

Porozimetrie
– využití v oblasti nanokompozitů

Ondřej Soukeník

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 SOUKENÍK**

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

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Porozimetrie - využití v oblasti nanokompozitů**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerži na zadané téma, které bude obsahovat:

- základní principy metody
- možnosti implementace pro nanokompozity
- závěrečné shrnutí poznatků



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Tomáš Peprníček

Ústav inženýrství polymerů

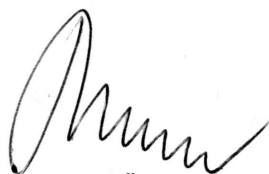
Datum zadání bakalářské práce:

13. února 2006

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

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

Ve Zlíně, 1. 6. 2006

.....

Ondřej Soukeník

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na zmapování měřicí metody porozimetrie. Porovnává různé metody porozimetrického měření a ukazuje princip měření. Dále se bakalářská práce zabývá kompozitními a nanokompozitními materiály, nanokompozitními plnivy, jejich vlastnostmi a využitím. Práce se také snaží zachytit možná využití porozimetrických měření v praxi a jejich využití v oblasti nanokompozitů.

V závěrečné části je na praktické ukázce naznačena aplikace měření, interpretace dat a porovnání přírodního a modifikovaného jílu.

Klíčová slova: Porozimetrie, nanokompozity, kompozity, jíly, Cloisite[®], Nanofil[®]

Abstract

This bachelor thesis deals with porosimetry as measuring method. Presented retrieval compares different methods of porosimetry and shows some principle of measuring. In following, the bachelor thesis describes composite and nanocomposite materials and nanocomposite fillers, their properties and usage. This work tries to show possibility of porosimetry measurements in practice and its application in the field of nanocomposites. The last part concentrates on practical examples of measurements follows by data interpretation and comparison between both natural and modified clays.

Keywords: Porosimetry, nanocomposites, composites, clays, Cloisite[®], Nanofil[®]

OBSAH

ÚVOD	8
1. POROZIMETRIE	9
1.1 CO JE POROZIMETRIE	9
1.2 DRUHY POROZIMETRIE	9
1.2.1 Rtuťová porozimetrie	9
1.2.2 Jak funguje pórový proces	11
1.2.3 Plynová porozimetrie	11
1.2.4 Optická porozimetrie	12
1.2.5 Využití metody optické porozimetrie	13
1.2.6 Rentgenová mikrotomografie	13
2. NANOKOMPOZITY	14
2.1 CO JSOU TO NANOKOMPOZITY	14
2.2 PŘÍRODNÍ NANO-PLNIVA – JÍLY	15
2.2.1 Montmorillonit	16
2.2.2 Vlastnosti jílu	17
2.3 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	17
2.4 SYNTETICKÁ NANO-PLNIVA	18
2.5 VYUŽITÍ NANOKOMPOZITŮ	19
3. POUŽITÍ POROZIMETRIE	19
3.1 POROZIMETRICKÉ MĚŘENÍ	19
3.2 POROZIMETRIE V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	20
3.3 HYDROGEOLOGIE	21
3.4 STRUKTURNÍ GEOLOGIE	21
3.5 SEDIMENTOLOGIE	21
3.6 PROSPEKCE (PRŮZKUM) LOŽISEK ROPY A ZEMNÍHO PLYNU	21
4. PRAKTICKÁ UKÁZKA	22
4.1. MĚŘENÍ A GRAFY	22
4.2. ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	26
4.3. APLIKACE POZNATKŮ	27

<i>UTB ve Zlíně, Fakulta technologická</i>	7
ZÁVĚR	28
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	29
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	31
SEZNAM OBRÁZKŮ	32
SEZNAM ROVNIC	33
SEZNAM TABULEK	34

ÚVOD

V dnešní době nadzvukových dopravních letadel, cest do vesmíru, v době kdy medicína dokáže nahradit části lidského těla umělými implantáty, je třeba hledat stále nové, pevnější, odolnější a lehčí materiály abychom mohli uspokojit veškeré lidské potřeby. K objevování a zkoumání těchto materiálů je zapotřebí také znát mechanismy a postupy, kterými se dají nejrůznější, třeba i nanometrické materiály zkoumat a měřit jejich vlastnosti.

Jednou z těchto metod je také porozimetrie. Především rtuťová porozimetrie, která je velmi jednoduchá a dostupná. Je založena na jevu kapilární deprese. Rtuť je pod kontrolovaným tlakem vtlačována do pórů materiálu a podle rychlosti a potřebného tlaku jsou zjišťovány charakteristiky vzorku. Touto metodou lze určovat velikost, distribuce ale i tvar pórů a povrchu měřených materiálů. Měření mohou být jak celé pevné kusy nejrůznějších hornin či kamenů, ale také práškové látky jako jsou jíly, jejichž molekuly mají rozměry v řádech mikrometrů a často i nanometrů.

A jsou to právě jíly, které jsou důležité ve spojení s plasty, se kterými vytvářejí unikátní materiály zvané nanokompozity. Jejich pevnost a tvrdost dosahuje úrovně kovů, avšak jsou mnohem houževnatější, nepodléhají korozi a hlavně jejich hmotnost je ve srovnání s kovy mnohem nižší.

Právě na jíly se dá aplikovat měřicí metoda rtuťové porozimetrie velice dobře. Pro výrobu nanokompozitů je důležité vědět, jaký má testovaný jíl povrch, dá se z toho usoudit, jaký vliv bude mít přítomnost jílu v polymerní matici.

V dnešní době se však porozimetrie používá nejčastěji v geologii či stavebnictví. V těchto odvětvích jsou totiž kvalita a vlastnosti materiálů základem jakékoliv práce.

V mé práci se tedy dozvíte, co to vlastně porozimetrie je, jak funguje, kterými postupy lze získat informace o porozitě látek. Mým hlavním cílem však bylo zjistit, jak je možno porozimetrii použít ve spojení s nanokompozity a nanokompozitními plnivými. Proto jsem zde také zařadil několik základních a nejdůležitějších informací o tomto druhu materiálů a surovinách k jejich výrobě.

1. POROZIMETRIE

1.1 Co je porozimetrie

Porozimetrie je důležitá technika ke zkoumání pevných látek. Dává informace o povrchu a porozitě pevných látek, o jejich struktuře a povrchové stavbě.

1.2 Druhy porozimetrie

Pórovitost materiálu je možno zjistit několika mechanizmy a proto také vzniklo několik druhů porozimetrických měření, které jsou založena na těchto mechanizmech. Nejčastěji používaná je metoda vysokotlaké rtuťové porozimetrie (MIP), dále plynové porozimetrie, optické porozimetrie a ke stanovení velikosti a distribuce pórů se používá také rentgenová mikrotomografie.

1.2.1 Rtuťová porozimetrie (MIP)

Porozita pevných a práškových materiálů je často určována rtuťovou porozimetrií (MIP). Tato technika poskytuje detailní informace o objemu, hustotě a specifickém povrchu pórů. Zároveň tyto informace mohou být použity k zjištění tvaru a struktury pórů[1].

Rtuťová porozimetrie je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která ji nesmáčí (tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Tento tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Mezi velikostí tlaku a nejmenším poloměrem pórů R , které jsou při tomto tlaku ještě zaplněny, platí Laplaceova-Youngova rovnice ve tvaru

$$h \cdot \rho \cdot g = p = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{R} \quad (1) [2]$$

Kde γ je povrchové napětí rtuti, ρ - hustota rtuti, R – poloměr póru kruhového průřezu, g – tíhové zrychlení, h – výška sloupce rtuti v póru θ - úhel smáčení póru rtutí a p – celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru. Každý přírůstek tlaku způsobí, že rtuť vnikne do další frakce pórů příslušně menšího poloměru, takže postupným zvyšováním tlaku a současným měřením objemu rtuti vtačené do pórů lze zjistit rozdělení objemu pórů podle velikosti. Uvedený vztah platí však jen za několika zjednodušujících parametrů:

- Póry studovaného materiálu mají válcovitý tvar s pevnými stěnami, které se použitým tlakem nedeformují (předpoklad pravidelného válcovitého póru ovšem není v reálné tuhé látce splněn a veličina R má význam efektivního poloměru), korekce na

elastickou kompresibilitu tuhé látky bývá zaváděna až při tlacích několika desítek MPa, její zanedbání však nezpůsobí významnější zkreslení výsledků.

- Je známa hodnota kontaktního úhlu – tento předpoklad nebývá vždy splněn; např. pro úhel smáčení mezi rtutí a povrchem aktivního uhlí byly navrženy hodnoty od 128° do 142°.

- Povrchové napětí rtuti nezávisí na velikosti póru, do něhož byla rtuť vtlačena, ani na použitém tlaku. Fyzikální smysl povrchového napětí je zachován ještě pro póry s efektivním poloměrem 3,5 nm. Na tlaku závisí povrchové napětí rtuti velmi málo[2].

Při provádění vysokotlaké rtuťové porozimetrie je na vzorek pórovité látky ponořené ve rtuti (jako nesmáčivé kapalině) působeno různou úrovní tlaku. Toto působení je prováděno jednou ze dvou metod.

a) Skenování: tlak vzrůstá spojitě

b) Vyrovnávání: tlak zůstává po určitou dobu, po kterou jsou sbírána data, na stejné úrovni, poté se skokově nastaví další hladina tlaku

Vyrovnávací metoda poskytuje detailní, komplexní a přesná data. Skenovací metoda je rychlá a poskytuje vysoce opakovatelnost měření, ovšem přesnost může být snížena. Má sklon ukazovat nižší průnik rtuti do objemu pórů tedy nižší velikost pórů. Tudíž se tato metoda hodí pro potřebu většího opakování a nižší přesnosti měření[3].



Obrázek č. 1: Rtuťový porozimetr. Micromeritics' AutoPore IV 9500 Series [4]

1.2.2 Jak funguje pórový proces

Proniknutí rtuti není okamžité, rtuť začne vnikat do otvoru póru až ve chvíli, kdy tlak překročí hodnotu odpovídající otevření průměru póru. Ale čas odpovídající zaplnění celého póru rtuť závisí nejen na objemu póru, ale i jeho tvaru.

Průměr pórů se dá vypočítat pomocí Washburnovy rovnice:

$$D = \left(\frac{1}{P}\right) \cdot 4\gamma \cdot \cos \theta \quad (2) [5]$$

D je průměr pórů, P je aplikovaný tlak, γ je povrchové napětí rtuti a θ je úhel smáčení.

Póry nejsou jednoduché kapiláry, ale jejich tvar je složitý a proměnlivý. Proto se pórovitost materiálu popisuje pomocí distribuce pórů, což je funkce stanovující velikost a rozdělení pórů.

$$P_c = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho}\right) [\%] \quad (3) [6]$$

Kde ρ_v je objemová hmotnost látky [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] a ρ je měrná hmotnost látky [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Vyrovňovací metoda podrží tlak na stejné úrovni, dokud se celá dutina póru nezaplní. Ale když není vyrovňovací metoda správně použita a zaplnění pórů není úplné v době, kdy přístroj provádí měření, je měření nepřesné

1.2.3 Plynová porozimetrie

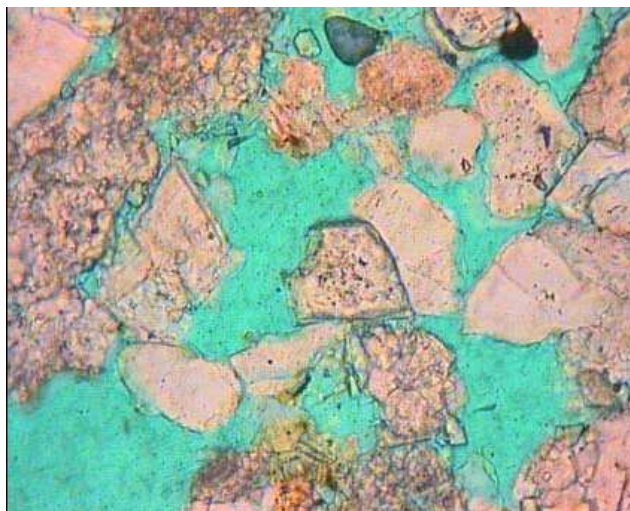
Plynová adsorpční technika je prováděna zavedením známého objemu plynu, většinou dusíku, do pevného materiálu v pokusné nádobce za kryogenní teploty kolem -196°C . Při kryogenní teplotě způsobí slabé mezimolekulární síly adsorbování molekul plynu pevného materiálu. Adsorbovaný plyn je přidáván ke vzorku po kontrolovaných dávkách, tlak v pokusné nádobce je měřen po každém přídávku plynu. Mezi tlakem a objemem plynu v nádobce je přímá úměra[7]. Z měření redukovaného tlaku při adsorpci, pomocí zákona o ideálním plynu, může být určen objem pohlceného plynu vzorkem.



Obrázek č. 2: Plynový porozimetr TriStar 3000 [8]

1.2.4 Optická porozimetrie

Optická porozimetrie je jedním z moderních způsobů výzkumu pórovitosti materiálů, která poskytuje informace o pórové struktuře na základě analýzy obrazových dat a optického pozorování. Jde o soubor technologických a analytických procedur, které na sebe úzce navazují. Základem metodiky optické porozimetrie je vizualizace pórové sítě pro účely jednoduché identifikace jejích jednotlivých elementů, které se dosahuje vyplněním pórových prostorů v určitém reprezentativním objemu vzorku materiálu zbarvenou polymerizující látkou. Takto zvýrazněná pórová síť (obr. 3) je odkrytá v řezu rovinou mikroskopického výbrusu, ze kterého je možné vykonat potřebné pozorování a pokrýt snímky celou plochu. Metoda pracuje s 2D údaji, jako jsou obsah a počet pórů a geometrie pórů v záběrech pórové sítě, pomocí kterých je možné stereologickými metodami stanovit vlastnosti 3D struktury[9].



Obrázek č. 3: Vizualizovaná pórová síť v mikroskopickém výbrusu[9]

1.2.5 Využití metody optické porozimetrie

Optická porozimetrie (OP) je integrální metoda a vhodná syntéza metodických postupů umožňuje její aplikaci nejen v různých směrech geologického výzkumu, anebo v oboru těžebního průmyslu, ale i ve stavebnictví, energetice a architektuře. V geologických disciplínách je možno využít optickou porozimetrii prakticky ve všech oblastech výzkumu, teda všude tam, kde se věnuje pozornost transportu kapalného a plynného média (ropa, zemní plyn) a pevné fáze (např. různé typy hornin). Z uvedeného vyplývají možnosti využití OP v hydrogeologii, inženýrské, enviromentální a strukturní geologii, sedimentologii, a při plánování ložisek uhlovodíků[9].



Obrázek č. 4: Impregnační aparatura pro optickou porozimetrii[9]

1.2.6 Rentgenová mikrotomografie

Výpočtová mikrotomografie (CMT) používající urychlovače rentgenového záření je používána k nedestruktivnímu zobrazení trojrozměrné struktury materiálových systémů. Z šedé škály zaplněných a prázdných prostor je na základě trojrozměrné osové analýzy prázdných prostor spočítána porozita a distribuce velikosti pórů. Výsledky této analýzy byly shledány odpovídajícími měřeními rtuťové porozimetrie[10].

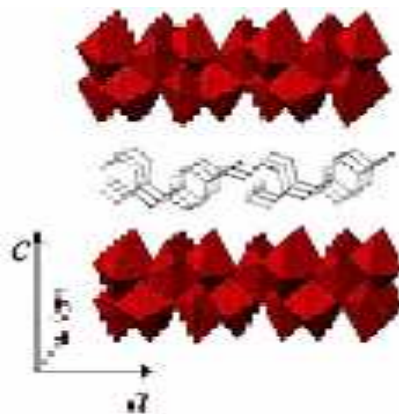
2. NANOKOMPOZITY

2.1 Co jsou to nanokompozity

Kompozitem je nazýván materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponent nebo fází o výrazně se lišících fyzikálních a chemických vlastnostech[11].

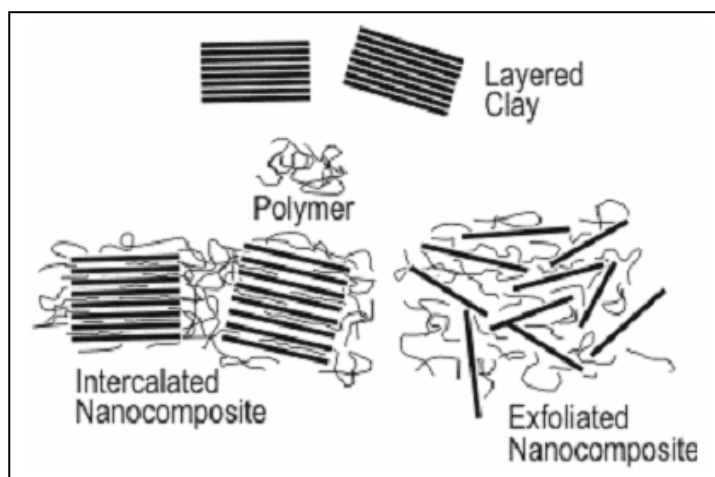
Nanokompozity. Jsou dalším aktuálním trendem v materiálovém výzkumu. Jsou to polymerní nanokompozity s jílovými minerály. Nanokompozitní materiál je složený z více složek, které se navzájem doplňují a společně vytvářejí fyzikální vlastnosti výsledného produktu. Nanokompozit je kompozit s částicemi o nanometrových rozměrech. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen z jílových částic, které jsou interkalovány polymerními řetězci a obaleny a stmeleny polymerní matricí. Interkalace v těchto případech dosahuje vysokého stupně, a tudíž natolik vzdaluje silikátové vrstvy hostitelské struktury, že nelze mluvit o pravidelné vrstevnaté struktuře, v níž se střídají organické vrstvy interkalantu se silikátovými vrstvami. Výsledný nanokompozit je složen z plně rozptýlených a neorientovaných silikátových vrstev plovoucích v polymerní matrici [12].

Ukázalo se že vlastnosti takových materiálů jsou principálně odlišné od chování běžných plněných plastů, kde je průměrná velikost částic v rozsahu 1 – 10 μm . Při dosažení velikosti částic srovnatelných s velikostí polymerních řetězců totiž dochází ke skokové změně chování těchto řetězců v blízkosti povrchu pevných nanočástic [11].



Obrázek č. 5: Struktura nanokompozitu polianilín/oxid vanadičitý (červený)[13]

Nanokompozity si v posledních letech zasloužili obrovskou pozornost kvůli jejich unikátním vlastnostem, jako jsou rozměrová stálost, zlepšené mechanické a tepelné vlastnosti a výborná odolnost proti plameni, které mnohonásobně převyšují vlastnosti samotných polymerů[13]. Povrchová aktivita nano-plniv je ale vysoká a způsobuje, že jednotlivé částice mají tendenci se shlukovat a tvořit větší celky a je tedy složité je rovnoměrně rozptýlit do polymeru[14]. Je zajímavé, že objev nanokompozitů byl učiněn při výzkumu nových materiálů pro automobilový průmysl[11].



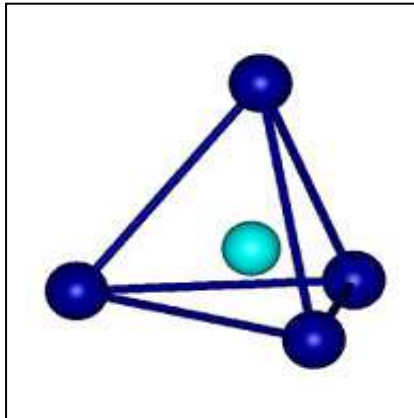
Obrázek č. 6: Možné uspořádání plniva a polymeru [15]

2.2 Přírodní nano-plniva – jíly

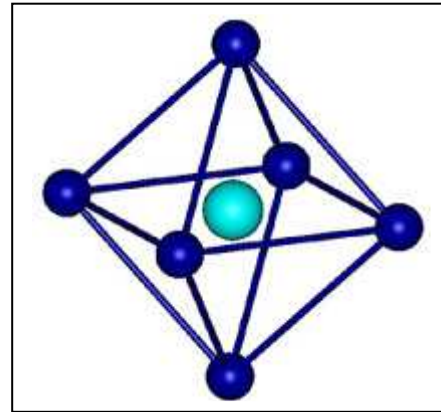
Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnou strukturou, ale kromě nich mohou být v jílech jiné minerály a organická hmota, které mohou, ale také nemusí ovlivňovat jejich plasticitu či tvrdnutí po vysušení a vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, živce, zeolity karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku[16].

Fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením T_2O_5 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \dots$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb, nebo skupinami kationtů s koordinační sférou a společně pak vytváří základní jednotku struktury. Jako mezivrství bývá označován prostor mezi dvěma vrstvami a mezivrstevní materiál je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrství[16].

Základními jílovými materiály jsou již zmíněné fylosilikáty, jež jsou vybudovány ze základních struktur tetraedrů a oktaedrů.



Obrázek č.7: Tetraedr[17]

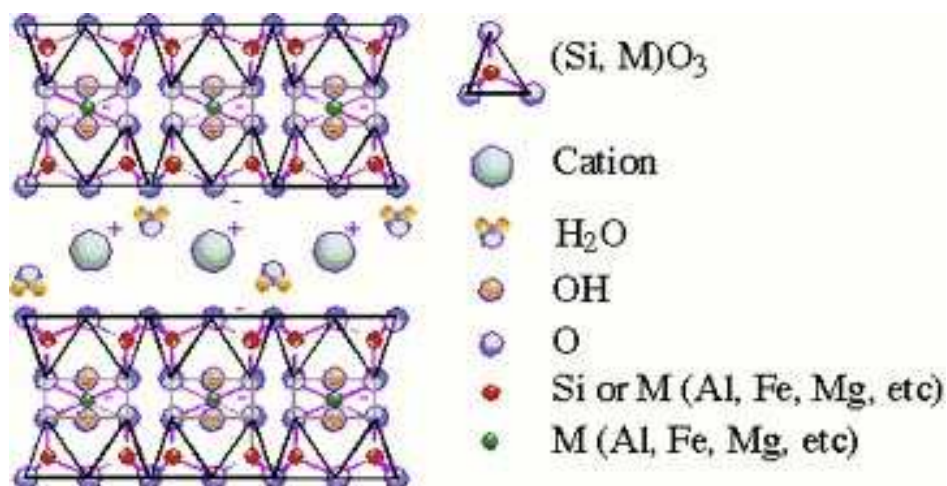


Obrázek č. 8: Oktaedr[17]

2.2.1 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je velmi jemný fylosilikát, který obvykle tvoří mikroskopické krystaly tvořící jílu. Montmorillonit je 2:1 jílu, to znamená, že má dvě tetraedrické vrstvy svírající vrstvu oktaedrickou (obr.9). Jeho částice jsou plochého tvaru s průměrem okolo 1 μ m. Tloušťka částic je extrémně malá, přibližně 1nm. Je hlavním produktem zvětrávání sopečného prachu. Chemicky je to hydratovaný sodno – vápenato – hlinito – hořečnato – křemičitý hydroxid $(\text{NaCa})_x(\text{AlMg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [18].

Stejně jako ostatní jíly montmorillonit zvětšuje svůj objem po přidání vody. Nicméně některé druhy montmorillonitu expandují nesrovnatelně víc než ostatní jíly. Více než s velikostí mezimolekulárních prostor je to spojeno s množstvím sodíku ve struktuře jílu. Některé druhy sodných montmorillonitů jsou dokonce používány jako neexplosivní činitel k lámání skal a demolicím budov, při kterých není možno použít výbušniny[19].



Obrázek 9: „2:1“ jílová struktura [20]

2.2.2 Vlastnosti jílu

Jílové minerály mají pozoruhodnou schopnost přijímat do své vlastní krystalové struktury velké organické molekuly, polymery nebo velké komplexní ionty. Tak vznikají umělé struktury se zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, které lze navíc upravit podle potřeby. Další neméně významnou předností jílových minerálů je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek obdobných vlastností[21].

Zatímco v přírodních jílech jsou v mezivrstevním prostoru kationty kovů a proměnlivý obsah vody, v interkalovaných jílech je mezivrstevní prostor vyplněn molekulami, resp. komplexy iontů.

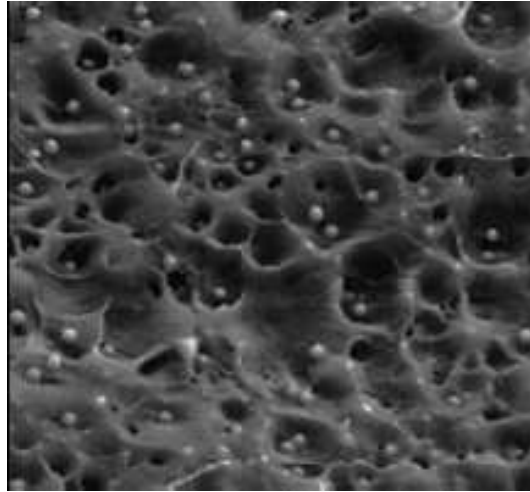
Interkalace probíhají podle druhu výplně při pokojových či vyšších teplotách a při normálních či vyšších tlacích, popřípadě v mikrovlnném poli. Do hostitelské struktury, která je v pevné fázi, difundují molekuly hosta z roztoku nebo z plynné fáze. Fyzikální a chemické vlastnosti výsledného produktu se řídí koncentrací a druhem hosta, a zejména vhodnou kombinací hosta a hostitele. Proto by interkalace mohla přispět k vývoji nových materiálů s požadovanými mimořádnými vlastnostmi[21].

2.3 Vlastnosti nanokompozitů

Průmyslově jsou nanokompozity vyráběny mísením práškového plniva a tekuté matrice většinou v kontinuálních mixerech[11]. Nanokompozity mohou být vyráběny také vmícháním plniva společně s iniciátorem do monomeru, nebo rozptýlením do předem připraveného předpolymeru. Nositelem tuhosti částicových kompozitů jak plnivo tak i polymerní matrice. Role matrice se zvyšuje obecně s klesajícím obsahem plniva[11]. Zvýšení tuhosti má u těchto materiálů dva mechanismy. Primárním mechanismem u běžných kompozitů je prostá náhrada části nízkomodulové matrice vysokomodulovým plnivem[11]. U neizometrických plniv s částicemi ve tvaru jiném než kulovém modul pružnosti roste s obsahem plniva rychleji než v případě kompozitů s izometrickými částicemi[11].

V případě kdy je maximální velikost částic menší než 500nm, je v důsledku vysokého vnitřního povrchu mezi plnivem a matricí (nad 50m²/g plniva) efekt imobilizace segmentů polymerních řetězců interakcemi s povrchem plniva primárním. Tento jev je základem vysokého relativního nárůstu modulu pružnosti již při velmi malém obsahu plniva v nanokompozitech[11].

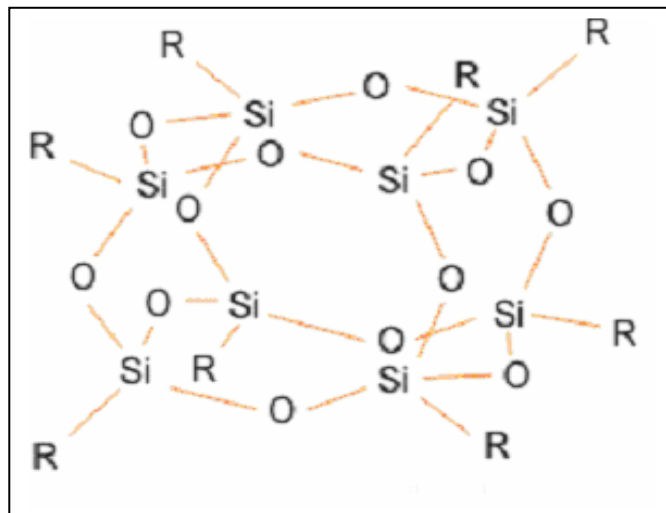
Díky adhezi mezi polymerními řetězci a povrchem plniva je také zvýšena stabilita materiálu v agresivních prostředích. Difúze vody či jiných nízkomolekulárních látek polymerním kontinuem je zhruba 400 krát pomalejší než difúze stejných látek čistě polymerní matricí[11].



Obrázek č. 10: Ukázka struktury nanokompozitního materiálu[22]

2.4 Syntetická nano-plniva

Častým nanokompozitem je směs oxid křemičitý – polymer vyráběná metodou pevná látka – gel. Taková směs obsahuje fázi s velikostí částic v řádech nanometrů. Relativně nová směs je založena na silsesquioxanové síťové struktuře (obr. 11), která může být považována za jednu z nejmenších křemičitanových forem, téměř za molekulární oxid křemičitý. Tento postup je nazýván polyhedrální oligomerická silsesquioxanová (POSS) nanotechnologie. Střední průměr molekul POSS je v rozmezí 0,07 – 3 nm. V průměru tedy mnohem menší než, například koloidní křemičité kompozity. Polymery obsahující POSS molekuly jsou tedy pravými nanokompozity. Fyzická podoba materiálu se mění od kapaliny přes vosk až po pevnou látku s krystalickou strukturou. Na POSS strukturu může být přidáno množství funkčních skupin. Povaha funkčních skupin určuje kompatibilitu s polymerní maticí[23].



Obrázek č. 11: Ukázka polyhedrální oligomerické silsesquioxanové sítě (POSS)[23]

2.5 Využití nanokompozitů

Nanokompozitní materiály mají unikátní vlastnosti. Mezi nimi jsou vysoký modul pružnosti, tepelná odolnost, ohnivzdornost, vysoká rázová houževnatost[11]. Běžné polymerní matrice dosahují modulu pružnosti maximálně okolo 5Gpa, u nanokompozitních materiálů je možno dosáhnout až k hodnotám přes 20Gpa. Pro tyto vynímačné vlastnosti jsou nanokompozitní materiály použitelné ve všech odvětvích lidské činnosti. Nanokompozity jsou používány jako konstrukční prvky automobilů, letadel a dokonce raketoplánů. Jsou používány na ochranné oblečení, protipožární látky a náhradu korozivních materiálů. Na druhé straně se tyto materiály uplatňují i v oblasti lékařství nebo pro ukládání elektronických dat na DVD.

3. POUŽITÍ POROZIMETRIE

Porozimetrie má široké spektrum uplatnění zahrnující katalyzátory, lepidla, keramiku, jíly, vlákna, fólie, hnojiva, filtry, plniva, potravinové přísady, léčiva, barviva, polymery, kaučuky, kaly a sedimenty. Je také používána ke sledování strukturálních změn způsobených fyzikálním či chemickým působením a k určení povrchové aktivity katalytických materiálů[24].

3.1 Porozimetrické měření

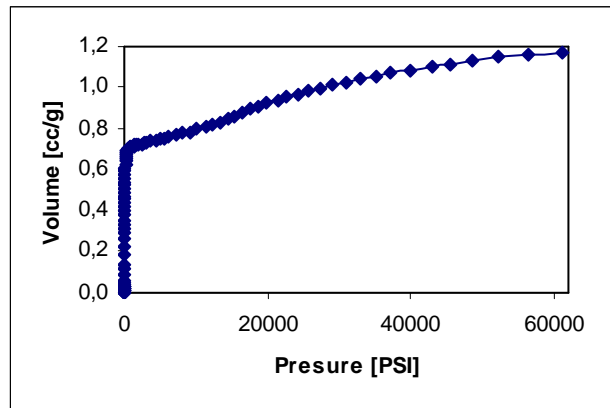
Porozimetrickým měřením získáme informace o porozitě vzorku pomocí dvou hlavních parametrů, kterými jsou množství rtuti vtlačené do pórů vzorku a tlak k tomu potřebný.

Z objemu vtlačené rtuti lze získat hodnotu celkové porozity v procentech podle vzorce (4)

$$P = \left(1 - \frac{V_{Hg}}{V_{vz}}\right) \cdot 100 \quad (4) [25]$$

kde P je porozita v %, V_{Hg} je objem vtlačené rtuti, který je roven objemu pórů, V_{vz} je objem vzorku.

Ve Washburnově rovnici (2) je zachycen vztah mezi velikostí pórů a tlakem působícím vtlačování rtuti. Podle toho se jednoduše odvodí distribuce velikosti pórů pozorováním množství rtuti vtlačené do vzorku jako funkce aplikovaného tlaku[26] (obr. 12.).



Obrázek č. 12: Distribuce velikosti pórů

Teorie rtuťové porozimetrie popsaná Washburnovým vztahem je založena na modelu válcového tvaru pórů. Plocha stěny válcového póru je:

$$S = \pi DL \quad (5)$$

kde L je hloubka póru. Objem válcového póru je:

$$V = \pi D^2 L / 4. \quad (6)$$

Takže pro válec je vztah mezi povrchem stěny a objemem:

$$S = 4V/D \quad (7)$$

Délka póru se dá vypočítat ze vztahu:

$$L = S/\pi D \quad (8)$$

Distribuce velikosti pórů není geometrická, ale fyzikální charakteristika porózního média.

3.2 Porozimetrie v životním prostředí

Porozimetrií je možno pozorovat stav hornin v podloží skládek odpadu v souvislosti s neporušenými, či skládkou nezatíženými horninami. Při projektování nových skládek odpadu se porozimetrie využívá na stanovení porozity, typu cementace horniny a vhodnosti skladování určitého typu materiálu v daném prostředí tak, aby nedocházelo k tvorbě sekundární pórovitosti a tím k zatížení životního prostředí. Metodou porozimetrie se například i v urbanistice monitoruje vliv různých škodlivých látek (od exhalací, přes polutanty, povětrnostní změny až k chemickým látkám) na různé monumenty (sochy), stavby - historické objekty, obkladové materiály na budovách, dále rozsah a intenzita zvětrávání, destrukce a mechanického rozpadu. Analýzou vzniklé pórové sítě se v rámci

urbanistického celku vytipují pro oblast zátěže prostředí, prognózuje se odolnost materiálů a navrhuje se prevence už postižených objektů[27].

3.3 Hydrogeologie

V hydrogeologii je například zjištění vývoje pórovitosti, ve zkoumání vzniku a zániku sekundární cementace, rozpouštění minerálních fází ve vztahu k průniku agresivních povrchových nebo podzemních vod, důležité pro definování změn v hydrologickém režimu. Stejně tak i monitorování kvality podzemních vod. V seismice zase může být porozimetrie použita ke zkoumání účinků zemětřesení na různé materiály a prostředí[27].

3.4 Strukturní geologie

Porozimetrií je možné analyzovat a zhodnotit vývoj puklin v napětovém poli a získat tak údaje potřebné pro modelování napětí v dané oblasti. Suma uvedených poznatků, spolu s charakteristikou pórové sítě představuje velmi významný faktor při vyhledávání trvalého úložiště radioaktivních odpadů[27].

3.5 Sedimentologie

Analýza pórovitosti je přínosem i do výzkumu diagenese sedimentovaných hornin. Vznik a zánik jednotlivých typů pórovitosti ve vztahu ke vzniku nebo zániku určitých minerálních fází umožňuje interpretovat diagenetické procesy v čase a prostoru. Sestavení genetických modelů vývoje sedimentárních bazénů z hlediska vývoje a přeměn organické hmoty, tvorby a destrukce tzv. sekundárních pórových prostor a studium časové posloupnosti diagenese v sedimentovaných horninách prakticky není možné bez analýzy pórovitosti. Tyto poznatky je potom možné aplikovat v oblasti vyhledávání a průzkumu ložisek uhlovodíků, a také při pátrání po zásobnících ropy a zemního plynu[27].

3.6 Prospekce (průzkum) ložisek ropy a zemního plynu

Aplikace porozimetrie je zvláště významná při vyhledávání a průzkumu ložisek uhlovodíků, charakter pórové sítě v rezervoáru je jedním z nejdůležitějších kritérií při odhadování a plánování jejich těžby. Získání důležitých petrofyzikálních charakteristik potenciálních kolektorů ropy a zemního plynu v ložiskových oblastech je důležité pro objasnění zákonitostí výtěžnosti uhlovodíků z kolektorových obzorů, respektive optimalizaci jejich těžby. Porozimetrií je možno objektivně stanovit efektivní pórovitost horniny, primární a sekundární pórovitost a její bližší specifikaci, definovat kapacitu a typ rezervoáru,

dešifrovat pórové typy, které se nejvýznamnější měrou podílejí na akumulaci a transportu látek. Analýzou pórové sítě je možné specifikovat efektivnost výtěžnosti uhlovodíků z kolektorových hornin[27].

4. PRAKTICKÁ UKÁZKA

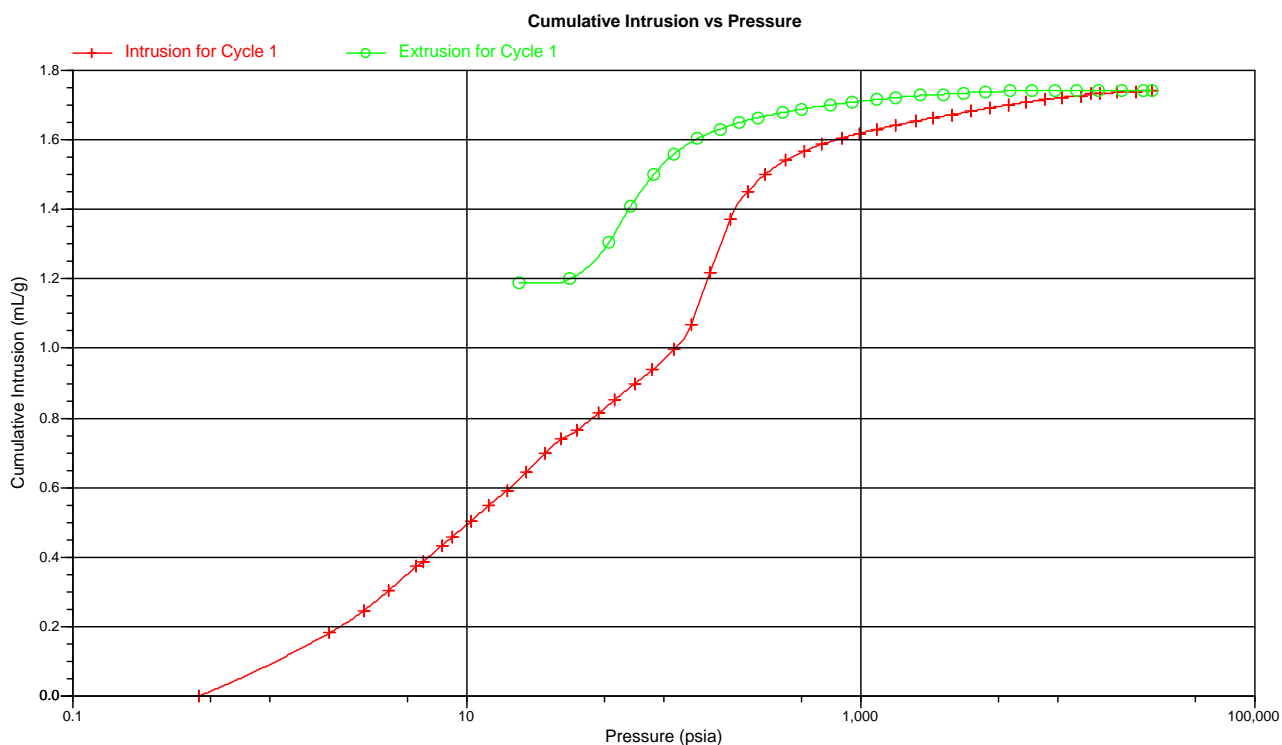
V této poslední kapitole se věnuji přímo praktickému porozimetrickému měření dvou druhů jílu, výsledkům tohoto měření a rozboru výsledků.

4.1 Měření a grafy

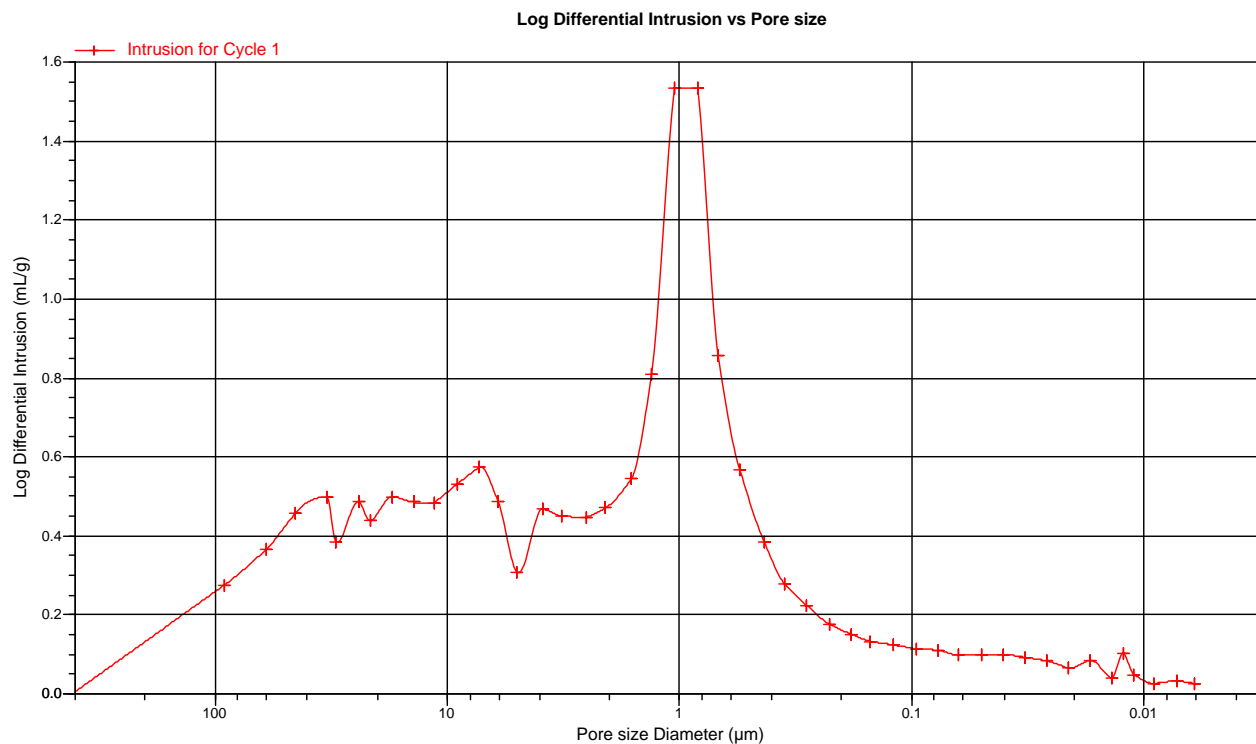
Tab. I: Výsledky měření Cloisite® Na⁺

Parametr	Hodnota	Jednotky
Celkový objem vtlačené rtuti	1,7413	mL/g
Celkový povrch pórů	19,294	m ² /g
Průměrný průměr pórů	0,3610	μm
Objemová hmotnost jílu	0,4367	g/mL
Měrná hmotnost jílu*	1,8230	g/mL
Celková porozita	76,0450	%

*měrná hmotnost je i s objemem plynu zachyceným v pórech



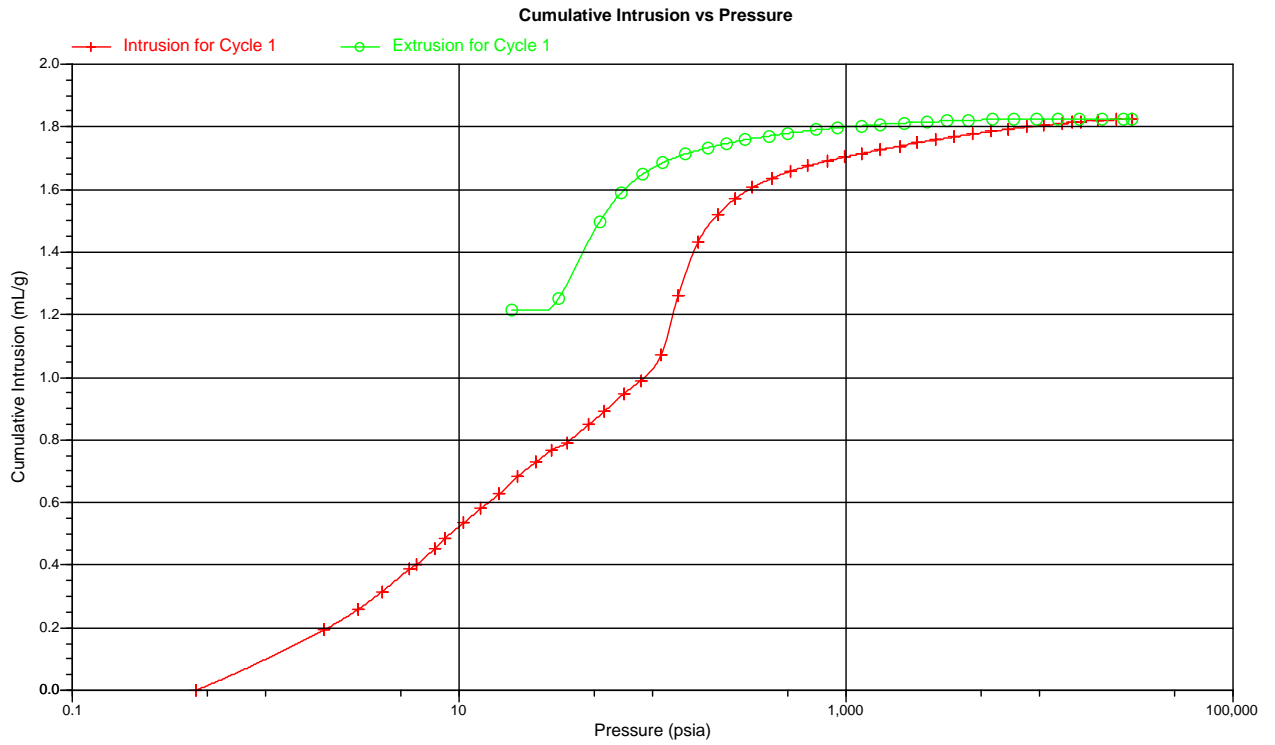
Obrázek č. 13: Graf závislosti vtlačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Cloisite® Na⁺

Obrázek č. 14: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Cloisite® Na⁺

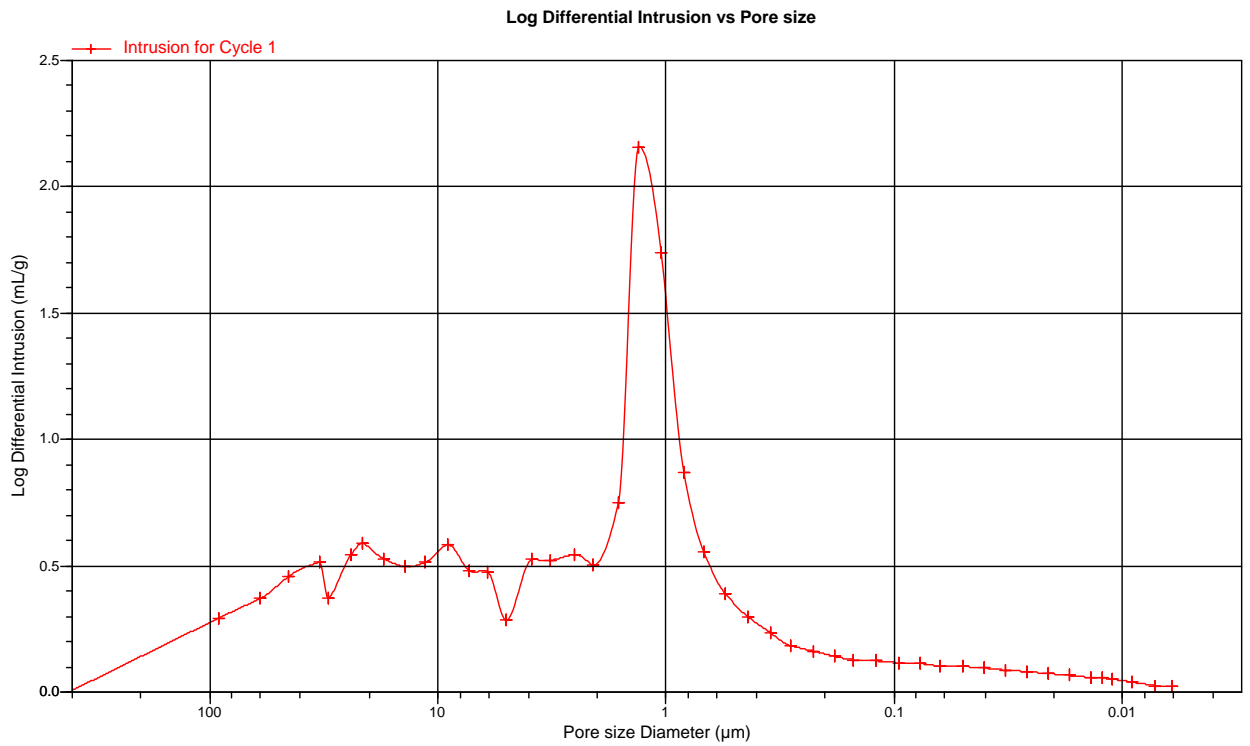
Tab. II: Výsledky měření Cloisite® 30B

Parametr	Hodnota	Jednotky
Celkový objem vtlačené rtuti	1,8242	mL/g
Celkový povrch pórů	18,454	m ² /g
Průměrný průměr pórů	0,3954	µm
Objemová hmotnost jílu	0,4263	g/mL
Měrná hmotnost jílu*	1,9165	g/mL
Celková porozita	77,7588	%

*měrná hmotnost je i s objemem plynu zachyceným v pórech



Obrázek č. 15: Graf závislosti vtačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Cloisite® 30B

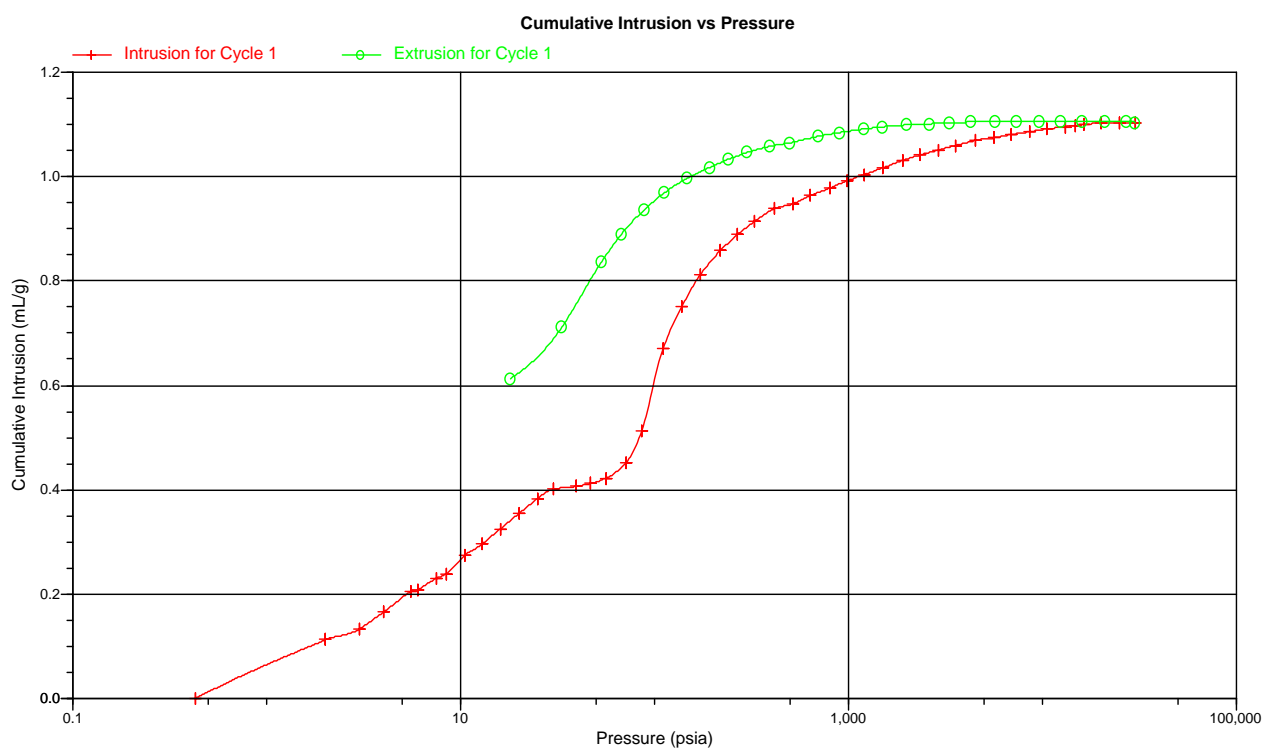


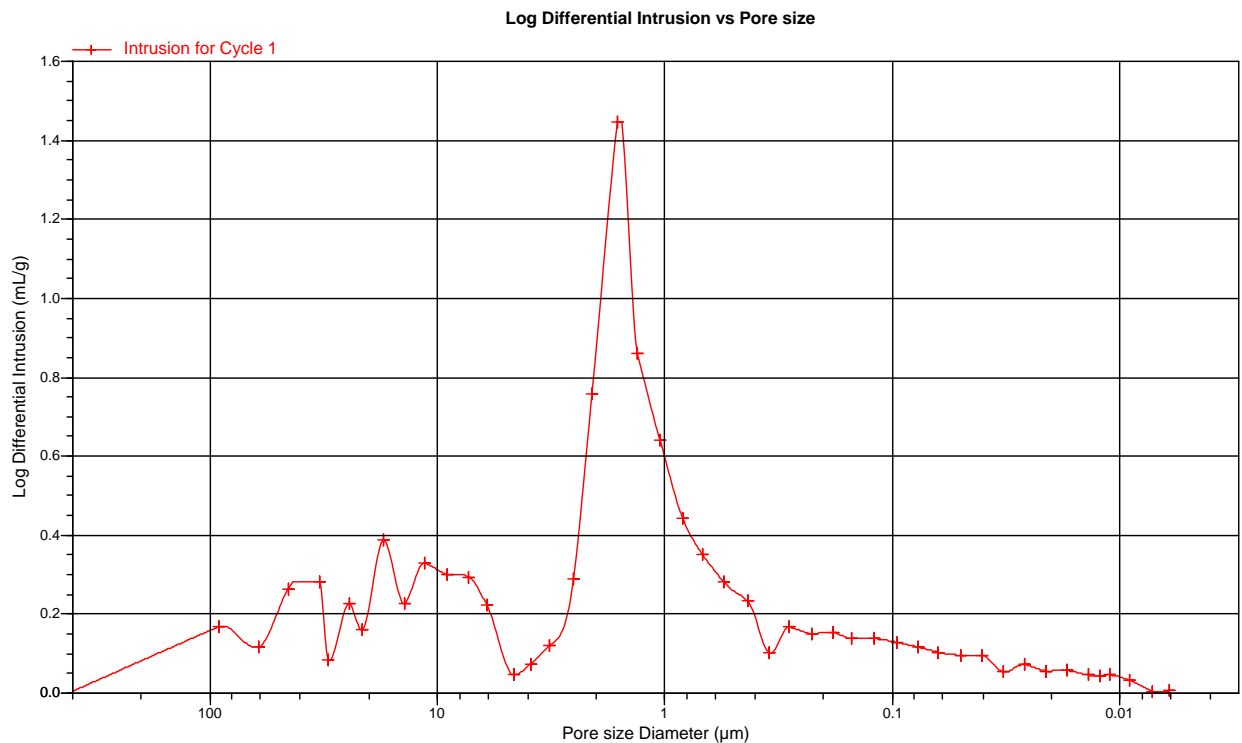
Obrázek č. 16: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Cloisite® 30B

Tab. III: Výsledky měření Nanofil[®] 5

Parametr	Hodnota	Jednotky
Celkový objem vtačené rtuti	1,1039	mL/g
Celkový povrch pórů	13,839	m ² /g
Průměrný průměr pórů	0,3191	μm
Objemová hmotnost jílu	0,5543	g/mL
Měrná hmotnost jílu*	1,4282	g/mL
Celková porozita	61,1880	%

*měrná hmotnost je i s objemem plynu zachyceným v pórech

Obrázek č. 17: Graf závislosti vtačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Nanofil[®] 5



Obrázek č. 18: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Nanofil[®] 5

4.2 Zhodnocení naměřených dat

Působením tlaku se postupně zaplňují póry jílu rtutí. Nejdříve se zaplňují největší póry. Velikost zaplňovaných pórů se s vzrůstajícím tlakem zmenšuje. Se stoupajícím tlakem samozřejmě roste objem rtuti v pórech a křivka této závislosti roste. Při působení tlaku, ve kterém se zaplňují nejpočetněji zastoupené póry, je pak stoupání křivky největší. Ke každému tlaku lze podle Washburnovy rovnice(2) přiřadit odpovídající průměr pórů, které jsou jeho působením právě zaplňovány.

Spojením velikosti průměru pórů a derivace objemu vtačené rtuti následně získáme diferenciální distribuční křivku velikosti pórů.

Z celkového objemu pórů, který je roven objemu vtačené rtuti, a průměrné hodnoty průměru pórů se dá za předpokladu válcového tvaru pórů vypočítat celkový povrch pórů z rovnice (7) a podle rovnice (8) lze zjistit také hloubku pórů.

Tyto parametry nám dávají již dobrou představu o tvaru a distribuci pórů.

Celková porozita je dána v procentech zlomkem objemové hmotnosti a měrné hmotnosti jílu jak ukazuje rovnice (3).

4.3 Aplikace poznatků

Na výše uvedených třech měřeních je dobře patrné využití rtuťové porozimetrie v oblasti nanokompozitních jílových plniv. U prvního a druhého vzorku se jedná o tentýž materiál, ovšem v druhém případě je tento materiál chemicky modifikován. V tabulkách je vidět zvýšení hodnot měřených parametrů u interkalovaného jílu oproti jílu přírodnímu. Zvětšení celkové porozity se zřejmě projevilo především zvětšením mezivrstevního prostoru mezi jílovými vrstvami.

Třetí materiál vykazuje všechny hodnoty výrazně nižší, což může být způsobeno menší mezivrstevnou vzdáleností neb rozdílnou porozitou.

V nanokompozitních materiálech je velikost pórů a oddálení jednotlivých vrstev jílové struktury důležité pro lepší proniknutí polymerních řetězců do struktury plniva a pro výraznější povrchovou interakci mezi plnivem a polymerem.

Na druhou stranu ovšem hrozí nebezpečí, že se v pórech plniva mohou zachytávat plyny nebo kapaliny. Mohou to být například monomery, iniciační či katalytické látky používané při výrobě polymeru. Tyto látky mohou působit destruktivní změny v polymeru a také jeho rychlejší stárnutí. Některé monomery jsou zase zdraví škodlivé a mohly by se postupně z pórů uvolňovat a nepříznivě působit na lidské zdraví a životní prostředí.

Z těchto poznatků lze usuzovat, že vhodnější je nalezení takového plniva, které má dostatečnou vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami a co nejméně malých pórů.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vytvořit literární rešerši o měřící metodě porozimetrii a získat informace o možnosti použití této metody v oblasti nanokompozitů.

V první část práce jsem se tedy zaměřil na samotnou porozimetrii. Fyzikální principy metody, ale také na různé druhy porozimetrických měření. Nejvíce jsem se však věnoval rtuťové porozimetrii (MIP) a procesům při ní probíhajícím. Popsal jsem zde také, jakým způsobem probíhá měření a porovnal jeho dvě možné techniky.

Úkolem práce bylo zjistit možné využití porozimetrie v oblasti nanokompozitů. Proto jsme se ve druhé části práce věnoval právě těmto materiálům. Zabýval jsem se jejich složením, blíže jsem se seznámil hlavně s plnivý, které jsou přidávány k polymerní matici. Uvedl jsem příklady přírodních i syntetických plniv a vlastnosti, které může nanokompozit s těmito plnivý dosáhnout. Blíže jsem se věnoval nanokompozitním plnivům na bázi jílu.

Dále jsem se zabýval porozimetrií, a jejím využitím v různých oblastech lidské činnosti. Zjistil jsem, že nejčastější použití porozimetrie je v oborech geologie ke zkoumání vlastností hornin. Zjištěné poznatky mohou být využity při plánování těžby ropy a zemního plynu, či v ochraně životního prostředí. Informace o množství pórů a pórové struktuře nachází uplatnění i v nejrůznějších průmyslových odvětvích.

V poslední části bakalářské práce jsou použita praktická měření, na kterých jsem se snažil ukázat, co je možné na jílu pozorovat, jak se mohou data interpretovat a k čemu získaná data slouží. Na základě měření lze předpokládat, že rtuť zaplňuje také mezivrstvé prostory mezi vrstvami jílu, přičemž u modifikovaného jílu jsou tyto prostory větší než u jílu přírodního.

Ze studia dostupné literatury vyplývá, že porozimetrie je velice komplexní a široce využívaná metoda pro dosažení nejrůznějších cílů a lze předpokládat i její využití v oblasti nano-plniv a nanokompozitních materiálů.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3200> (cit. 14.4.2006)
- [2] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/rtutova_porozimetrie.html
(cit. 13.5.2006)
- [3] <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3200> (cit. 21.5.2006)
- [4] http://www.pss.aus.net/products/micromeritics/equip_mercury/9500/9500.html
(cit. 21.5.2006)
- [5] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3227> (cit. 21.5.2006)
- [6] http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/132TP10/porovitost_a_hustota.pdf (cit. 21.5.2006)
- [7] <http://www.york.ac.uk/res/gcg/GCG/facilities/analytical/porosimetry.htm>
(cit. 21.5.2006)
- [8] <http://www.micromeritics.it/porosometri.htm> (cit. 21.5.2006)
- [9] http://www.geology.sk/images/bb/Opticka_porozimetria.pdf (cit. 3.5.2006)
- [10] <http://www.nsls.bnl.gov/newsroom/publications/activityreport/1998/DO1321.PDF>
(cit. 21.5.2006)
- [11] Prof. RNDr. Jančář, Josef, CSc. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vyd. 2003, ISBN 80-214-2443-5
- [12] http://www.vesmir.cz/soubory/2000_V617-618.pdf (cit. 24.5.2006)
- [13] http://www.bnl.gov/bnlweb/pubaf/pr/PR_display.asp?prID=05-X9 (cit. 15.4.2006)
- [14] http://www.e-polymers.org/PAT2005ePolymers/page/Posters/Section%20B/Tanahashi_Mitsuru.pro.1189719628.Tanahashi_Proc2.pdf (cit. 24.5.2006)
- [15] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=936> (cit. 24.5.2006)
- [16] prof. RNDr. Weiss, Zdeněk, DrSc, doc. RNDr. Kužvart, Miloš, CSc. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. 1. vyd. 2005, ISBN 80-246-0868-5
- [17] http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~abram/e_learning/html/komplexe/a_1a.htm
(cit. 24.5.2006)
- [18] <http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite> (cit. 23.5.2006)
- [19] <http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite> (cit. 23.5.2006)

- [20] <http://www7430.nrlssc.navy.mil/facilities/emf/nanocomp.htm> (cit. 31.5.2006)
- [21] <http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5460> (cit. 24.5.2006)
- [22] http://www.e-polymers.org/PAT2005ePolymers/page/Posters/Section%20B/Tanahashi_Mitsuru.pro.1189719628.Tanahashi_Proc2.pdf (cit. 25.5.2006)
- [23] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=938> (cit. 25.5.2006)
- [24] <http://www.york.ac.uk/res/gcg/GCG/facilities/analytical/porosimetry.htm>
(cit. 25.5.2006)
- [25] <http://www.geology.iupui.edu/research/SoilsLab/procedures/bulk/index.htm>
(cit. 23.5.2006)
- [26] <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1520> (cit. 23.5.2006)
- [27] http://www.geology.sk/images/bb/Opticka_porozimetria.pdf (cit. 25.5.2006)

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MIP	rtuťová porozimetrie (angl. Mercury intrusion porosimetry)
OP	optická porozimetrie
CMT	výpočtová microtomografie (angl. Computed microtomography)
MMT	montmorillonit
POSS	polyhedralní oligomerický silsesquioxan (angl. polyhedral oligomeric silsesquioxane)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č.1: Rtuťový porozimetr . Micromeritics' AutoPore IV 9500 Series.....	10
Obrázek č.2: Plynový porozimetr TriStar 3000.....	12
Obrázek č.3: Vizualizovaná pórová síť v mikroskopickém výbrusu.....	12
Obrázek č.4: Impregnační aparatura pro optickou porozimetrii.....	13
Obrázek č.5: Struktura nanokompozitu polianilín/oxid vanadičitý (červený).....	14
Obrázek č.6: Možné uspořádání plniva a polymeru.....	15
Obrázek č.7: Tetraedr.....	16
Obrázek č.8: Oktaedr.....	16
Obrázek č.9: „2:1“ jílová struktura.....	16
Obrázek č.10: Ukázka struktury nanokompozitního materiálu.....	18
Obrázek č.11: Ukázka polyhedrální oligomerické silsesquioxanové sítě (POSS).....	18
Obrázek č.12: Distribuce velikosti pórů.....	20
Obrázek č.13: Graf závislosti vtlačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Cloisite [®] Na ⁺	22
Obrázek č.14: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Cloisite [®] Na ⁺	23
Obrázek č.15: Graf závislosti vtlačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Cloisite [®] 30B.....	24
Obrázek č.16: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Cloisite [®] 30B.....	24
Obrázek č.17: Graf závislosti vtlačené rtuti na aplikovaném tlaku pro Nanofil [®] 5.....	25
Obrázek č.18: Diferenciální distribuční křivka průměru pórů Nanofil [®] 5.....	26

SEZNAM ROVNIC

- (1) Laplaceova-Youngova rovnice pro vztah mezi velikostí pórů a vyvinutým tlakem pro jejich zaplnění
- (2) Washburnova rovnice pro průměr pórů
- (3) Výpočet distribuce pórů
- (4) Výpočet celkové porozity v %
- (5) Plocha stěny válcového póru
- (6) Objem válcového póru
- (7) Vztah mezi plochou stěny a objemem válcového póru
- (8) Výpočet délky póru

SEZNAM TABULEK

Tab. I: Výsledky měření Cloisite [®] Na ⁺	22
Tab. II: Výsledky měření Cloisite [®] 30B.....	23
Tab. III: Výsledky měření Nanofil [®] 5.....	25