje především tokové vlastnosti a tepelnou odolnost.

3.3.7 Maziva

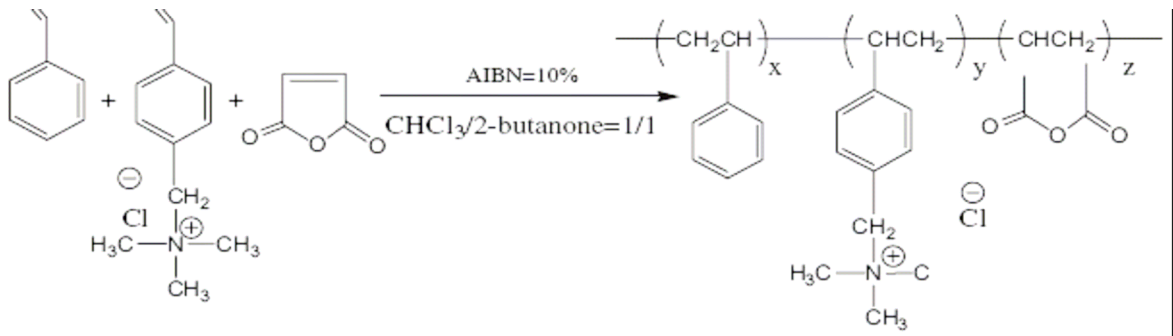
Maziva ovlivňují tokové chování polymerů v průběhu zpracování tím, že zvyšují pohyblivost řetězců, snižují viskozitu a nebezpečí termomechanické degradace, zlepšují dispergaci složek a zatékavost [58]. Jejich přítomnost však negativně ovlivňuje tepelnou odolnost, naopak houževnatost mírně lepší (např. u PVC) [59]. Mezi maziva patří vosky, (parafiny), mýdla - stearáty, atd. Vzájemné působení mezi molekulárními látkami a polymerní matricí se odehrává na úrovni molekulárních dipólů, což představuje slabé interakce, ovlivňující pohyblivost segmentů makromolekul v tavenině [57]. U některých maziv dochází v důsledku termodynamických podmínek k fázové separaci a obohacování povrchu taveniny, který je ve styku s kovovým povrchem zpracovatelských zařízení (forma, šnek, trysky), kde ovlivňuje přenos napětí mezi taveninou a stěnou zpracovatelského zařízení [8].

3.4 Kompatibilizéry

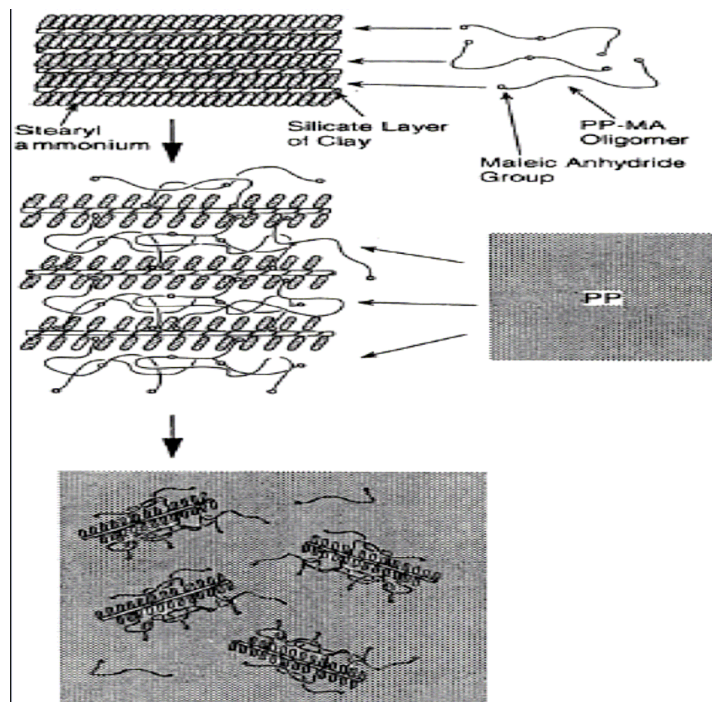
Z důvodu hydrofobnosti většiny komoditních termoplastů a hydrofilnosti vrstevnatých silikátů bývá někdy obtížné dosáhnout dobré jejich dispergace v systému. Proto se přidávají kompatibilizéry – látky zlepšující adhezi komponent polymeru a původního nebo organicky modifikovaného jílu [56].

Podstata kompatibilizačního efektu u organicky modifikovaných jílu je založena na slabých a iontových interakcích. Při kompatibilizaci se uplatňuje podobný efekt jako v případě povrchově aktivních látek, kdy část tzv. amfifilní molekuly je hydrofobní a fyzikálně se poutá k polymerní fázi a druhá část molekuly je hydrofilní a iontovou interakcí se váže k polárnímu povrchu vrstevnatého silikátu se záporným nábojem. Takto působí i již zminované kvaterní amoniové soli, které obsahují molekuly s polárním kationtem NR_4^+ , a jedním, či dvěma dlouhými nepolárními řetězci. [51]

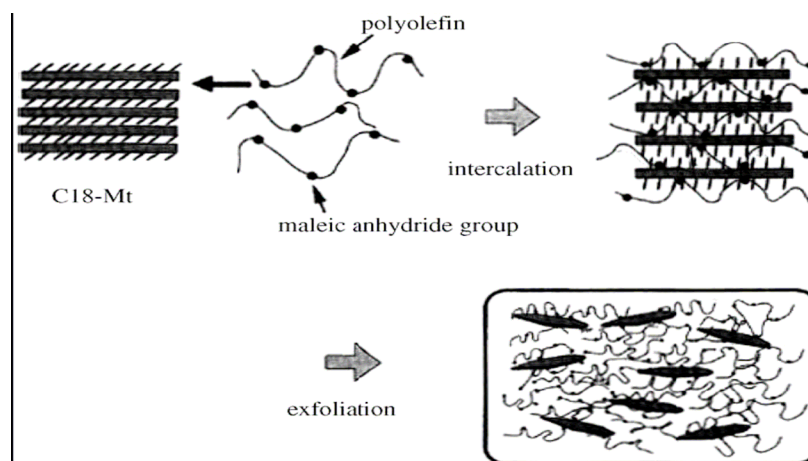
Druhou možností je aplikace kompatibilizátoru do polymerní matrice. Použití anhydridu kyseliny maleinové (MA) zvyšuje pravděpodobnost vzniku nanokompozitního systému u PP za zvýšení modulu a tepelné stability v porovnání s PP matricí bez jílu [56]. Malein anhydrid je schopen reagovat s anorganickou matricí [60]. Jako kompatibilizéry jsou používány i styren, vinylbenzyltrimetylamonium chlorid, atd.



Obr. 36 Zabudování anhydridu kyseliny maleinové do systému [61]



Obr. 37 Disperze OMLS v matrici PP s pomocí PP-MA [57]



Obr. 38 Disperze OMLS v PP-g-MA matrici [57]

3.5 Činidla upravující mezifázové rozhraní

Důležitou oblastí uplatnění molekulárních látek je úprava povrchu plniva za účelem řízení vlastností mezifázového rozhraní v kompozitech. Pro mnohá plniva se používá technologie hydrofobizace povrchu pomocí silanizačních činidel. Příkladem může být silanizace nanosiliky [60], případně mesoporézní siliky [61], chlorovanými silany za vzniku siloxanů. Druhou možností je využití hydrolyzovaných mono, di a tri silanolů. V tomto případě se modifikační činidlo váže kondezací hydroxylových skupin. Role těchto látek v nanokompozitech je dvojitá. Za prvé mají přenášet mechanické síly z matrice do plniva a z plniva do matrice. Za druhé zamezit molekulám vody přítomným v monovrstvě silikátu separovat matici od plniva, kterýmžto způsobem voda brání jejich vzájemné kohezi. [62].

Pokud má plnivo hrubý povrch (což má téměř vždy) a pokud plnivo obsahuje hydrofobní ionty, pokrývá se jeho povrch více vrstvami vody i při jeho uchování v relativně suché atmosféře, což zejména platí o alkalických plnivech. I při sušení nad 200°C zůstávají na povrchu plniv silanolové skupiny [63]. Alkoxy silanové skupiny činidel modifikujících fázové rozhraní reagují nejen s vodou, ale také s silanovými skupinami křemíkových atomů na povrchu plniva. Vázání silanové skupiny činidel modifikujících fázové rozhraní na plnivo je katalyzováno alifatickými aminy a vodný roztok alkalického pH urychluje samokondenzaci trisilanu a je nutná jeho neutralizace nestálými slabými kyselinami (jako je kyselina octová nebo oxid uhličitý). [64]

Kompozity upravované monoalkoxy nebo bisalkoxy silany jsou citlivé na vlhkost. Voda může hydrolyzovat Si-O vazby a alkalické prostředí, typické pro povrch vrstev, tuto hydrolyzu katalyzuje. [65]. Trialkoxysiloxany tvoří pouze jednu Si-O vazbu, výjimečně vazbu Si-O-Si. Nicméně, i když tyto alkoxy silany plní tu úlohu, že nereagují s povrchem, mohou reagovat se sousedním činidlem modifikujícím fázové rozhraní. V důsledku toho silany vykazují třívaznost (Si)₃O. Voda, která je buď už v systému přítomna nebo se do mezivrstvy dostává difuzí přes matici, může hydrolyzovat jednotlivé siloxanové vazby. Nicméně hydrofobní charakter vrstev brání akumulaci vody prostřednictvím hydrolyzy všech tří siloxanových vazeb, což umožňuje uvolnění a difuzi činidel modifikujících fázové rozhraní. Vratnost hydrolytické reakce a zisk entropie podporuje samoozdravovací proces, za podmínky, že je hydrolyzována jen jedna nebo dvě vazby a nenastává difuze silanu [67].

Soudržnost mezi matricí a plnivem je chráněna proti zániku vlivem vody prostřednictvím [64]:

- nepolárního hydrofobního matrixu polymeru
- neutrálního plniva, které nedovoluje difuzi vody
- relativně hydrofobních činidel modifikujícím fázové rozhraní

Vázáním činidel modifikujícím fázové rozhraní do polymerního matrixu vzniká komplexní formace vrstev, jejichž molekuly jsou propojeny siloxanovými vazbami [70] a je podporována zahříváním výrobku. Také chlorované parafíny, nebo radikálových iniciátorů jako jsou peroxidy a mohou kovalentními vazbami prosítovat siloxanovou vrstvu s polymerní matricí. To je dále typické i pro činidla modifikující fázové rozhraní obsahující S-H methakrylátové a styrylovou karbofunkční skupinu. Polymerní matrice, nesoucí esterové skupiny, může reagovat s aminosilany za vytvoření amidových skupin. Soudržnost mezi polymerem a vrstvami je založena na interakcích typu [65]:

- kovalentní vazby
- vodíkové vazby
- van der Waalsovy vazby a dipólové síly
- semipenetrující síť
- interpenetrující síť v případě, že se mezivrstva a polymerní matrice kříží

V souvislosti s fyzikálním charakterem, mechanickými a vlastnostmi a aplikacemi nanokompozitů, mohou být členěny do tří skupin: plněné elastomery, plněné termoplasty, termosetní pryskyřice. Pro všechny tyto skupiny matric je výhodná přítomnost činidel modifikujících fázové rozhraní, a to tím, že zvyšují např. modul elasticity, napět'ové vlastnosti, odolnost proti oděru [68]. U plniva s povrchem modifikovaným organickými sloučeninami může docházet k reakci se silanem.

Zajímavou skupinou molekulárních látek používaných u nanokompozitní technologii jsou látky, které mají v přípravě a funkci materiálu dvojí funkci, např. tzv. difunkční silany [71]. Ty mají na křemíku přes krátký uhlovodíkový řetězec substituovanou reaktivní organickou skupinu jako amino, merkapto, vinyl, epoxy, apod, která je schopna zabudovat se během procesu vulkanizace do matrice. Pokud je touto skupinou metyl, fenyl, jde o

silany, které se uplatňují při povrchové úpravě plniv, kde zvyšují jeho hydrofobitu. Na křemík je rovněž vázána snadno hydrolyzovatelná alkoxy skupina, která při styku s SiO_2 reaguje s volnou silanovou skupinou Si-OH , přítomnou na povrchu plniva [69]. Z tohoto vyplývá, že jsou schopny vytvářet reakci alkoskupiny se silanovými skupinami na povrchu plniva a také reakci organofunkční vulkanizačně reaktivní skupiny s polymerem. Tím vzniká chemická vazba mezi povrchem plniva a polymerem. Plnivo tedy plní funkci reaktivní skupiny a vulkanizačně reaktivní skupiny, zajišťující vazbu na povrch plniva i kovalentní vazbu do polymerní matrice, přičemž se zároveň podílí na sesíťování resp. vulkanizaci. Při modifikaci vulkanizačně reaktivních skupin je rozhodující jejich účast (přímá nebo nepřímá) na síťování, a to ve formě reaktivních štěpných produktů. To způsobuje schopnost hydrolyzy při reakci s volnými silanovými skupinami na povrchu plniva [70]. Nejpoužívanější skupinou jsou polysulfidy s reakční skupinou $-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, a to nejen pro schopnost zvyšovat hodnoty modulů a výslednou pevnost systému, ale také pro schopnost působit jako vulkanizační činidlo. Pomocí dvojfunkčních činidel mohou být modifikovány i systémy elastomer/termoplast [72].

ZÁVĚR

Nanokompozity, nanokompozitní systémy obohacené plnivými a molekulárními látkami, vnášené spolu s plnivem do nanokompozitů záměrně nebo jako nežádoucí příměs, popřípadě vznikající při zpracování, stárnutí materiálu a vystavení okolním podmínkám včetně jejich vzájemných interakcí, kterým se tato rešerše věnuje, představují v posledních letech velkou výzvu k pochopení zákonitostí funkce těchto materiálů, což je nezbytně nutné pro jejich následné aplikace.

V rámci Evropské unie jsou nanotechnologie, zahrnující i problematiku nanokompozitů, jejich plniv a látek importovaných do těchto systémů, považovány za jeden z hlavních cílů oblasti vědy a výzkumu. O tom svědčí i fakt, že jenom v loňském roce bylo investováno do těchto programů 1,15 miliardy eur. Od roku 2003 jsou nanotechnologie jedním ze sedmi hlavních cílů 6. rámcového programu (zejména prostřednictvím projektů LIFE, IST a GROWTH) a počítá se s nimi i pro 7. rámcový program, který začne v roce 2007. Také v České republice existuje skupina vědců, kteří se touto velice perspektivní oblastí intenzivně zabývají pod skupinou Czech Nano-team, vzniklou v roce 2003.

Nanokompozity a plněné nanokompozity, poutající velký zájem jak v oblasti vědy, tak i průmyslu. A to pro své unikátní vlastnosti, jejichž zlepšení vykazují v mnoha oblastech možných aplikací ve srovnání s jejich tradičními makro a mikroprotějšky. Tato zlepšení jsou patrná zejména u modulů dynamické mechanické analýzy a napěťových vlastností, hořlavosti, propustnosti pro plyny i kapaliny, iontové vodivosti, optické průsvitnosti, biodegradability, odolnosti vůči poškrábání, atd. Naproti tomu, ale zbývá vyřešit otázku tepelné degradace a degradace pod UV zářením, kdy těmito vlivy dochází k poškození nanokompozitů. Ve všech studovaných systémech hraje velmi zajímavou roli také významný další faktor, a to molekulární složka.

Úloha makromolekulárních látek, které jsou různými cestami vnášeny do systémů nanokompozitů spolu s plnivem. Tyto látky mohou významně, pozitivně i negativně, ovlivnit funkčnost a následné použití těchto materiálů. Lze tudíž předpokládat, že objasnění vlivu působení těchto látek, jako voda a polární látky, aditiva, kompatibilizéry nebo činidla modifikujících fázové rozhraní v nanokompozitech s plnivem, na finální materiálové vlastnosti, bude klíčovou oblastí jejich poznání a využití.

Velmi perspektivní jsou tyto v oblasti obalových materiálů v potravinářském průmyslu [74] a také při výrobě autoskel, která by měla být v ČR zanedlouho zahájena. Pro své unikátní vlastnosti se tyto materiály bezesporu budou uplatňovat na velice širokém poli oborů – např. v medicíně jako náhrady kloubů, chlopní, tkání, lab-on-chip technologie umožňující analýzu tělních tekutin; dále biotechnologiích; elektrotechnologiích jako vysokokapacitní záznamová media, logické obvody na molekulární úrovni, zobrazovací zařízení s vysokým rozložením, fotomateriály a fotočlánky, materiály pro uchovávání a konverzi energie. Významou úlohu mohou mít v průmyslu automobilovém pro výrobu katalyzátorů, supertvrdých povrchů s nízkým třením, samočisticí nepoškrábatelné laky i ve stavebnictví jako izolační materiály, samočisticí fasádní povrchy a antiadhezní povrchy [4]. Jistě bude pokračovat i rozvoj jejich využití v konstrukčních materiálech s maticemi z komoditních plastů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] www.nanosilver.cz/nanotechnologie, Nanotechnologie (21.02.2006)
- [2] www.naseevropa.cz, Nanotechnologie (21.02.2006)
- [3] www.muweb.cz/veda/centrum/prefa.htm, Nanotechnologie (21.02.2006)
- [4] www.technik.ihned.cz, Nanotechnologie (16.03.2006)
- [5] www.ABZ.cz, Pojem kompozit (16.03.2006)
- [6] www.volny/ktechnologie/materialy/kompozity_faze_matrice. Libor Kolman - Dílna, (28.02.2006)
- [7] www.cts.cuni.cz/vesmir, Jily nejen v optoelektronice a farmacii (28.02.2006)
- [8] HORÁK, FORTELNÝ, SIKORA, Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie
- [9] www.shm-cz, PDV vsravy SHM (16.03.2006)
- [10] S. SINHA RAY, M. OKAMOTO, Polymer/layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing
- [11] GIANNELIS EP, Polymer layered silicate nanocomposites. AdvMater 1996;8:29–35.
- [12] GIANNELIS EP, KRISHNAMOORTI R, MANIAS E. Polymer-silicate nanocomposites: model systéme for confined polymers and polymer brushes. Adv Polym Sci 1999;138:107–47.
- [13] www.dictor.net/zaloha_sasa/miner_skripta/system_min/montmorillonit.php, Mineralogie (16.03.2006)
- [14] Západočeská univerzita v Plzni, Ústav mezioborových studií. Skripta do mineralogie 16.03.2006
- [15] KRISHNAMOORTI, VAIA RA, GIANNELIS EP. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. Chem Mater 1996;8:1728–34.
- [16] BLUMSTEIN A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. J Polym Sci A 1965;3:2665–73.

- [17] LAGALY G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* 1986;22:43–51.
- [18] VAIA RA, PRICE G, RUTH PN, NGUYEN HT, LICHTENHAN J. Polymer/layered silicite nanocomposites as high performance ablative materials. *Appl Clay Sci* 1999;15:67–92.
- [19] MORGAN AB, GILMAN JW. Characterization of poly-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission elektron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study. *J Appl Polym Sci* 2003;87:1329–38.
- [20] VAIA RA, GIANNELIS EP. Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* 1997;30:7990–9.
- [21] THENG BKG. Formation and properties of clay–polymer complexes. Amsterdam: Elsevier; 1979.
- [22] VAIA RA, GIANNELIS EP. Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules* 1997;30:8000–9.
- [23] CHEMagazín, číslo5, ročník XIV, 2004, Modelování supramolekulárních systémů
- [24] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Structure–properte relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/ layered silicite nanocomposites. *Macromolecules* 2003;36: 2355–67.
- [25] ALEXANDRE M, DUBOIS P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Engng R* 2000;28:1–63.
- [26] HAPLIN JC, KARDOS JL. The Halpin–Tsai equations: a review. *Polym Engng Sci* 1976;16:344–52.
- [27] LIU X, WU Q. PP/clay nanocomposites prepared by graftingmelt intercalation. *Polymer* 2001;42:10013–9.
- [28] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, OKADA A, KURAUCHI T, KAMIGAITO O. One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1993;31:1755–8.

- [29] MULHAUPT R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol Mater Engng* 2000; 275:8–17.
- [30] ZILG C, MULHAUPT R, FINTER J. Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydridecured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem Phys* 1999;200:661–70.
- [31] SINHA RAY S, YAMADA K, OKAMOTO M, UEDA K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* 2003;44:857–66.
- [32] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, OKADA A, FUKUSHIMA Y, KURAUCHI T, KAMIGAITO O. Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid. *J Mater Res* 1993;8:1185–9.
- [33] LEPOITTEVIN B, DECVALCKENAERE M, PANTOUSTIER N, ALEXANDRE M, KUBIES D, CALBERG C, JEROME R, DUBOIS P. Poly (1-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer* 2002;43:4017–23.
- [34] FLORENCIO G. RAMOS FILHO, TOMAS JEFERSON A. MÉLO, MARCELO S. RABELLO and SUÉDINA M.L. SILVA, Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 89, Issue 3, , September 2005, Pages 383-392
- [35] F.Bertini, M. Canetti: Characteization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites
- [36] FUJIWARA S, SAKAMOTO T. Flammability properties of Nylon- 6/mica nanocomposites. Kokai patent application, no. SHO511976-109998; 1976.
- [37] YANO K, USUKI A, OKADA A, KURAUCHI T, KAMIGAITO O. Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid. *Polym Prepr (Jpn)* 1991;32(1):65–7.
- [38] VAIA RA, VASUDEVAN S, KRAWIEC W, SCANLON LG, GIANELLIS EP. New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv Mater* 1995;7:154–6.

- [39] ALEXANDRE M, DUBOIS P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Engng R* 2000;28:1–63.
- [40] TETTO JA, STEEVES DM, WELSH EA, POWELL BE. Biodegradable poly(1-caprolactone)/clay nanocomposites. *ANTEC'99*. p. 1628–32.
- [41] NAM PH, MAITIP, OKAMOTO M, KOTAKA T. FOAM processing and cellular structure of polypropylene/clay nanocomposites. *Proceeding Nanocomposites*, June 25–27, 2001, Chicago, Illinois, USA: ECM Publication; 2001.
- [42] MAITI P, NAM PH, OKAMOTO M, KOTAKA T, HASEGAWA N, USUKI A. Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of propylene/clay nanocomposites. *Macromolecules* 2002;35:2042–9.
- [43] MEDELLIN-RODRIGUES FJ, BURGER C, HSIAO BS, CHU B, VAIA RA, PHILLIPS S. Time-resolved shear behavior of end-tethered nylon 6–clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. *Polymer* 2001;42:9015–23.
- [44] www.izolace.cz/index.asp?module=ActiveWeb&page=WebPage&s=izolace2004-pred13
- [45] I. MERDAS, F. THOMINETTE, A. TCHAKHTCHI and J. VERDU, Factors governing water absorption by composite matrices, *Composites Science and Technology*, Volume 62, Issue 4, , March 2002, Pages 487-492.,
- [46] J. MLEZIVA, J. ŠŇUPÁREK: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. přepracované vydání, Sobotáles, Praha 2000
- [47] *Polymer handbook*
- [48] C. DOMINGO, R. W. ARCÍS, E. OSORIO, R. OSORIO, M. A. FANOWICH, R. RODRIGUES-CLEMENTE AND M. TOLEDANO, Hydrolytic stability of experimental hydroxyapatite-filled dental composite materials, *Dental Materials*, Volume 19, Issue 6, , September 2003, Pages 478-486
- [49] V.A. BURYACHENKO, A. ROY, K. LAFDÍ, K.L. ANDRESON AND S. CHELLAPILLA, Multi-scale mechanics of nanocomposites including interface: Experimental and numerical investigation, *Composites Science and Technology*,

Volume 65, Issues 15-16, 20th Anniversary Special Issue, December 2005, Pages 2435-2465.

- [50] www.nanoclay.com/ (05.05.2006)
- [51] DHAWALI DHARAIYA and SADHAN C. JANA, Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay, *Polymer*, Volume 46, Issue 23, , 14 November 2005, Pages 10139-10147.
- [52] RHUTESH K. SHAH, D.R. PAUL, Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites
- [53] DELOZIER DM, ORWOLL RA, CAHOON JF, JOHNSTON NJ, SMITH JG, CONNELJW. *Polymer* 2002;43(3):813–22.
- [54] RUDOLF PFAENDNER, How will additives shape the future of plastics?, *Polymer Degradation and Stability*, In Press, Corrected Proof, , Available online 17 April 2006,
- [55] J. PANDEY, K. REDDY, A.KUMAR. R. SINGH: An overview on the degradability of polymer nanocomposites
- [56] XIAOXIA ZHENG, DAVID D. JUANY: Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride
- [57] VANDER HART DL, ASANO A, GILMAN JW. *Chem Mater* 2001; 13:3796-809
- [58] *Polymer additives handbook*
- [59] ESMAIL O. ELAKESH, T. RICHARD HULL, DENNIS PRICE AND PETER CARTY, Effect of stabilisers and lubricant on the thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC), *Polymer Degradation and Stability*, Volume 88, Issue 1, 9th European Conference on Fire Retardant Polymers, April 2005, Pages 41-45..
- [60] LASLO SZAZDI, BELA PUKANSZKI, JR., ENIKO FÖLDES AND BELA PUKANSZKY, Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites, *Polymer*, Volume 46, Issue 19, Controlled Macromolecular Synthesis and Controlled Architectures - Supramolecular Polymer Assemblies, 8 September 2005, Pages 8001-8010.

- [61] MMAURIZIO AVELLA, FEDERICA BONDIOLLI, VALERIA CANIILLO, EMILIA DI PACE, MARIA EMANUELA ERRICO, ANNA MARIA FERRARI, BONAVENTURA FOCHER AND MARIO MALINCONICO, Poly([epsilon]-caprolactone)-based nanocomposites: Influence of compatibilization on properties of poly([epsilon]-caprolactone)-silica nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Volume 66, Issues 7-8, , June 2006, Pages 886-894.,
- [62] HENGQUAN YANG, GAOYONG ZHANG , XINLIN HONG AND YINYAN ZHU, Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ and CH_3SiCl_3 : combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 68, Issues 1-3, , 8 March 2004, Pages 119-125.
- [63] D. OLMOS, R. LÓPES-MORÓN AND J. GONZÁLES-BENITO, The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface, *Composites Science and Technology*, In Press, Corrected Proof, , Available online 27 April 2006, .
- [64] JACEK NAWROCKI, The silanol group and its role in liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, Volume 779, Issues 1-2, , 29 August 1997, Pages 29-71.
- [65] H.R. KRIECHEDOF: Silicon in Polymer Synthesi
- [66] CHRISTOS J. TSENOGLOU, SYLVA PAVLIDOU AND CONSTANTINE D. PAPASPYRIDES, Evaluation of interfacial relaxation due to water absorption in fiber-polymer composites, *Composites Science and Technology*, In Press, Corrected Proof, , Available online 27 April 2006
- [67] MAILA CASTELLANO, LUCIA CONZATTI, GIOVANNA COSTA, LUCIANO FALQUI, ANTONIO TURTURRO, BARBARA VALENTI AND FABIO NEGRONI, Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement, *Polymer*, Volume 46, Issue 3, , 26 January 2005, Pages 695-703.
- [68] D. OLMOS, R. LÓPES-MORÓN and J. GONZÁLES-BENITO, The nature of the glass fibre surface and its effect in the water absorption of glass fibre/epoxy

- composites. The use of fluorescence to obtain information at the interface, *Composites Science and Technology*, In Press, Corrected Proof, , Available online 27 April 2006,
- [69] A. ANSARIFAR, S.F. SHIAH AND M. BENNET, Optimising the chemical bonding between silanised silica nanofiller and natural rubber and assessing its effects on the properties of the rubber, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 26, Issue 6, , September 2006, Pages 454-463.
- [70] A. ANSARIFAR, A. AZHAR, N. IBRAHIM, S. F. SHIAH and J. M. D. LAWTON, The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 25, Issue 1, , February 2005, Pages 77-86
- [71] J. W. TEN BRINKE, S. C. DEBNATH, L. A. E. M. REUVEKAMPp and J. W. M. NOORDEMEER, Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites, *Composites Science and Technology*, Volume 63, Issue 8, Pages 1165-1174.
- [72] M. A. ANSARIFARr, L. K. CHONG, J. ZHANG, A. BELL AND R. J. ELLIS, Effect of bifunctional organosilane on the joint strength of some natural rubber compounds to nylon 6,6, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 23, Issue 3, , 2003, Pages 177-188.
- [73] www.dictor.net/zaloha_sasa/miner_skripta/system_min/s_495.php
- [74] PEERASAK SANGUANSRIi and MARY ANN AUGUSTIN, Nanoscale Materials Development - A Food Industry Perspective, *Trends in Food Science & Technology*, In Press, Accepted Manuscript, , Available online 19 May 2006, .

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AA	Akrylamid
AEA	N,N-dimetylaminoetyl akrylát
DMFA	Dimetylformamid
G'	Střední modul
G''	Ztrátový modul
HAS	Hindered amine stabilizer – stísněný amid
HMW	Vysokomolekulární látka
HRR	Rychlost uvolňování tepla (Heat release rate)
HDT	Heat distortion temperature
LMW	Nízkomolekulární látka
MA	Anhydrid kyseliny maleinové
MMT	Montmorillonit
MMW	Středněmolekulární látka
N6	Nylon-6
OMLS	Organický modifikovaný vrstevnatý silikát
PA	Polyamid
PAA	N,N-dimetylaminoethylakrylátamin
PE	Polyetylen
PEO	Polyetylenoxid
PIB	Polyizobutylen
PLA	Polylaktid
PCL	Poly ε-kaprolaktam
PLS	Polymer/vrstevnatý silikát
PMMA	Polymethylmetakrylát

PP	Poplypropylen
PS	Polystyren
PUR	Polyuretan
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
QA ⁺	Kvarteramoniový kationt
SPN	Dietylmetylamonium modifikovaný smektiti
TGA	Termogravimetrická analýza
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie.
WAXD	Rozptyl širokoúhlých X paprsků

Byly použity symboly řecké abecedy.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Historický vývoj relativního významu různých druhů materiálů, [4]	10
Obr. 2 Typy agregátů a aglomerátů [8].....	15
Obr. 3 Polymerní matrice v aglomerátech [8]	15
Obr. 4 Struktura nanokrystalického kompozitu [9]	16
Obr. 5 Nanovrstevná struktura [9]	17
Obr. 6 TEM nanovrstva [9].....	17
Obr. 7 Struktura vrstevnatého silikátu [10]	19
Obr. 8 Struktura vrstevnatých polysilikátu [8]	19
Obr. 9 Struktura jílových minerálů [14]	21
Obr. 10 Uspořádání alkylamiových iontů ve vrstevném silikátu [8].....	22
Obr. 11 Typy polymer/vrstevnatý silikát – nanokompozity [10]	24
Obr. 12 Interkalace polymeru přímo, interkalace monomeru polymerací in-situ, koprecipitace ze společného rozpouštědla [8].....	26
Obr. 13 Ilustrace syntézy Nylon6/jílový nanokompozit [21]	27
Obr. 14 Ilustrace iontové výměny saponitu s $[Zr(\eta-C_5H_5)_2Me(thf)]BPh_4$	28
Obr. 15 Vytváření kovalentních vazeb polimid/vrstevnatý silikát [11]	28
Obr. 16 Modifikace fluorohektoritu a polymerace ethylenu [11].....	29
Obr. 17 Fragment struktury montmorillonitu interkalovaného komplexem $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [23]	30
Obr. 18 Strukturní fáze montmorillonitu interkalovaného rhodaminem [23]	30
Obr. 19 Vývoj struktury a exfoliační energie montmorillonitu interkalovaného oktadecylaminem v závislosti na koncentraci molekul hosta. [23].....	31
Obr. 20 Polymerní řetězce interkalované v OMLS [10].....	31
Obr. 21 Disperze Na^+ -MMT v nylonu [10]	31
Obr. 22 Dynamická mechanická spektra [27]	34
Obr. 23 Efekt přídatku jílu na modul tažnosti N6/OMLS nanokompozitů [28].....	34
Obr. 24 Závislost modulu tažnosti na obsahu jílu [29].....	36
Obr. 25 Efekt obsahu MMT na mez pevnosti pro LMW, MMW, HMW nanokompozity [30]	36
Obr. 26 Ilustrace formace vodíkových vazeb v N6/MMT nanokompozitu [10].....	37

Obr. 27 Závislost teploty degradace pro různé obsahy jílu [10].....	38
Obr. 28 Teplotní závislost úbytku hmoty pro PLC systémy [33].....	39
Obr. 29 HRR pro PS a tři druhy nanokompozitů [36].....	40
Obr. 30 Vytvoření klikatých cest v PLS nanokompozitech [37].....	40
Obr. 31 Spektra pro PVA a PVA plněné 4 a 10hm% MMT [39].....	41
Obr. 32 Rozklad PLA a PLACN4 [10].....	42
Obr. 33 Proces nukleace a růstu N6 v N6CN [10].....	43
Obr. 34 Vodíkové vazby PBS a jílu [10].....	46
Obr. 35 Cloisite 10A [51].....	47
Obr. 36 Zabudování anhydridu kyseliny maleinové do systému [61].....	52
Obr. 37 Disperze OMLS v matrici PP s pomocí PP-MA [57].....	52
Obr. 38 Disperze OMLS v PP-g-MA matrici [57].....	52

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Nejdůležitější skupiny fylosilikátů [73]	20
---	----