

Vliv tvaru a velikosti nanoplniv na retardační a bariérové vlastnosti nanokompozitů

Veronika Plháková

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Veronika PLHÁKOVÁ**

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

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Vliv tvaru a velikosti nanoplniv na retardační
a bariérové vlastnosti nanokompozitu**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte rešerši na dané téma. Vycházejte ze zdrojů elektronických databází UTB ve Zlíně, knih i článků v periodikách. Zpracujte práci na základě získaných poznatků a dle požadavků UTB pro bakalářskou práci a v závěru se pokuste odhadnout trend vývoje dané problematiky.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ptáček, L. a kolektiv: Nauka o materiálech II, BRNO 2002 Kolektiv autorů: Systematická mineralogie, 2002 Jančář, J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, Brno 2003

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2009

Termín odevzdání bakalářské práce:

29. května 2009

Ve Zlíně dne 11. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

Tímto bych chtěla poděkovat především mé vedoucí bakalářské práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. za odborné vedení, poskytnutí cenných rad a připomínek při zpracování bakalářské práce.

V neposlední řadě děkuji rodině za trpělivost a morální i finanční podporu.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně, 20.5.2009

.....

Podpis

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá hodnocením retardačních a bariérových vlastností nanokompozitů. Hlavní důraz je kladen na vliv velikosti a tvaru nanoplňiva na retardaci hoření polystyrenových kompozitů. Předpokladem je, že nanokompozity by měli mít výrazně lepší tepelné vlastnosti oproti běžně používaným plastům.

Klíčová slova: PS, nanokompozity, retardace hoření, montmorillonit, $Mg(OH)_2$, uhlíková nanoplňiva

ABSTRACT

This Bachelor's Thesis aims to evaluate retardant and barrier properties of nanocomposites. The main emphasis is given to the influence of nanofiller size and shape on retardation of a polystyrene composites combustion. The hypothesis assumes that nanocomposites enhance dramatically its thermal propertie agains other commonly used plastics.

Keywords: PS, nanocomposites, flame retardation, montmorillonit, $Mg(OH)_2$, carbon nanofillers

OBSAH

ÚVOD	7
1 POLYSTYRÉN (PS).....	8
1.1 VÝROBA POLYSTYRÉNU	8
1.2 VLASTNOSTI POLYSTYRÉNU	9
1.3 MODIFIKACE POLYSTYRÉNU	11
2 NANOKOMPOZITY	12
2.1 NANOPLNIVA	13
2.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ	13
3 JÍLOVÉ MINERÁLY	17
3.1.1 Fylosilikáty	19
3.1.2 Planární fylosilikáty	20
3.1.3 Minerály skupiny smektinů	21
4 HOŘLAVOST, RETARDÉRY HOŘENÍ	23
4.1 HOŘLAVOST PLASTŮ	23
4.2 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	25
4.2.1 Úprava plastů retardéry	26
5 HOŘLAVOST NANOKOMPOZITŮ	27
5.1 NANOKOMPOZIT/MG(OH) ₂	27
5.1.1 HIPS/Elastomer/PS-opouzdrěný Mg(OH) ₂ nanokompozit	27
5.2 KOMPOZIT/UHLÍKOVÉ NANOPLNIVO	29
5.2.1 Uhlíkové nanotrubičky	29
5.2.1.1 PS/MWNT	30
5.2.2 Uhlíková nanovlákna	30
5.2.3 Grafit	31
5.2.3.1 PS/grafit nanokompozit	31
5.3 NANOKOMPOZIT/JÍL.....	31
5.3.1 HIPS/Fe-MMT	32
5.3.2 PS/QC16 a PS/PC16	32
5.3.3 PS/karbazol	33
5.3.4 PS/MMT	33
ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	39
SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK.....	41

ÚVOD

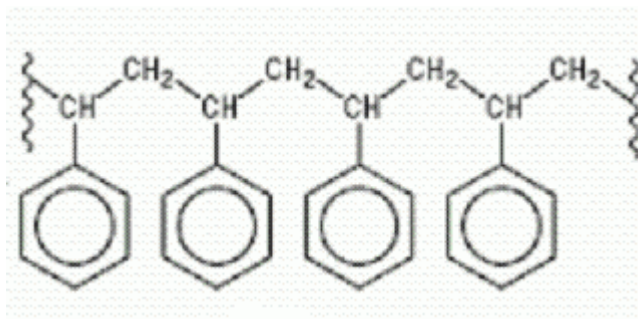
Kompozitní materiály se staly objektem výzkumu a vývoje v celosvětovém měřítku. Poptávka po kompozitech na trhu neustále vzrůstá. Kompozitní materiály se v dnešní době používají i na místech, kde to dříve nebylo z různých důvodů možné. Řízená výroba kompozitů se neustále zdokonaluje a umožňuje tak vyrobit vhodný materiál přesně podle potřeb zákazníka. Významným pokrokem ve zlepšování vlastností kompozitů bylo zavedení nanoplňiv a příprava nanokompozitů. Nanokompozitní materiály se v současnosti hojně využívají v mnoha odvětvích a to sice od velice specifických oborů jako je letecký, kosmický průmysl nebo medicína až po zcela běžné obory typu automobilový, elektrotechnický, průmyslová výroba, stavebnictví, textilní průmysl, kosmetika, sport a dokonce i domácnost nebo papírenství.

Polymerní kompozity jsou systémy, kde je k polymeru přidáno plnivo za účelem zlepšit některé z fyzikálně mechanických vlastností nebo snížit cenu. Plniva, která jsou přidávána k polymerům, kladně ovlivňují řadu charakteristik plněné polymerní matrice v porovnání s neplněnými polymery, např. snižují hořlavost. Hořlavost plastů se zkouší různými metodami podle účelu jejich užití, pro stavebnictví, pro elektrotechniku. Také se vyrábí řada přísad do plastů, které zajistí jejich nehořlavost, ve skutečnosti spíše samozhášivost. Jako nanoplňiva jsou zde používané jíly, které díky svým pozoruhodným schopnostem přijímat do své krystalové struktury polymerní řetězce a rozpadnout se na destičky o tloušťce jeden nanometr nachází dnes spoustu uplatnění. Nejběžněji se používá montmorillonit. Ten je běžnou složkou jílových minerálů. Dále se využívá uhlíkových nanoplňiv které také zlepšují tepelnou stabilitu nanokompozitu stejně jako $Mg(OH)_2$.

1 POLYSTYRÉN (PS)

Polystyrén patří mezi první plněsyntetické plasty, které se počaly vyrábět průmyslově. Pod názvem „Trolitul“ se vyráběl již před 2. světovou válkou. Značný rozvoj výroby spadá již do válečných let, hlavně však asi do roku 1950. Jeho produkce se stále zvyšuje, je jedním z nejprodávanějších polymerů [1].

Chemicky je polystyrén homopolymerem styrenu. Jeho řetězce mají převážně nerozvětvenou strukturu (jedno rozvětvení připadá na 10^4 až 10^5 metrů):



Obr. 1. Struktura polystyrénu

Polystyrén patří k jedněm z mála polymerů, které lze připravit radikálovou, iontovou i stereospecifickou polymerací. Umožňuje to jednak mimořádně silná rezonanční stabilita polystyrylového radikálu v přechodovém stavu, která snižuje aktivační energii růstové reakce, jednak nízká polarita styrenové molekuly, umožňující jak reakce s radikály, adici iontů s rozdílnými náboji, tak i reakce s komplexy kovů.

Radikálovou polymeraci je možno provádět v homogenním nebo heterogenním systému. Homogenní systém může v průběhu polymerace přejít na systém heterogenní, je-li vznikající polymer nerozpustný v reakčním médiu [2].

1.1 Výroba polystyrénu

Technicky se polystyrén získává blokovou, suspenzní, emulzní i roztokovou polymerací. Polystyrén vyrobený blokovou polymerací se hlavně

zpracovává vstřikováním a na fólie. Polymeruje se kontinuálně ve vysokém věžovitém polymeračním reaktoru, jehož jednotlivá pásma se postupně vyhřívají až na teplotu od 100°C do 200°C. V nejspodnější části reaktoru, kde je teplota vyšší, je zamontováno šnekové zařízení.

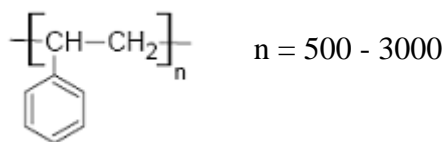
Polymerační reaktor se plní v horní části předpolymerem styrénu, připraveným v hliníkových kotlích opatřených míchadlem. Postupným procházením pásmy polymeračního reaktoru polymeruje styren; polymerace je tepelně řízena tak, aby ve spodní části byl šnekovým zařízením vytlačován úzkou hubicí nekonečný pásek polystyrénu. Po ochlazení se pásek granuluje na granulačním zařízení na pravidelná zrna polystyrénu, která se potom dále zpracovávají (vstřikováním apod.).

Modernější způsob polymerace styrénu, poskytující produkt vhodný zejména pro vstřikování, je suspenzní polymerace. Provádí se ve vodném prostředí za přítomnosti tzv. ochranných koloidů. Výsledkem polymerace je polymer ve tvaru menších nebo větších perliček. Výhodou tohoto způsobu je stejnoměrnější polymerační stupeň polystyrénu, což je výhodné pro další zpracování.

V menší míře se používá také emulzní polymerace, a to k výrobě vysokomolekulárního polystyrénu na speciální elektrotechnické výličky [3].

1.2 Vlastnosti polystyrénu

Polystyrén tvoří základní nerozvětvené řetězce se základním článkem:



Rentgenograficky bylo dokázáno, že PS je amorfní polymer. Morfologicky není zajímavý, protože řetězce nemají žádné pravidelné uspořádání [1].

Polystyrén je tvrdý, křehký, vodojasný polymer (viditelné světlo propouští z 90%) vysokého lesku s vynikajícími elektroizolačními

vlastnostmi. Za běžných podmínek je dostatečně odolný vůči oxidaci, ale není doporučován pro venkovní použití, protože fotooxidací žloutne a křehne.

Rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech. Odolává účinkům alkoholů, minerálních olejů a zásad. Teplotní hranice jeho použitelnosti je 75°C [4].

Základní vlastnosti PS [5]:

Tab. 1. Přehled vlastností standardního typu PS

Mechanické vlastnosti		Fyzikální vlastnosti	
Yongův modul pružnosti	3 - 3,6 GPa	Teplota tavení	200 – 240 °C
Modul objemové pružnosti	2,9 - 3,1 GPa	Bod měknutí	97 – 105 °C
Modul pružnosti v ohybu	1,6 - 3,4 GPa	Teplota skelného přechodu	95 °C
Pevnost v tahu	18 - 70 MPa	Min. přechodová teplota	(-123) – (-73) °C
Pevnost na mezi kluzu	20 - 34 MPa	Max. přechodová teplota	77 – 103 °C
Pevnost v ohybu	40 – 95 MPa	Teplota zpracování	190 – 274 °C
Tvrdość - Vickers	8,6 – 16,9 HV	Teplotná vodivost	0,08 W/m.K
Tvrdość - Rockwell	104 – 120 R	Měrné teplo	1,3 kJ/kg.K
Tažnosť	2 – 4 %	Teplotní součinitel roztažnosti	66.10 ⁻⁶ .K ⁻¹
Lomová houževnatost	0,7–1,1 MPa.m ^{1/2}	Hořlavost UL94	HB
Vrubová houževnatost	0,2 – 1,6 J/cm	Elektrický odpor	10 ¹⁶ Ω.cm
		Průrazné napětí	17,7 – 21,7 MV/m
		Dielektrická konstanta	3 – 3,2
		Dissipační faktor	0,001 – 0,003
		Index lomu	1,57 -1,59
		Hustota	1030 – 1050 kg/m ³
		Absorpce vody	0,03 – 0,05 %

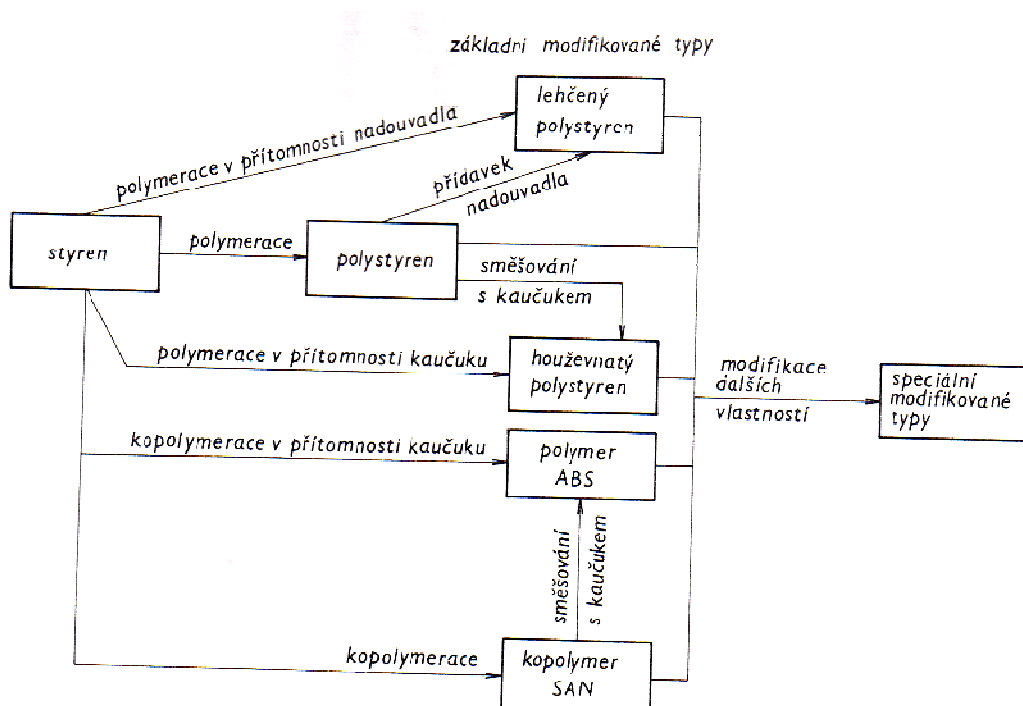
1.3 Modifikace polystyrénu

Nároky na vlastnosti nebo zcela určité kombinace vlastností polymerů se v posledních letech prudce zvyšují. Pro různé aplikace jsou požadovány materiály se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, sníženou hořlavostí, prodlouženou životností, lepší zpracovatelností atp.

Modifikaci definujeme v nejširším slova smyslu jako jakýkoliv záměrný zásah do polymeru, vedoucí ke zlepšení některých vlastností [2].

Dělí se na:

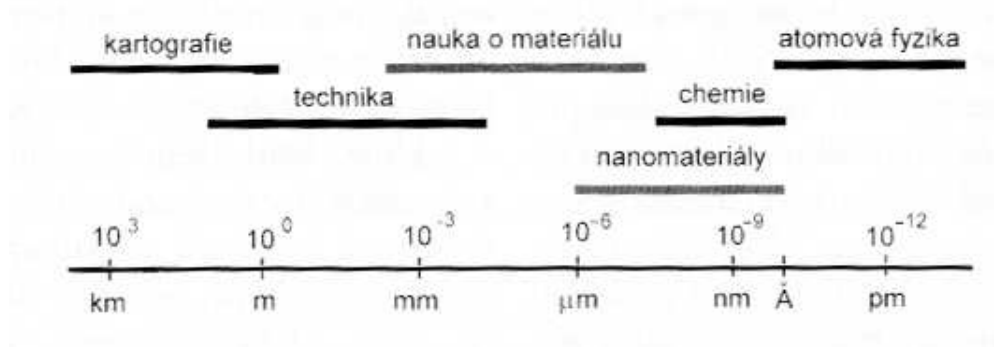
- Homopolymery (standardní plasty), průzračné, lesklé x křehké
- Zpěňovatelné plasty s nadouvadlem, lehké – izolační
- Houževnaté plasty se sníženou křehkostí, mléčně zbarvené s mechanicky dispergovaným nebo roubovaným kaučukem
- Kopolymery s AN a dalšími monomery se zlepšenou odolností vůči vyšším teplotám, rozpouštědlům a namáhání
- Polymery ABS, houževnaté z AN, butadienu a styrenu [6].



Obr. 2. Některé modifikace polystyrénu

2 NANOKOMPOZITY

Dnes již existuje řada technologických postupů, které dovedou tak jemně strukturované materiály připravovat. Říká se jim nanostrukturované, případně nanofázové materiály nebo zkráceně nanomateriály, popř. nanokompozity. Jsou to poměrně nové materiály a představují aktuální trend ve výzkumu polymerních materiálů.



Obr. 3. Rozdělení vědeckých a technických oborů podle rozměrů studovaných objektů. Nanomateriály jsou předmětem studia nauky o materiálu, fyziky i chemie.

Nanokompozity jsou kompozitní materiály, u nichž bylo jako plniva použito materiálu s alespoň jedním rozměrem v nanometrech. Rozměr „nano“ v materiálech je už konečný, protože atomy a molekuly mají právě tyto rozměry.

Ve srovnání s jednosložkovými homopolymerními materiály vykazují polymerní nanokompozity už i s velmi nízkým obsahem anorganického plniva výrazné zlepšení mechanických vlastostí, jako jsou pevnost a tuhost a naopak se výrazně snižuje např. propustnost polymerní matrice pro plyny nebo kapaliny a její hořlavost. Velkou výhodou při nahrazení části polymeru plnivem je snížení ceny výrobku [7,8,9].

2.1 Nanoplňiva

Jako nanokompozitní plnivo označujeme materiál, kde má minimálně jedna složka alespoň jeden rozměr v nanometrech, což je 10^{-9} m. Nanočástice mohou být dle tvaru izometrické – v nanometrech jsou všechny tři rozměry (izodimenzionální částice), jehličkovité (whiskery), nanotrubičky – v nanometrech jsou dva rozměry a třetí je delší, a destičkové neboli vrstevnaté - je zde jen jeden rozměr v nanometrech [7,8,10].



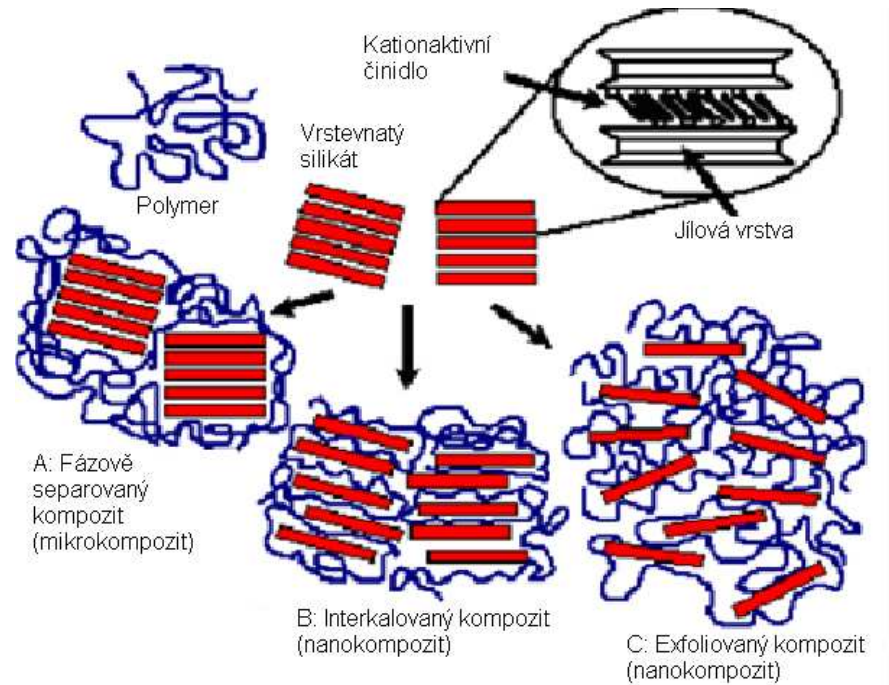
Obr. 4. Rozložení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže

2.2 Příprava nanokompozitů

Příprava nanomateriálů využívá řadu metod. Některé z nich jsou tradiční, jiné byly vyvinuty v poslední době. Mezi tradiční metody patří zjemnění struktury rychlým ochlazením, tedy kalení – **využití tepelného šoku**. Rychlým zchlazením taveniny některých semikrystalických polymerů z teploty taveniny až k teplotě skelného přechodu se dosáhne vysokého podílu drobných krystalitů z protažených řetězců. Tímto materiál získá vysokou pevnost i houževnatost a snadno se dluží do vysokého stupně [9].

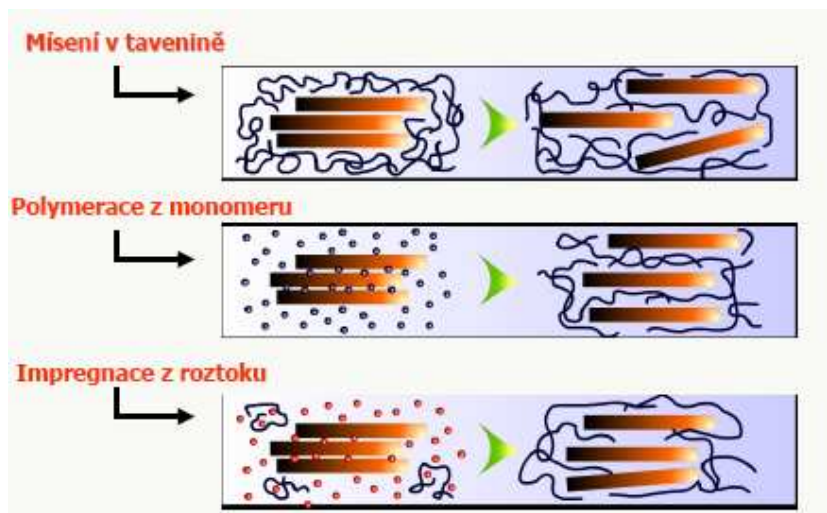
Poměrně nová metoda přípravy nanomateriálů je založena na tom, že molekuly polymeru se utvoří mezi krystalickými vrstvami vhodných jílových minerálů – **polymerní interkalace**. Předběžnou fází tohoto procesu je rozvolnění vrstevnaté struktury vhodným rozpouštědlem, nebo monomerem. Pro přípravu nanokompozitů se zde nejčastěji používají vrstevnaté minerály, zejména montmorillonit. Podle stupně rozvolnění

struktury montmorillonitu mohou vzniknout tři typy kompozitních materiálů. Fázově separované (konvenční) kompozity, interkalované kompozity a rozvrstvené (exfoliované, delaminované) kompozity [7,9].



Obr. 5. Typy kompozitů na bázi polymer/vrstevnatý silikát

Fázově separované kompozity mají v polymerní matrici rozptýleny částice montmorillonitu se zachovanou vrstevnatou strukturou o velikosti mikrometrů. V případě interkalovaných kompozitů pronikají molekuly polymeru mezi vrstvy montmorillonitu, který zvětší svůj objem, ale stále zůstává pohromadě. V exfoliovaném kompozitu jsou jednotlivé vrstvy montmorillonitu zcela odděleny a rozptýleny v polymerní matrici. Příprava nanokompozitů vmícháváním montmorillonitu do polymerní matrice se dá provádět několika způsoby [7]:



Obr. 6. Typy interkalačních postupů

- **Exfoliace – adsorpce.** V rozpouštědle v němž je polymer rozpustný a jsou v něm dispergovány jednotlivé vrstvy silikátu, rozpustíme polymer. Polymer se adsorbuje na vrstvy silikátu a při odstranění rozpouštědla srážením či odpařováním může vzniknout exfoliovaná (delaminovaná) struktura nebo se může vytvořit uspořádaná mnohavrstvá (interkalovaná) struktura. Výsledná struktura závisí na použití výchozích látek, způsobu a rychlosti odstranění rozpouštědla nebo způsobu polymerace. Využívá se pro přípravu ve vodě rozpustných polymerů, ale také pro emulzní polymerace ve vodě nerozpustných polymerů (PS, PMMA) nebo emulzní polymerací, kterou byly získány interkalované struktury.
- **„In situ“ – Interkalační polymerace.** Neupravené nebo organicky upravené nanoplnivo je nabořeno kapalným monomerem nebo roztokem monomeru. Výsledná polymerace pak probíhá přímo mezi destičkami. Vlastní polymeraci můžeme iniciovat teplem, zářením, difúzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru či katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním monomeru.
- **Interkalace v tavenině.** Vzniká přímým mícháním roztavené polymerní matrice s plnivem. Pokud je povrch vrstev dostatečně kompatibilní s polymerní matricí vnikne do mezivrstvy nanoplnivo a

vytvoří interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu. Výslednou strukturu ovlivňují parametry míchání a molární hmotnost polymeru. Používá se pro výrobu PS, EVA, PA.

- **„In situ“ – Příprava silikátů.** Vzniká ve vodném roztoku, ve kterém jsou obsaženy stavební části silikátového nanopliva a polymer. Polymer sám způsobí nukleaci a růst anorganických krystalů a tím zůstane uzavřen mezi rostoucími vrstvami. Tato metoda je založena na samoorganizujících silách [7,8,11].

Způsob smíchání montmorillonitu s polymerem patří mezi nedůležitější kroky a proto musíme zvolit vhodný způsob smíchání – **kompoundace**. Při míchání musí dojít k co největší dispergaci exfoliovaných částic plniva v polymeru, ale zároveň se musí dbát na to, aby co nejméně docházelo k degradaci vlastního polymeru a modifikovaného montmorillonitu.

Obtížná je i compoundace nepolárních polymerů s montmorillonitem, který je běžně hydrofilní. Aby bylo dosaženo dobré adheze mezi polymerní maticí a plnivem, musí se montmorillonit chemicky upravit organofilizací.

Pokud chceme dosáhnout vyššího stupně exfoliace v průběhu compoundace, musíme tomu přizpůsobit postup míchání jednotlivých složek a výběr compoundačního zařízení. K tomu se používají jednošnekové nebo dvoušnekové stroje, které musí systému dodat dostatečnou energii k překonání vazebných sil mezi jednotlivými vrstvami montmorillonitu. Stupeň rozdispergování nanopliva v polymerní matici určuje velikost namáhání při compoundaci. Velikost namáhání nanokompozitu je stanoveno počtem otáček nebo konstrukcí použitého stroje [7,8].

3 JÍLOVÉ MINERÁLY

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 doladit podle potřeby. Další neméně významnou předností jílových minerálů je jejich nízká cena ve srovnání s cenou jiných látek obdobných vlastností.

Jílové minerály provázejí člověka už od úsvitu historie a rozsah jejich průmyslového využití je úctyhodně široký. Kromě keramiky a stavebnictví se uplatňují v papírenství, gumárenství, při výrobě plastů, ve farmacii či kosmetice. Množství způsobů jejich využití přesahuje stovku, nejnovější trendy však lze soustředit do čtyř proudů: selektivní sorbenty a katalyzátory, léčiva, nové prvky pro optoelektroniku, nové konstrukční materiály [12].

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.

Minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin:

- **Jílové minerály.** Patří zde nejen fylosilikáty, ale také další minerály jako například minerály skupiny alofánu, některé hydroxidy, oxyhydroxidy a oxidy, jež udělují jílu plasticitu a vytvrzují se po vysušení či vypálení.
- **Doprovodné minerály.** Tyto mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály [13].

V běžném významu jsou tedy za jílové minerály považovány hydratované amorfní nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty a fyloalumosilikáty s extrémně jemnozrnnými částicemi (jen výjimečně nad 0,02 mm). Právě nepatrné rozměry jednotlivých krystalů spolu s jejich

vrstevní strukturou dávají jílovým minerálům řadu unikátních vlastností, k nimž patří zejména:

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

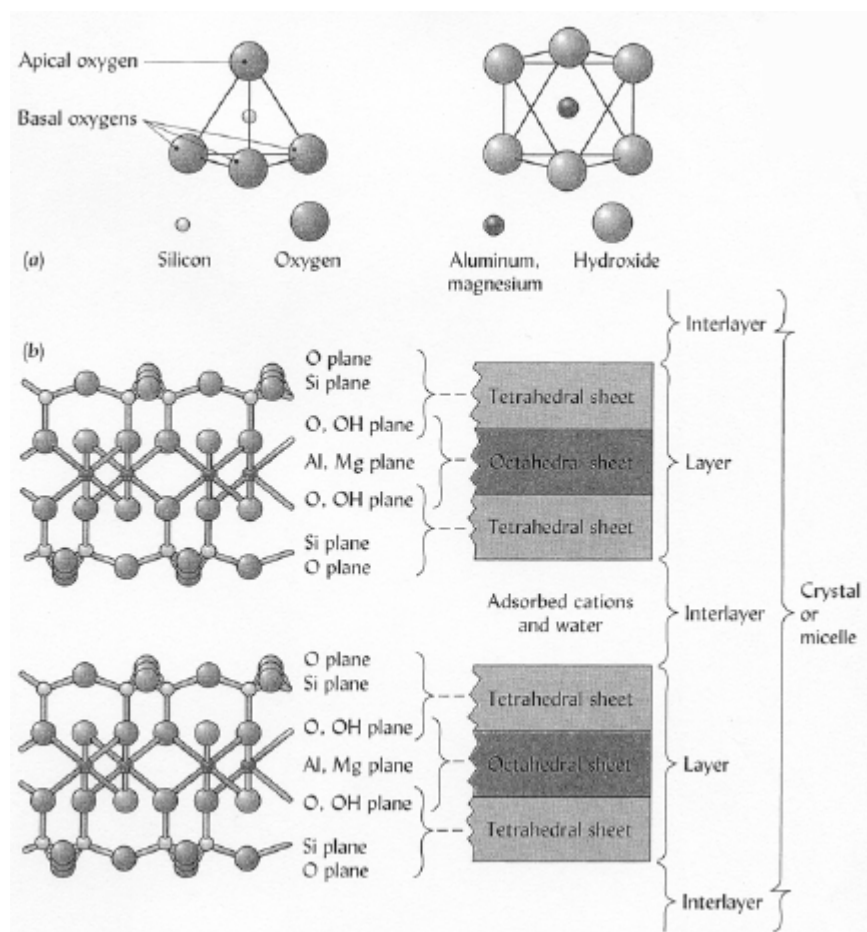
b) schopnost vázat vodu. Voda může být na jílové minerály vázána ve dvou formách: jako molekuly H_2O v pórech mezi částicemi a sorbované na povrchu částic a jako hydroxylové skupiny OH^- v hydratačních obalech vyměnitelných kationtů v mezivrstevních prostorech. Hydratace vyměnitelných kationtů vede k oddalování vrstevních komplexů, takže dochází k bobtnání jílu. Fylosilikáty bobtnají tím silněji, čím klesá náboj vrstevního komplexu: bobtnání je nulové u chloridů a slíd, poněkud roste u vermikulitů a největší je u smektitů. Množství a způsob vazby vody dále určuje vlastnosti jílových surovin jako je plastičnost, vazkost, tvarová stálost, tixotropie, schopnost tvořit suspenze atd.

c) chování při zahřívání. Při zahřívání jílových hmot dochází nejprve k dehydrataci (ztrátě sorbovaných molekul H_2O) a potom k dehydroxylaci (ztrátě OH^-). Při vyšších teplotách (500–800 °C) dochází k destrukci fylosilikátové struktury, nad cca 900 °C vznikají novotvořené fáze, zejména mullit (přibližně $Al_6Si_2O_{13}$, rombický), sklo a cristobalit a dochází ke slnutí střepu. Fázové přechody tohoto typu mají zásadní význam pro keramickou technologii, výrobu žáruvzdorných hmot apod.

d) **reakce s organickými látkami.** Vhodnou úpravou některých jílových minerálů, zejména smektitů a vermikulitů, lze vytvořit produkty schopné reakcí s organickými látkami za vzniku tzv. organo-jílových komplexů [14].

3.1.1 Fylosilikáty

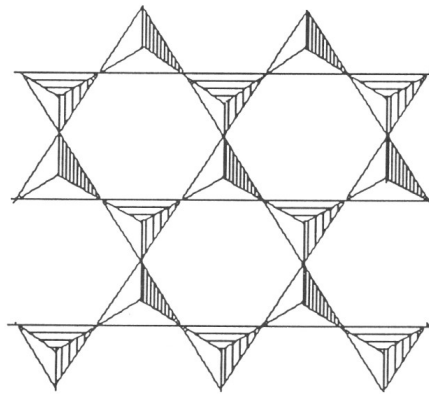
Fylosilikáty jsou minerály, které mají vrstevní stavbu struktury a jsou jednou z hlavních složek jílových minerálů. Můžou mít strukturu **tetraedru** $[\text{TO}_4]^{m-}$ a **oktaedru** $[\text{MA}_6]^{n-}$. Jako T jsou označeny centrální kationty tetraedrů, a kromě nejčastějšího Si^{4+} jimi mohou být také např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . Centrální kationty oktaedrů jsou označeny jako M a mohou jimi být např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . Označení aniontů A je zde především proto, že ve fylosilikátech vystupují některé anionty oktaedrů nejen jako O^{2-} , ale také jako OH^- , či F^- [13].



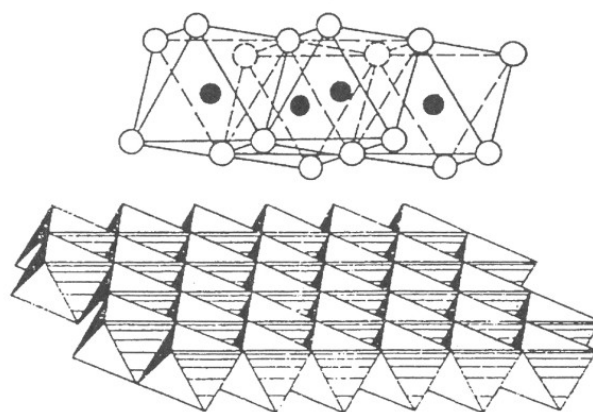
Obr. 7. Základní struktura křemičitého jílu

3.1.2 Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením T_2O_5 ($T = Si, Al, \dots$). Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Jednotlivé vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb nebo skupinami kationtů s koordinační sférou, či jednotlivými kationty a společně tak vytváří základní jednotku struktury. Mezivrstevní materiál je soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů a jejich sítí umístěných v mezivrstvích, což je prostor mezi dvěma vrstvami [13].



Obr. 8. Schéma tetraedrické sítě



Obr. 9. Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení.

3.1.3 Minerály skupiny smektinů

Jílové minerály této skupiny se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. Základem struktury těchto minerálů jsou trioktaedrické nebo dioktaedrické vrstvy 2:1, které jsou mezi sebou vázány přes vyměnitelné kationty a jejich hydratační obaly tvořené molekulární vodou.

Významnou vlastností těchto struktur je schopnost přijímat do mezivrstevních prostor různé typy kationtů, které jsou zpravidla koordinovány s molekulami vody. Tento vstup je spojen s prodlužováním strukturního parametru c a tato vlastnost se označuje jako bobtnavost. Struktura minerálů skupiny smektitů může být uspořádaná a lze pak rozlišit řadu polytypů. Velmi často se ale setkáváme s tzv. turbostratickými strukturami, kde zcela chybí uspořádání v kladu vrstev. Pro smektity je rovněž typická forma výskytu v podobě jemně šupinkatých a celistvých agregátů.

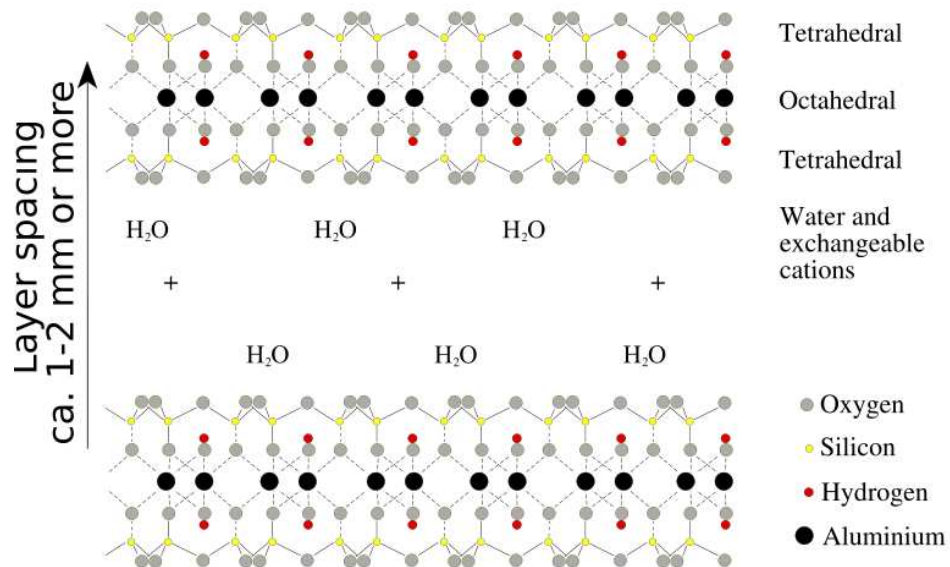
Dle jednotlivých skupin podle tetraedrické a oktaedrické substituce je lze rozdělit na montmorillonit, beidellit, nontronit a volkonskoit. Technologicky nejvíce využívaný a nejrozšířenější je z nich montmorillonit a beidellit [8,13,15].

Montmorillonit

Montmorillonit je narůžovělý, bělavý, žlutavý, šedý či světle hnědý. Vzniká větráním čedičových tufů, je častou složkou jílovitých hornin a půd. Je důležitou složkou až 12 m mocných vrstev tzv. bentonitů, tedy zvětralých vulkanických tufů třetihorního stáří. Vzniká také větráním serpentinitů (hadců) a hydrotermální přeměnou hornin [16].

Chemické složení vyjadřuje vzorec $M_{0,5}Al_{1,5}Mg_{0,5} (Si_4O_{10})(OH)_2$, kde M označuje možné mezivrstevní kationty výměnného typu (K, Na, Ca) a je symbol pro smluvní hranice mezi dioktaedrickými a trioktaedrickými sítěmi. Do tetraedrických pozic vstupuje jen minimum Al. V oktaedrických pozicích mohou vstupovat i Fe^{2+} nebo Fe^{+3} [15].

Rozdílnost v chemickém složení montmorillonitů vedla k jeho rozdělení dle výskytu a složení na několik typů. Jsou to například – typ Wyoming, typ Chambers, typ Otay, typ Fe-montmorillonitu aj. [13].



Obr. 10. Struktura montmorillonitu

U přírodních forem smektinů bývá mezivrsteví obsazeno společně různými kationty, přičemž typ převažujícího mezivrstevního kationtu výrazně ovlivňuje nejen strukturu mezivrsteví, ale také vlastnosti smektinů. Proto je výhodné, aby byly mezivrsteví obsazeny jen jedním typem kationtu. Modifikaci smektitů provádíme vícenásobným sycením příslušným kationtem nebo interkalací. Pro úpravu montmorillonitu se nejčastěji používá organofilizace, tedy vmezeření organického iontu mezi vrstvy montmorillonitu [7,13].

4 HOŘLAVOST, RETARDÉRY HOŘENÍ

4.1 Hořlavost plastů

Zvýšené používání plastů v nejrůznějších průmyslových odvětvích zapříčiňuje také zvýšené nebezpečí vzniku požárů. Pojem hořlavost je velmi obecný a zahrnuje řadu vlastností, které vystihují chování materiálu při tepelném namáhání a hoření. Souhrnně se tyto vlastnosti označují jako požárně technické charakteristiky (PTCH) [2,10].

Hoření plastů v podstatě závisí na:

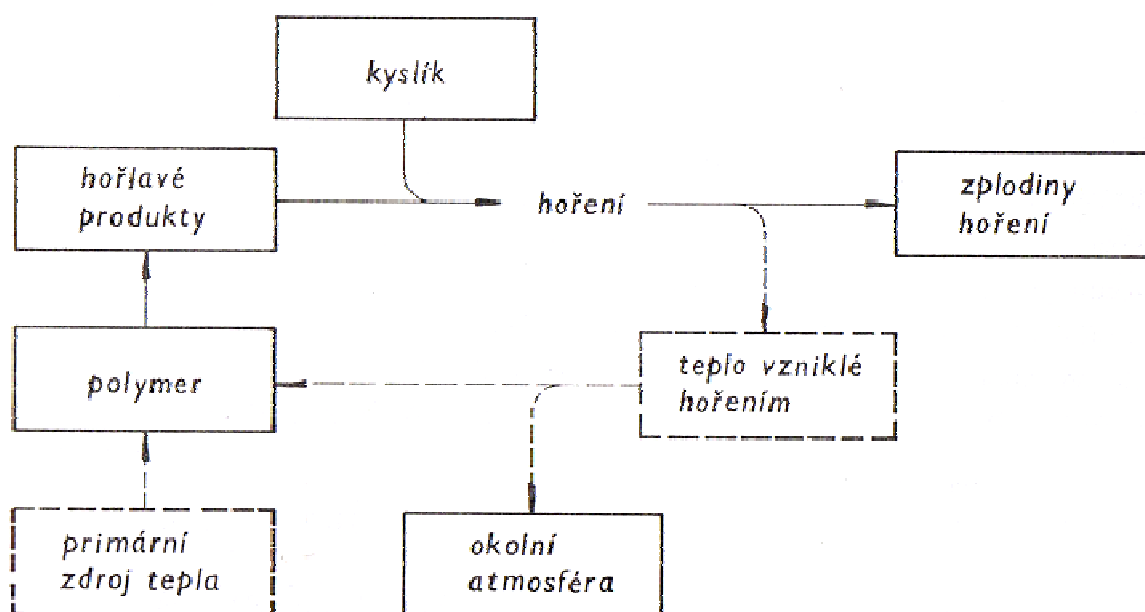
- Chemickém složení výchozích látek
- Struktuře makromolekuly a její relativní molekulové hmotnosti
- Velikosti spalného tepla a tepelné vodivosti)
- Množství kyslíku potřebného na hoření
- Druhu a množství příměsí ve výrobku
- Rozměrech a tvaru výrobku

Lineární struktura makromolekul vytváří hořlavější látky než zesíťovaná struktura. Obsah cyklických nebo heterocyklických molekul v řetězci hořlavost snižuje. Látky s nižší relativní molekulovou hmotností hoří lépe. Množství spáleného tepla závisí na chemickém složení makromolekuly. Při hoření plastů se mimo vzdušného kyslíku uplatňuje také kyslík, který je součástí makromolekulového řetězce. Velikost povrchu výrobku má na hořlavost stejné makromolekuly velký vliv. Výrobek ve tvaru bloku bude hořet méně než jako např. vlákno a z něho zhotovený textilní výrobek [10].

Styrenové polymery mají PTCH velmi nepříznivé. Jsou snadno zapalitelné, po zapálení hoří žlutým svítivým plamenem a při hoření se vyvíjí značné množství tepla a dýmu. V prvním stádiu termooxidační

degradace polystyrénu vznikají v makromolekule peroxidové skupiny na α -methylenové skupině. Jejich rozklad pak iniciuje destrukční reakce. Aktivační energie termooxidace polystyrénu je $105,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Polystyrén lze trvale tepelně namáhat do 80°C , krátkodobě snáší namáhání při 90°C , kdy však již dochází k deformacím. Při vyšších teplotách měkne, taví se a rozkládá. Teplota vzplanutí je 360 až 395°C , teplota vznícení 500°C . Odkapávající hořlavé části taveniny rozšiřují oheň.

Na světovém trhu existují komerční typy polystyrénových plastů, které jsou charakteristické tím, že zapáleny plamenem zhasnou po jeho oddálení. Jsou obvykle deklarovány jako samozhášivé (SE – selfextinguishing) nebo obecně omezeně hořlavé (FR – flame retardant). Pro výrobu modifikovaných typů lze využít retardéry z širokého sortimentu komerčně dostupných produktů [2,10,17].



Obr. 11. Schéma procesu hoření organického polymeru

Hořlavost plastů se dá hodnotit různými metodami (dle konkrétní aplikace). Na porovnání hořlavosti jednotlivých polymerů je nejobjektivnější kyslíkové číslo (KČ), které udává minimální objemový podíl kyslíku (v obj.%) ve směsi s dusíkem, při které zkušební těleso ještě hoří definovaným způsobem za podmínek zkoušky. Polystyrén má KČ v

rozmezí 18,1 až 18,5 obj.%. Další běžnou charakteristikou je teplota vzplanutí (s pomocí zapalovacího zdroje) a teplota vznícení (bez zapalovacího zdroje – plamen vzniká v důsledku exotermických reakcí). Stanovení těchto charakteristik určuje vznětlivost materiálu [2,10].

4.2 Retardéry hoření

Úlohou retardérů hoření je zpomalit proces hoření a nebo ho přerušit. Retardéry hoření mohou působit při zahřívání, rozkladu nebo hoření plastů. Po dobu hoření se vlivy retardérů projevují komplexně za současného působení různých faktorů [10].

Teorie retardace hoření:

- **Teorie vrstvy** – na povrchu polymeru vzniká film zabraňující přístupu vzduchu
- **Teorie ochlazování** – uvolňování vázané vody z retardéru hoření
- **Plynová teorie** – vznik nehořlavých plynů zředujících okolní atmosféru a snižujících tak přístup vzduchu a koncentraci hořlavých plynů
- **Teorie chemická** – ovlivňuje průběh pyrolýzy [18].

Výběr retardéru pro daný polymer se řídí několika základními požadavky. Je to především účinnost, jenž je dána obsahem aktivní složky a teplotou rozkladu, která má být blízká teplotě rozkladu polymeru. Dále se očekává co nejmenší vliv na zpracovatelské a užité vlastnosti polymeru, zdravotní nezávadnost a ekonomickou dostupnost [2].

Retardéry pro plasty je možno rozdělit do 4 skupin:

- Speciální anorganické sloučeniny, jako hydráty oxidu hlinitého, boritan zinečnatý, fosforečnany amonné a oxid antimonitý.
- Organické sloučeniny obsahující halogenidy jako na příklad chlorparafin, hexabrombenzen, bromovaný difenylether. Jako reaktivní retardér hoření se používá například tetrabrombisfenol A (tetrabrom 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (v epoxidových pryskyřicích) a

tetrabromftalanhydrid (v polyesterových pryskyřicích),
dibromneopentylglykol (dibrom2,2-dimetyl1,3-propandiol) (v
polyuretanových pěnách.).

- Organické sloučeniny fosforu, často používané pro jejich změkčovací účinky, jako např. tris-kresylfosfát
- Halogenované organické sloučeniny fosforu jako např. TCEP- tris(2-chlorethyl)fosfát [19].

Jelikož ne každý retardér hoření je vhodný do všech plastů, vyžadují se při jejich použití vlastnosti, jako jsou přibližně shodné rozkladné teploty plastu a retardéru. Dále nesmí při zpracování plastu vznikat korozivní plyny a neměly by se při hoření uvolňovat toxické zplodiny [10].

4.2.1 Úprava plastů retardéry

V podstatě existují dva způsoby úpravy plastů na snížení jejich hořlavosti a to úprava povrchu a úprava ve hmotě. V obou případech se používají reaktivní i aditivní retardéry. Při povrchové úpravě plastů můžeme použít dva postupy. Nejjednoduším způsobem je vytvoření ochranných nátěrů s obsahem aditivních retardérů hoření. Druhým postupem je vytvoření radikálů na povrchu výrobku [10].

5 HOŘLAVOST NANOKOMPOZITŮ

Vliv velikosti a tvaru nanoplňiv na tepelnou stabilitu nanokompozitů je charakterizován použitím různých metod: kónická kalorimetrie, limitní kyslíkové číslo (LOI), horizontální spalovací test (UL-94), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a termogravimetrická analýza (TGA).

5.1 Nanokompozit/Mg(OH)₂

Plniva na bázi hydroxidu hořečnatého představují způsob, jak snížit hořlavost a zároveň modifikovat mechanické vlastnosti nanokompozitů. Mg(OH)₂ patří mezi fyzikální inhibitory hoření. Fyzikální inhibice v plynné fázi je založena na působení inertních plynů (H₂O), které zředí hořlavé plyny a snižují jejich koncentraci v zóně hoření. Uvolnění H₂O je spojeno s výrazným endotermickým účinkem, který je schopen pohlcovat teplo vznikající v procesu hoření.

Hydroxid hořečnatý se rozkládá na oxid hořečnatý a vodu. Endotermický rozklad (1450 J/g) začíná při teplotě 300°C a probíhá podle uvedené rovnice:



V kompozitech s nanoplňivou dochází k výrazné imobilizaci polymerních řetězců v důsledku velkého specifického povrchu plniva. Tato imobilizace má přímý dopad na mechanické vlastnosti nanokompozitů. V případě tepelné stability a hořlavosti mohou imobilizačním efektům konkurovat katalytické účinky velkého povrchu nanoplňiva [20].

5.1.1 HIPS/Elastomer/PS-opouzdrěný Mg(OH)₂ nanokompozit

Trojná fáze kompozitu sestávající z polymerní matrice zahrnující elastomer a částice plniva, se stala atraktivním materiálem pro četné technické aplikace. Vlastnosti kompozitů jsou zde určeny nejen kompozitem, ale také morfologickou fází či relativní disperzí

komponentních přísad. Nacházíme dva případy morfologie kompozitů, buď je elastomer a plnivo složky dispergované odděleně v polymerní matici nebo je elastomer opouzdřený plnivem složky tvořící zapouzdřenou strukturu.

Hydroxid hořečnatý je dobrý retardér hoření a široce použitelný v termoplastech. Nicméně nevýhodou je vysoká úroveň obsahu (více než 60%) potřebná k dosažení požadovaného samozhášivého účinku. Přidání plniva v tak vysokém množství nepříznivě ovlivní mechanické vlastnosti plastů. Nicméně, začleněním elastomerů jako je kopolymer SEBS (styren-b-ethylen-co-butylen-b-styren) či SEBS-g-M ((styren-b-ethylen-co-butylen-b-styren)-maleinanhydrid) do plniva polymeru může zlepšit jejich mechanické vlastnosti [21,22,23].

Chang, Xie a Yang zkoumali efekt skořepinové tloušťky polystyrenu zapouzdřeného $Mg(OH)_2$ na hořlavost a reologické vlastnosti kompozitu houževnatého polystyrénu. Kompozit HIPS/ $Mg(OH)_2$ byl připravený mícháním v tavenině v rotačním dvoušnekovém vytlačovacím stroji a charakterizován za použití spalovacího testu, SEM a reologie. Experimentální výsledky ukázaly, že ve srovnání s neupraveným $Mg(OH)_2$ se výsledky retardace hoření u PS zapouzdřeného $Mg(OH)_2$ významně zlepšily. Zlepšení vlastností hoření HIPS/PS-zapouzdřeného $Mg(OH)_2$ je většinou přisuzované lepšímu rozptylu zapouzdřeného plniva a silné adhezi mezi $Mg(OH)_2$ a maticí. Dále se tu zdál být kritický obsah zapouzdřeného plniva 6 hm.% pro optimální vlastnosti retardace hoření, přičemž dále se zvyšujícím se množstvím plniva klesly vlastnosti retardace hoření mírně [22].

Dále zkoumali začleňování SEBS a SEBS-g-MA, které jsou charakteristické pro nepolární a polární elastomery v tomto pořadí, na reologickém chování a spalovacích vlastnostech houževnatý polystyrén/elastomer/hydroxid hořečnatý kompozit. Morfologie, zjištěná pomocí SEM, odhalila separovanou disperzi zapouzdřeného plniva a elastomeru pro SEBS umístěný v ter kompozitu a u SEBS-g-MA byla zjištěna kompletně zapouzdřená struktura plniva. Rozdíly v hořlavosti a

reologických vlastnostech mezi těmito dvěma druhy byly značné a silně závislé na struktuře. Kompozit se separovanou strukturou vykazoval vyšší modul a rázovou pevnost než ten se zapouzdřenou strukturou. Nicméně kompozit se zapouzdřenou složkou elastomeru a plniva vykazoval lepší retardační vlastnosti hoření v optimální hodnotě použití. Se stoupajícím obsahem SEBS-g-MA poněkud klesá retardace hoření. To může být vysvětleno tak, že vrstva SEBS-g-MA působí jako tepelná a hmotnostní přestupná zábrana v důsledku tvoření zapouzdřené struktury [21,23].

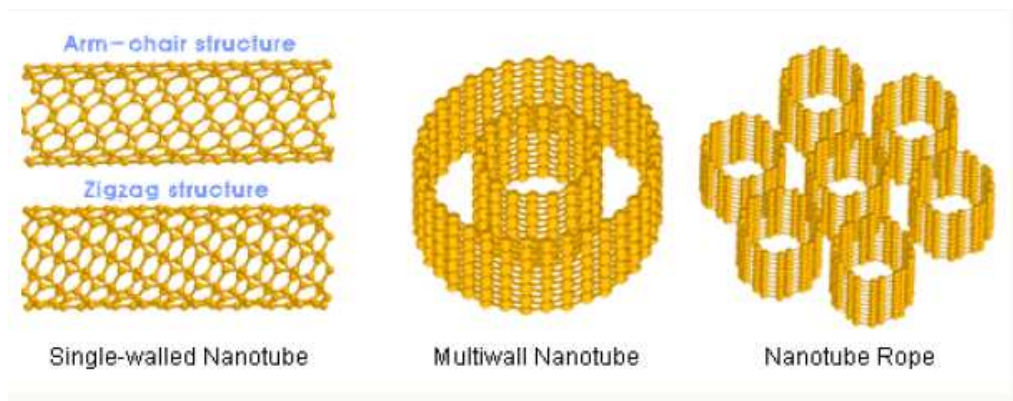
5.2 Kompozit/uhlíkové nanoplivo

Polymerní kompozit plněný uhlíkovými nanoplivy jako jsou uhlíkové nanotuby a uhlíková vlákna, přitahují v poslední době zvýšený zájem kvůli jejich jedinečným vlastnostem jako vynikající mechanická síla, tuhost, vysoká tepelná stálost či vynikající elektrické vlastnosti [24].

5.2.1 Uhlíkové nanotrubičky

Nanotrubičky lze vytvořit použitím různých katalyzátorů jako molybdén, kobalt, železo-niklová slitina a oxidy kovů. Nanotrubičky se všeobecně vyskytují ve tvaru válce, který je složen z uhlíku. V průměru mají nanotrubičky průměr 1,4 nm a délku 10 μm , průměry závisí na konkrétní velikosti katalyzátorů. Intenzivní výzkum jednotěnných uhlíkových nanotrubiček je důležitý, protože nanotrubičky mají vysokou flexibilitu, chemickou stabilitu a elektrickou vodivost. Jedinečné vlastnosti vyplývají z vysokého poměru délky k průměru a z π - π vazeb mezi sousedícími uhlíky, proto lze nanotrubičky různě použít, například v nanopřístrojích nebo ve vyztužujících materiálech pro polymerové směsi.

Nanotrubičky existují ve dvou základních stavech a to jednovrstvé (SWNT) a vícevrstvé (MWNT) [25].



Obr. 12. Uhlíkové nanotrubičky (CNT)

5.2.1.1 PS/MWNT

Účinek aspektovaného poměru MWNT na viskoelastické vlastnosti a hořlavost v PS/MWNT nanokompozitu byly studovány B.H.Cipirianem a spol. se dvěmi různými MWNT v hmotnostní koncentraci od 0,1% do 4%. Vzorky byly připravené použitím dvoušnekového vytlačovacího stroje. Průměrný poměr stran dvou vzorků MWNT je 49 a 150. Ty byly určené analýzou obrazů nanotrubiček za pomoci SEM a TGA extrahovaných ze směsi nanokompozitů. Byly pozorované nevýznamné účinky poměru stran na tepelnou stabilitu PS/MWNT nanokompozitu. Dynamický modul a celková viskozita PS/MWNT-150 je větší než PS/MWNT-49 při stejné hmotnostní koncentraci MWNT. Rychlost ztráty hmoty PS je více snížena s PS/MWNT-150 a nejnižší rychlost ztráty hmoty je pozorována s PS/MWNT-150 (2%). Mírně vyšší rychlost ztráty hmoty má PS/MWNT-150 (4%) pravděpodobně kvůli vzrůstu tepelné vodivosti. Tyto výsledky ukazují, že přidáním MWNT s velkým poměrem stran významně snižuje hořlavost polymerů [26].

5.2.2 Uhlíková nanovlákná

Elektrostaticky zvlákněná nanovlákná z polymerního roztoku obsahujícího uhlíkové nanotrubičky = kompozitní nanovlákná. Nejdůležitější (zejména pro Nanospider) je dokonalé osamostatnění či rozbití shluků uhlíkových nanotrubiček v rozpouštědle před smícháním s polymerem či koncentrovanějším polymerním roztokem. Míchání čili rozdispergování se děje nejlépe za pomoci ultrazvuku [27].

Rozptyl uhlíkových nanovláken (CNF) v polymerní matrici nanokompozitu je silně závislé na krystalizačním chování molekul polymeru. CNF jsou více rovnoměrně rozdispergovaná v slabě krystalickém LDPE a amorfním PS, ale shlukují se v HDPE kvůli jeho silné krystalizační tendenci. Hromadící účinek pak ovlivňuje vlastnosti nanokompozitu [24].

5.2.3 Grafit

Struktura grafitu sestává z uhlíkových vrstev seskládaných ve střídavém pořadí. Atomy uhlíku jsou spojeny kovalentními vazbami v hexagonální strukturu uvnitř vrstvy a tyto vrstvy jsou navzájem slabě vázány van der Waalsovými silami. Tyto slabé mezivrstvé síly jsou předpokladem k vytvoření interkalované struktury. Typický rozstup mezi uhlíkovými vrstvami grafitu je přibližně 3,35Å. Grafit je též známý tvořením lamelárních sloučenin s alkalickými kovy [28].

5.2.3.1 PS/grafit nanokompozit

Polymery o vysoké molekulové hmotnosti můžeme vytvořit za použití iniciátoru KC_8 . Nanokompozit můžeme připravit buď přechodem všech uhlíků z iniciátoru nebo přidáním grafitu poté co reakce začala. Tepelná stabilita i vlastnosti hoření, měřeno na TGA a kónickou kalorimetrií, jsou mírně lepší pro nanokompozity než pro směsi. Gilman a Nyden uvedli, že „nanokompozitní účinek“ je lepší, když jsou vrstvy grafitu od sebe oddělené okolo 3 nm. Výsledky Uhla a Wilkieho ukázali, že vytvořený interkalovaný nanokompozit má zvýšenou tepelnou stabilitu [28].

5.3 Nanokompozit/jíl

Polymer/jíl nanokompozity vykazují významné zvýšení tepelné stability a zlepšení mechanických vlastností. Disperze jílu uvnitř polymeru má nejvýznamnější vliv na vlastnosti materiálu. Jestliže není jíl dobře rozdispergován, nanokompozit se nevytvoří. Pokud je dobře rozptýlen, vytvoří se interkalovaný nebo delaminovaný nanokompozit. Vytvoření delaminovaného nanokompozitu vede ke zlepšení mechanických vlastností

než pro interkalovaný systém. Proto jsou vrstevnaté materiály prospěšné na zlepšení vlastností polymerů [28].

5.3.1 HIPS/Fe-MMT

Kong a Zang studovali účinek syntetického Fe-montmorillonitu (Fe-MMT) v HIPS/Fe-MMT nanokompozitu. Struktura Fe-MMT je stejná jako v přírodním MMT. Pouze Fe^{3+} iont nahradil Al^{3+} iont v krystalické mřížce. Bylo zjištěné zlepšení tepelné stability HIPS/Fe-MMT nanokompozitu ve srovnání s HIPS. Dále byla významně snížena hmotnost ztrátového poměru (MLR) a vrchol píku rychlosti uvolněného tepla (PHRR) zjištěné pomocí kónické kalorimetrie ve srovnání s čistým HIPS. Z výsledků Py-GC-MS nanokompozitního systému HIPS/Fe-MMT byl zjištěn neobvykle vysoký výtěžek α -methylstyrenu což poukazuje na zesílení radikál - transférových mezimolekulárních reakcí. Jedinečné vlastnosti vyplývají ze silných interakcí mezi strukturou silikátových vrstev a polymerními řetězci a železem [29].

5.3.2 PS/QC16 a PS/PC16

K modifikaci jílu a polystyrénového nanokompozitu byly použity chinolinové a pyridinové jednotky obsažené v amonné soli. Obě byly připravené in situ blokovou polymerací a mícháním taveniny. Organicky modifikovaný jíl má za následek zvýšenou kompatibilitu mezi jílem a polymerem. Velmi malé změny v modifikaci, tj. nahrazování pyridinu s chinolinem má za následek podstatné změny ve vlastnostech jílu. Modifikovaný jíl QC16 vykazuje zlepšenou tepelnou stabilitu oproti modifikovanému jílu PC16. Použitá metoda přípravy nanokompozitu hraje důležitou roli v disperzi, tepelné stabilitě a hořlavosti obou jílu a PS/jíl nanokompozitů. Pro nanokompozity připravené mícháním taveniny, modifikovaný jíl PC16 vykazuje vynikající disperzi zatímco modifikovaný jíl QC16 má za následek dobré snížení v PHRR. Oba jíly jsou dobře slučitelné s PS [30].

5.3.3 PS/karbazol

Kompatibilita a tím také kvalita nanodisperze mezi polymerem a jílem byla zlepšena vyvíjením nových tenzidů pro modifikaci jílu. V studii Chigwada, Jianga a Wilkieho jsou velké substituenty karbazolu umístěné na amonný kationt s různým počtem dlouhých řetězců kvůli zjištění způsobu disperze jílu v polymeru a jeho vliv na retardaci hoření. Připojující alkyl skupina ve formě dlouhého alkyl řetězce nebo objemné skupiny jako je karbazol zlepšuje disperzi jílu v polymeru. Tato anorganická část jílu je odpovědná za snížení PHRR. Přítomnost velkého počtu alkylových jednotek zvyšuje zahuštění v prostoru chodby, která ovlivňuje disperzi jílu v polymerní matici a má za následek snížení tepelné stability [31].

5.3.4 PS/MMT

Použití rozvinuté izokonverzní metody umožňuje získat smysluplnou informaci o kinetice PS/jíl nanokompozitu a jeho tepelné a termooxidační degradaci. Dále může být použita pro určení a srovnání rezistence hoření [32].

Byly zkoumány účinky koncentrace organofilizovaného montmorillonitu (MMT) na vlastnostech PS-jíl nanokompozitu a potencionálního efektu povrchově aktivních látek s rozdílnou délkou řetězce na vlastnosti PS-jíl nanokompozitu. PS-MMT nanokompozit byl syntetizován suspenzní polymerací. Z výsledků XRD a TEM byl polystyren exfoliován do vrstev silikátu a v polymerní matici byl jemně rozdispergován. Výsledky Xie, Hwu a spol. Ukázaly, že PS-MMT nanokompozit má lepší tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti než čistý PS materiál. Optimální obsah organo-montmorillonitu, která vykazuje nejlepší zlepšení tepelné stability nanokompozitu, je 5 hm%. Pro zlepšení mechanických vlastností nanokompozitu je to 7,5 hm%. Alkylová délka řetězce povrchově aktivních látek použitých ke zhotovení organo-MMT ovlivňuje syntetizovaný PS nanokompozit. Delší alkylová délka řetězce povrchově aktivních látek PS nanokompozitu má vyšší teplotu skelného přechodu. Organojíl v

nanokompozitu vykazuje dvojí roli, jako nanoplňivo zvyšuje dynamický modul a jako plastifikátor snižuje dynamický modul [33].

ZÁVĚR

Hlavně kvůli velkému zájmu o nové materiály a jejich výzkum dochází k neustálému zlepšování fyzikálně mechanických vlastností a k zlevňování výroby, a také k vypracování technologických postupů pro nové či modifikované výrobní procesy. Proto také jsou sledovány nanokompozity jako velmi silná nová třída materiálů.

V této bakalářské práci jsem se zabývala vlivem velikosti a tvaru nanoplňiv na retardaci hoření polystyrénových nanokompozitů. Jako matrice bylo použito převážně HIPS jenž je široce používaný v obalovém průmyslu, na výrobu hraček, láhví, domácích spotřebičů a pro výrobu lehce zatížitelných průmyslových komponentů pro jeho dobrou tuhost, snadnou obarvitelnost a zpracování. Nicméně jeho malá odolnost proti hoření brání jeho praktické aplikaci v některých oblastech.

Jako nanoplňivo v této práci byl studován modifikovaný montmorillonit. Nanokompozit polymer-jíl vykazoval významné zvýšení tepelné stability a zlepšení mechanických vlastností. Dalším studovaným nanoplňivem je $Mg(OH)_2$. Patří mezi dobré retardéry hoření protože má vysokou teplotu rozkladu a toho se široce využívá v termoplastech jako je polystyrén, polyetylén, etyl vinyl acetát a polyamid. Nanokompozity na bázi $Mg(OH)_2$ vykazují lepší tepelnou stabilitu oproti neplněným plastům. Posledními studovanými nanoplňivy jsou uhlíkové nanotrubičky, uhlíková vlákna a grafit. Zde je problémem jejich vysoká cena. Zlepšené účinky na tepelnou stabilitu a retardaci hoření zde byly také prokázány.

Vlastnosti nanokompozitů jsou určeny nejen kompozitem ale také morfologickou fází zvláště pak disperzí komponentních přísad. Disperze má velký vliv na tepelnou stabilitu a retardaci hoření. Proto je stále zapotřebí stanovit pracovní postupy při výrobě nanokompozitů, u nichž dojde k rovnoměrnému rozptýlení a plné exfoliaci nanoplňiva. Stále jsou ohlašovány nové nanočástice, které jsou schopné vytvořit nanokompozity s lepšími vlastnostmi. Jsou to například supravodivá nanoplňiva a magnetické částičky, které jsou schopny exfoliace v polymerní matrici.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **Jiří, Sadílek.** *Hořlavost a mechanické vlastnosti nanokompozitů EVA/Mg(OH)₂*. Brno : VUT v Brně, 2006.
- [2] **Zdeněk Zámorský.** *Nauka o polymerech II*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1980.
- [3] **Petr Švec, Ladislav Rosík, Zdeněk Horák, František Večerka.** *Polystyren a jeho modifikace*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1985.
- [4] **Vladimír Doležal.** *Plastické hmoty*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [5] **Vratislav Ducháček.** *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006.
- [6] *MatNet*. [Online] <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=508>.
- [7] **Karel Stoklasa.** Polymerní materiály (skripta). *Makromolekulární chemie II*.
- [8] **Ondřej Krejčí.** PE /EVA nanokompozity - příprava, vlastnosti, použití. *Bakalářská práce*. Zlín : UTB Zlín, 2006.
- [9] **David Pištěk.** Hodnovlastností polymerních nanokompozitů cení bariérových. *Bakalářská práce*. Zlín : UTB Zlín, 2006.
- [10] **Ľubomír Lapčík, Miroslav Raab.** *Nauka o materiálech II*. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004.
- [11] **kolektiv, Pavol Čaučík a.** Prísady do plastov. Bratislava : Alfa, 1985.
- [12] *Nanokompozity pro průmyslové a medicínské aplikace*. **Jančář, J.** s.l. : Ústav chemie materiálů, FCH VUT v Brně.
- [13] *Jílové minerály ve vývoji nových materiálů*. **Čapková, Pavla.** Vesmír 79, 617, s.l. : Vesmír, 2000, Vol. 11. ISSN 1214-4029.

- [14] **Zdeněk Weiss, Miloš Kužvart.** *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití.* Praha : Univerzita Karlova v Praze, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [15] Jílové minerály. *Úvod do mineralogie.* [Online] 2002. http://skripta.dictor.net/system_min/s_4959.php.
- [16] Učebnice mineralogie. [Online] http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil1.htm#7.13.5..
- [17] Jílové minerály. [Online] <http://www.velebil.net/mineraly/jilove-mineraly>.
- [18] **Doležel, Břetislav.** *Odolnost plastů a pryží.* Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [19] Nehořlavá úprava - přednáška 5. [Online] www.ft.tul.cz/depart/ktc/dokumenty/skripta/finalni_upravy/Prednaska_5.pdf.
- [20] Plasty pro strojírenství. [Online] www.fp.vslib.cz/kch/texty/Fakulta_strojni/Prednasky_SF/Plasty_pro_strojare.doc.
- [21] **Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang.** *Journal of Applied Polymer Science.* Wiley InterScience, May 15, 2008, pp. 108 (4): 2488-2493.
- [22] *Polymer international.* September 2007, pp. 56 (9): 1135-1141.
- [23] **Squin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang.** *Journal fo polymer science part B-polymer pfysics.* August 1, 2007, pp. 45 (15): 2023-2030.
- [24] **Bittner, Bc. Jiří.** *Příprava a charakterizace kompozitu na bázi polymer uhlíková nanotrubičice.* Zlín : UTB ve Zlíně, 2008.
- [25] **S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao.** *Polymer engineering and science.* January 2008, pp. 48 (1): 177-183.

- [26] **Košťáková, Eva.** Kompozitní nanomateriály. [Online] www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/nanocompozity_prednaska%2024.4.2008.pdf.
- [27] **spol., B.H. Cipiriano a.** *Polymer*. September 21, 2007, Vol. 48, pp. 6086-6096.
- [28] **Fawn M. Uhl, Charles A. Wilkie.** *Polymer Degradation and Stability*. 2002, Vol. 76, pp. 111-122.
- [29] **Quinghong Kong, Ruibin Lv, Shijun Zhang.** Flame retardant and the degradation mechanism of high impact PS/Fe-MMT nanocomposites. March 13, 2008.
- [30] **Grace Chigwada, David D. Jiang, Charles A. Wilkie.** *Thermochimica Acta* . Science Direct, October 1, 2005, pp. 113-121.
- [31] **Grace Chigwada, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie.** *Polymer Degradation and Stability*. April 2006, Vol. 91, pp. 848-855.
- [32] **Xie, Hwu, Jiang, Buthelezi a Pan.** *Polymer Engineering and Science*. January 2003, Vol. 43.
- [33] **S. Vyazovkin, I. Dranca, X.W. Fan, R. Advincula.** *Macromoleculal rapid communications*. February 3, 2004, pp. 25(3): 498-503.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PS	Polystyrén
AN	Akrylonitril
ABS	Terpolymer akrylonitrilu, butadienu a styrenu
SAN	Kopolymer styren - akrylonitril
EPS	Zpěňovatelný polystyrén
S/B	Styren/butadien
HIPS	Houževnatý polystyren
PTCH	Požárně technické charakteristiky
KČ	Kyslíkové číslo
LOI	Limitní kyslíkové číslo
UL-94	Horizontální spalovací test
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý
SEBS	styren-b-ethylen-co-butylen-b-styren
SEBS-g-MA	(styren-b-ethylen-co-butylen-b-styren)-maleinanhidrid
SWNT	Jednovrstvé nanotrubičky
MWNT	Vícevrstvé nanotrubičky
CNF	Uhlíková nanovlákna
CNT	Uhlíkové nanotrubičky
PHRR	Peak heat release rate
MLR	Mass loss rate
MMT	Montmorillonit

Py-GC-MS Pyrolýza – Plynová chromatografie – Hmotnostní spektrometrie

QC16 Chinoliniová sůl

PC16 Pyridiniová sůl

XRD X-ray difraktometr

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1. Struktura polystyrénu	8
Obr. 2. Některé modifikace polystyrénu	11
Obr. 3. Rozdělení vědeckých a technických oborů podle rozměrů studovaných objektů. Nanomateriály jsou předmětem studia nauky o materiálu, fyziky i chemie.	12
Obr. 4. Rozložení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže	13
Obr. 5. Typy kompozitů na bázi polymer/vrstevnatý silikát.....	14
Obr. 6. Typy interkalačních postupů.....	15
Obr. 7. Základní struktura křemičitého jílu.....	19
Obr. 8. Schéma tetraedrické sítě	20
Obr. 9. Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení.	20
Obr. 10. Struktura montmorillonitu	22
Obr. 11. Schéma procesu hoření organického polymeru	24
Obr. 12. Uhlíkové nanotrubičky (CNT)	30
Tab. 1. Přehled vlastností standardního typu PS	10