

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Tomáš Hostinský

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Nanokompozitní materiály s proměnnou maticí

Tomáš Hostinský

Bakalářská práce

2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Hostinský**  
Osobní číslo: **C16119**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Název tématu: **Nanokompozitní materiály s proměnnou maticí**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte přehlednou literární rešerši na problematiku nanokompozitních materiálů. V literární rešerši uveďte přehled typů, historii nanokompozitních materiálů, dělení i možné úpravy. Zpracujte přehledně výčet nejdůležitějších pojiv (pryskyřic) používaných ve spojení s nanokompozitními plnivými, výztužemi.
2. Zpracujte přehled možností technologií a výroby nanokompozitů.
3. Shrňte výhody a nevýhody jednotlivých typů.
4. Vypracujte přehled možností aplikací nanokompozitů v průmyslu a jejich budoucnost.
5. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

**21. prosince 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

## Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Tomáš Hostinský

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, kterým byl Ing. Miroslav Večeřa, CSc. za rady a pomoc s dokončením práce. A také své rodině, která mě po celou dobu studia podporovala.

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou nanokompozitních materiálů. V první části jsou popsány nanomateriály používané pro výrobu kompozitů, jejich obecné vlastnosti a příprava. Druhá část práce popisuje vybrané druhy nanokompozitů s polymerní matricí s metodami jejich přípravy, vlastnostmi a výčet jejich potenciálních aplikací.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

nanokompozity, příprava, aplikace, vlastnosti, nanočástice

## **TITLE**

Nanocomposite materials with variable matrix

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis is focused on problematics of nanocomposite materials. In first part are described nanomaterials which are used for production of nanocomposites, their properties and preparation. Second part of the work is describing selected species of nanocomposites with polymer matrix, their preparations methods, properties and potential applications.

## **KEYWORDS**

nanocomposites, preparation, application, properties, nanoparticles

## OBSAH

0	Úvod.....	11
1	Úvod do problematiky nanomateriálů .....	12
1.1	Historie .....	12
1.2	Základní principy nanomateriálů .....	13
1.3	Příklady nanomateriálů .....	14
1.4	Příprava nanomateriálů .....	14
1.4.1	Top-Down metoda .....	14
1.4.2	Bottom-Up metoda .....	15
2	Nanokompozity s polymerní maticí .....	16
2.1	Metody přípravy nanokompozitů s polymerní maticí.....	16
2.1.1	In-situ polymerace .....	16
2.1.2	Interkalace z roztoku.....	16
2.1.3	Míchání taveniny polymeru .....	17
2.1.4	Metoda Sol-Gel.....	18
2.2	Nanokompozity na bázi polyamid-jíl.....	18
2.3	Nanokompozity na bázi pryž-jíl.....	21
2.4	Nanokompozity na bázi polymer-grafit .....	25
2.5	Nanokompozity na bázi polymer-uhlíkové nanotrubicce .....	30
3	Závěr .....	34
4	Použitá literatura .....	36



## SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1: Kvantová ohrada ze 48 atomů železa o poloměru 7,3 nm. Snímek z mikroskopu STM .....	12
Obrázek 2: Změny v zastoupení atomů na povrchu v závislosti na průměru nanočástice .....	13
Obrázek 3: Schéma in-situ polymerace .....	16
Obrázek 4: Schéma metody interkalace z roztoku.....	17
Obrázek 5: Schéma metody míchání taveniny polymeru .....	17
Obrázek 6: Interkalovaný nanokompozit (vlevo) a Exfoliovaný nanokompozit (vpravo) .....	17
Obrázek 7: Schéma syntézy NCH .....	19
Obrázek 8: Závislost teploty tvarové stálosti na obsahu jílu v nanokompozitu .....	19
Obrázek 9: Schéma zobrazující výrobu NCH pomocí metody mokrého míchání .....	21
Obrázek 10: Schéma vzniku expandovaného grafitu .....	26
Obrázek 11: Ilustrativní model expandovaného grafitu .....	26
Obrázek 12: Snímek expandovaného grafitu pořízený na elektronovém mikroskopu .....	27
Obrázek 13: Závislost elektrické vodivosti poly(arylendisulfidu)/EG nanokompozitu na množství přídavku EG .....	29
Obrázek 14: Snímek MWNT pořízený na transmisním elektronovém mikroskopu .....	30
Obrázek 15: Typy uspořádání uhlíkové mřížky CNT .....	31
Tabulka 1: Příklady nanomateriálů .....	14
Tabulka 2: Vlastnosti vybraných typů NCH a Nylonu-6 .....	20
Tabulka 3: Souhrn nanokompozitů na bázi grafit/polymer .....	28
Tabulka 4: Tabulka intervalů hodnot modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu pro SWNT a MWNT .....	32

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

STM	Skenovací tunelový mikroskop
NCH	Nylon-jílový hybrid
NR	Přírodní kaučuk
IR	Syntetický polyisopren
SBR	Styren-butadienový kaučuk
IIR	Butylový kaučuk
BR	Polybutadienový kaučuk
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
NBR	Nitrilový kaučuk
TEOS	Tetraethoxysilan
MMT	Montmorillonit
PHR	Díl přísady na sto dílů kaučuku (parts of hundred of rubber); též dsk
$T_g$ [°C]	Teplota skelného přechodu
GIC	Interkalované grafitové sloučeniny
EG	Expandovaný grafit
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
UG	Neošetřený grafit
GNP	Grafitové nanopelety
CNT	Uhlíkové nanotrubičky (Carbon nanotubes)
SWNT	Jednovrstvá uhlíková nanotrubička (Single-walled nanotubes)
MWNT	Vícevrstvá uhlíková nanotrubička (Multi-walled nanotubes)

## 0 ÚVOD

Kompozitní materiály nejsou záležitostí poslední doby. Člověkem vytvořené kompozity můžeme najít daleko v historii lidstva. Jedny z prvních známých kompozitů byly používány například cihly z jílu a slámy, překližka nebo cement a beton. Z toho můžeme pozorovat, že kompozity v dávných dobách pomáhali hlavně ve stavebnictví. Velký pokrok ve vývoji nových kompozitů nastal ve 20. století, kdy se začali vyrábět polymery a byly jsme schopni komerčně vyrábět čisté kovy jako například hliník. První z těchto kompozitů s polymerní maticí byl bakelit plněný anorganickými materiály nebo pryž plněná sazemí. Na počátku se tyto nové kompozity používaly výhradně ve vojenském průmyslu. Až ke konci 80. let se uvolnili k civilnímu využití jako například letectví, lodě, automobilový průmysl, sportovní potřeby, stavebnictví nebo lékařství. [1]

Nanokompozity lze definovat jako kombinaci matrice a aditiv, které mají alespoň jeden rozměr v řádech nanometrů. Aditiva mohou být jednodimenzionální (nanotrubice a vlákna), dvoudimenzionální (vrstvené minerály jako třeba jílu) a trojdimenzionální (kulovité částice). Za poslední dekádu nanokompozity přilákaly zájem jak akademický, tak průmyslový. Vděčí za to hlavně svým vynikajícím mechanickým vlastnostem už i při malém přídavku těchto nanoaditiv. To je způsobeno velkým poměrem mezi jejich povrchem a objemem. K vlastnostem nanokompozitů patří samozahášivost, odolnost vůči oděru a opotřebení, a také výborné optické, magnetické a elektrické vlastnosti. [2]

Cílem této práce je shrnout informace o nanokompozitech a zaměřit se na vybrané druhy, jejich vlastnosti, přípravu a aplikaci.

# 1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY NANOMATERIÁLŮ

## 1.1 Historie

Jak již bylo zmíněno v úvodu, výrazná rozdílnost vlastností nanočástic oproti makročástečím vzbudila zájem v bádání v tomto oboru. Snaha o možnost ovládat vlastnosti těchto nanostruktur dala za vznik novým oblastem vědy a taktěž novým technologiím a zařízením. Základní podstatou nanotechnologií je miniaturizace. Na důležitost nanotechnologií upozornil nositel Nobelovy ceny za fyziku R.P.Feynman v roce 1959, v jeho často citované větě „There is Plenty of Room at the Bottom“. [5]

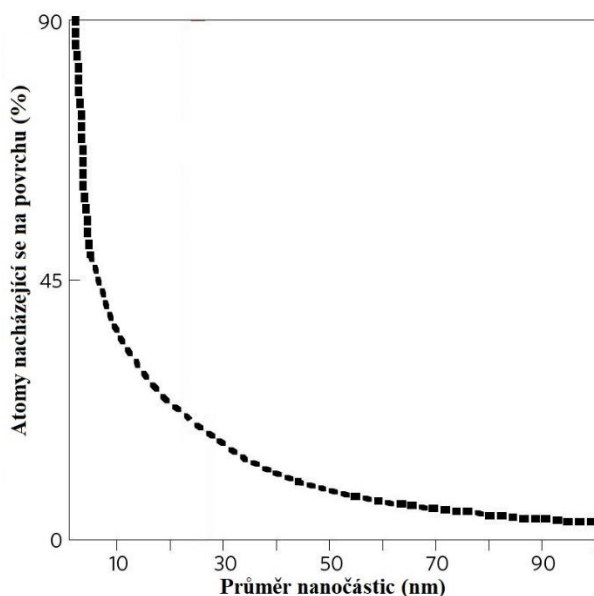
Za posledních 50 let jsme zaznamenali obrovské pokroky v oboru nanotechnologií. A to hlavně díky novým možnostem syntézy nanomateriálů a novým nástrojům, jak je charakterizovat a manipulovat s nimi. Jeden z těchto nástrojů byl skenovací tunelový mikroskop (STM), který nám umožnil vytvářet snímky kvantových teček a atomů (Obrázek 1). STM byl vynalezen v roce 1981 a později za něj byla udělena Nobelova cena. První zmínky o nanokompozitech se objevují na přelomu 80. a 90. let. První z průmyslově vyráběných nanokompozitů byly polyamidy ve směsi s křemičitými jíly. Do konce 20. století jsme byly schopni připravovat z různých anorganických materiálů první nanotrubičky a nanovláčka, které jsme dnes schopni používat k mnoha účelům samostatně nebo pro přípravu kompozitů. V dnešní době můžeme na nanokompozity narazit v elektrotechnice, textilním, automobilovém, leteckém a lodním průmyslu, taktěž u sportovních potřeb nebo lékařství. [5]



Obrázek 1: Kvantová ohrada ze 48 atomů železa o poloměru 7,3 nm. Snímek z mikroskopu STM [5]

## 1.2 Základní principy nanomateriálů

Důvodem, proč se vlastnosti nanočástic tak skokově liší od svých makroskopických protějšků je jejich poměr vnitřních ku vnějším atomům objektu. S klesající velikostí objektu se poměr vnějších ku vnitřním atomům dramaticky zvyšuje. (Obrázek 2).



Obrázek 2: Změny v zastoupení atomů na povrchu v závislosti na průměru nanočástice [3]

Jelikož se většina chemických a fyzikálních procesů děje na povrchových atomech jednotlivých struktur pak právě jejich změna zastoupení, která je u nanočástic obrovská, vede ke změně jejich fyzikálních a chemických vlastností.[4]

Se snižující se velikostí částic se zvyšuje i jejich povrchová energie. Pokud se velikost částice změní z centimetru na nanometr celková plocha a povrchová energie se může zvýšit i o sedm řádů. Díky obrovské povrchové energii jsou všechny nanomateriály termodynamicky nestabilní nebo metastabilní. A proto jednou z velkých výzev vyrábění a zpracování nanomateriálů je překonat tuto povrchovou energii a zamezit nanočásticím, aby se shlukovali za účelem snížení povrchové energie. [4]

V praxi se pro stabilizaci nanočástic používají dva základní mechanismy, a to stabilizace stérická a elektrostatická. Stérická stabilizace je založena na sorpci nanočástic do makromolekul, které brání jejich agregaci mechanicky, tento systém je pak termodynamicky stabilní. Elektrostatická stabilizace je založena na sorpci iontů stejného náboje na povrch nanočástic čímž docílíme toho, že se budou jednotlivé částice odpuzovat. Tento

elektrostaticky stabilní systém je stabilizován kineticky. Obě tyto metody se dají kombinovat. [4]

### 1.3 Příklady nanomateriálů

V tabulce 1 je uveden seznam používaných na nanomateriálů, srovnání jejich velikosti a příkladů kde se s nimi můžeme setkat.

**Tabulka 1: Příklady nanomateriálů [5]**

Název	Velikost	Příklad
Nanokrystaly a klastry (kvantové tečky)	1-10nm	kovy, polovodiče, magnetické materiály
Ostatní nanočástice	1-100nm	jíly
Nanovlákná	1-100nm	kovy, polovodiče, magnetické materiály, oxidy, sulfidy, nitridy
Nanotrubice	1-100nm	karbon, vrstvené kovy chalkogenidů
Nanoporézní pevné látky	velikost pórů 0,5-10nm	zeolity, fosfáty
Dvoudimenzionální pole nanočástic	několik nm <sup>2</sup> -μm <sup>2</sup>	kovy, polovodiče, magnetické materiály
Tenké filmy	tloušťka 1-1000nm	grafen
Trojdimenzionální struktury (supermřížky)	několik nm <sup>3</sup>	kovy, polovodiče, magnetické materiály

### 1.4 Příprava nanomateriálů

Existují dvě metody syntézy a přípravy nanomateriálů a nanostruktur. Top-Down a Bottom-Up metoda.

#### 1.4.1 Top-Down metoda

U metody Top-Down se dosahuje přípravy nanočástic fyzikální cestou. Typické pro tuto metodu je mletí. Při postupu touto metodou vznikají na povrchu nanočástic nedokonalosti což se jeví jako velká nevýhoda. Jednou z těchto metod je litografie. Při vytváření nanočástic litografií můžou vznikat v materiálu značné krystalografické poruchy. Například nanovlákná vzniklá litograficky nemusí být tak hladká a můžou obsahovat nečistoty. Takovéto nedokonalosti můžou mít za následek velké změny ve vlastnostech připraveného nanomateriálu. I přes tyto nedostatky je Top-Down metoda velice důležitá v oblasti přípravy nanomateriálů. [4; 5]

### **1.4.2 Bottom-Up metoda**

Metoda Bottom-Up spočívá v tom si vystavět materiál atom po atomu ve velkém měřítku. Může se to zdát jako velice složitá technologie, ale její princip používáme už více než století. Příkladem jsou výroby nitrátů v chemickém průmyslu nebo příprava monokrystalů v elektronice. Nanostruktury vytvořené touto metodou mají méně defektů, homogennější chemické složení a lepší uspořádání. Patří sem přípravy založené na nukleaci. [5]

## 2 NANOKOMPOZITY S POLYMERNÍ MATRICÍ

Typické kompozity z polymerů jsou kombinací polymeru a plniva. Tato technika míchání plniva a polymeru zmírňuje nevýhody konvekčně používaných polymerů. Vyztužující plniva jako jsou krátké vlákna jsou často používána v kombinaci s termoplastickými polymery pro zlepšení jejich mechanických a tepelných vlastností. Často využívané výztuže jsou skelné nebo uhlíková vlákna. U takto vzniknutých kompozitů je polymer a výztuž spojena pouze slabými mezimolekulárními silami a chemické vazby jsou viděny pouze výjimečně. Kdyby se podařilo výztuž v kompozitu rozptýlit na molekulární úrovni a spojit s maticí chemickými vazbami, mohlo by to mít za výsledek výrazné zlepšení vlastností materiálu. A právě toto má za cíl studie polymerních nanokompozitů. [2; 6]

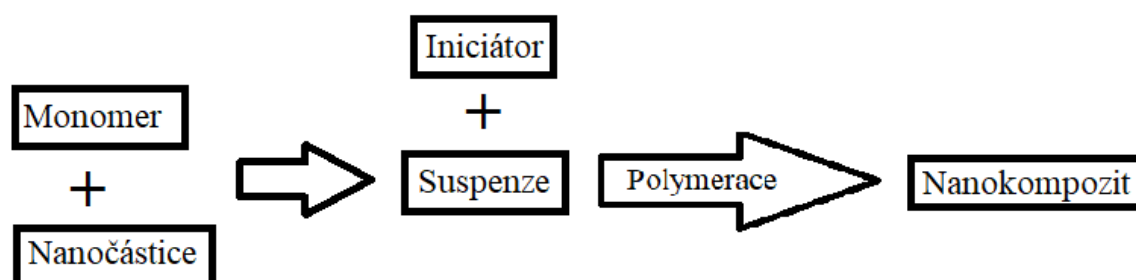
### 2.1 Metody přípravy nanokompozitů s polymerní maticí

Metody příprav polymerních nanokompozitů lze obecně rozdělit do čtyř hlavních skupin:

- in-situ polymerace
- interkalace z roztoku
- míchání taveniny polymeru
- metoda sol-gel

#### 2.1.1 In-situ polymerace

V této metodě, přidáváme nanočástice přímo roztoku monomeru, který difunduje mezi jeho vrstvy a následně se přidá iniciátor a proběhne polymerace. Touto metodou můžeme dosáhnout spojení matrice a výztuže chemickou vazbou (Obrázek 3). Příkladem mohou být nanokompozity nylonu-6 a jílu. [7]



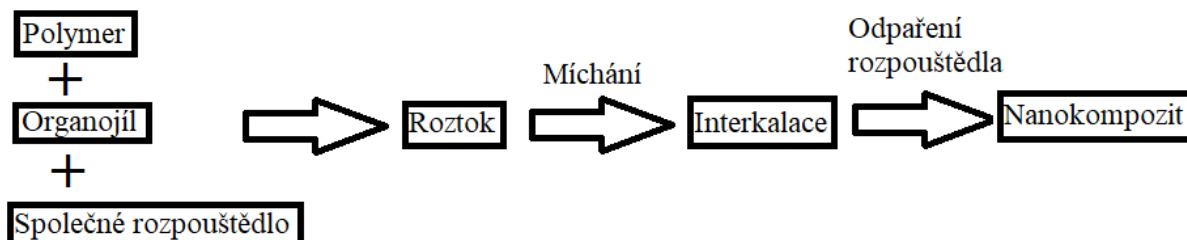
Obrázek 3: Schéma in-situ polymerace

#### 2.1.2 Interkalace z roztoku

Princip přípravy nanokompozitů pomocí interkalace z roztoku je podobný jako u in-situ polymerace s tím rozdílem, že se nanočástice, obvykle organojíl, přidává k polymeru



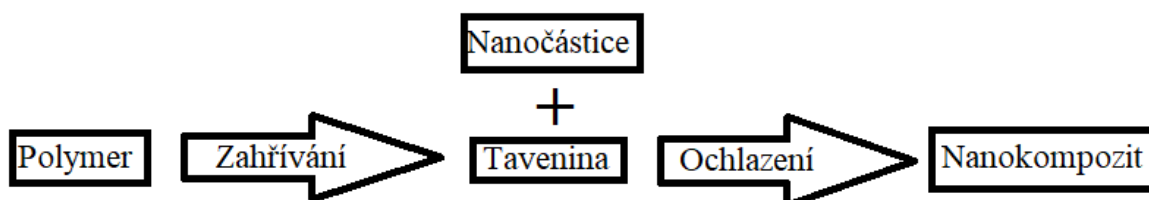
rozpuštěném ve vhodném rozpouštědle. Jakmile je roztok organojílu a polymeru promíchán, následuje odstranění rozpouštědla. Při procesu odstraňování rozpouštědla se polymerní řetězce fixují mezi vrstvy organojílu a vzniká interkalovaný nanokompozit (Obrázek 4). Nevýhodou této metody je použití rozpouštědel, které musíme z roztoku odstraňovat odpařováním, což je mnohdy neekologické. [2; 7]



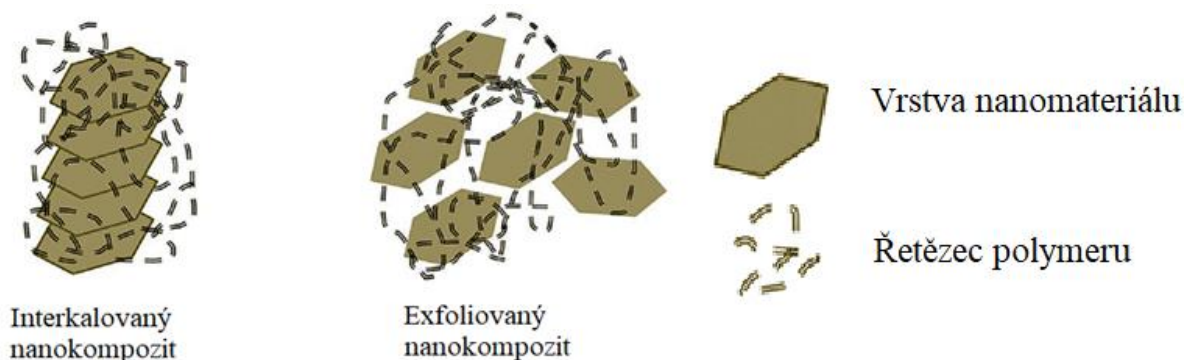
Obrázek 4: Schéma metody interkalace z roztoku

### 2.1.3 Míchání taveniny polymeru

Při metodě míchání taveniny polymeru není potřeba žádného rozpouštědla, nanočástice, se přidávají do taveniny polymeru a jsou vmíchány do jeho mřížky. Touto metodou vznikají interkalované a exfoliované nanokompozity (Obrázek 6). Tato metoda je vhodná pro výrobu termoplastických nanokompozitů (Obrázek 5). Z pohledu průmyslové výroby nanokompozitů je tato metoda nejefektivnější z pohledu nákladů a zároveň šetrná k životnímu prostředí.



Obrázek 5: Schéma metody míchání taveniny polymeru



Obrázek 6: Interkalovaný nanokompozit (vlevo) a Exfoliovaný nanokompozit (vpravo) [7]

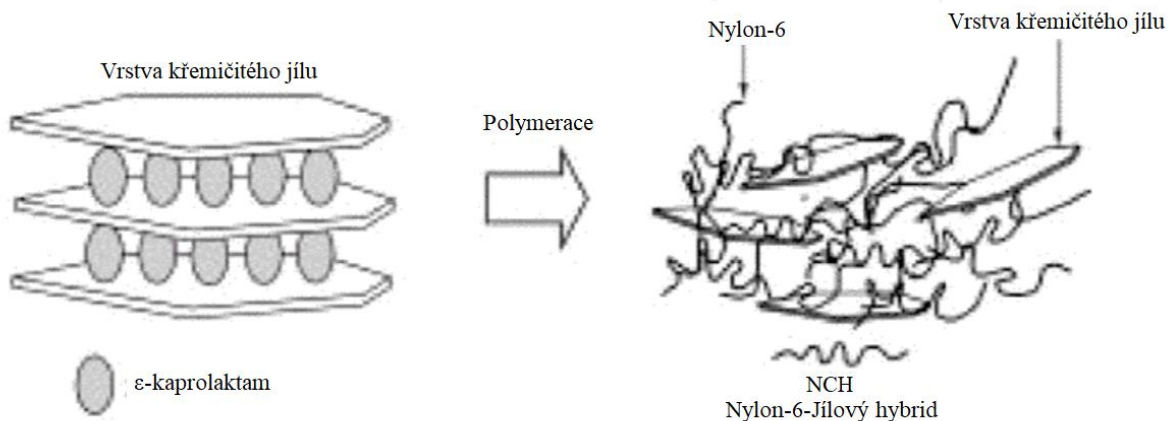
### 2.1.4 Metoda Sol-Gel

Metodou Sol-Gel se tvoří anorganická fáze a polymerní matrice v průběhu polymerace, a to buď současně nebo postupně ve dvou stupních. Touto metodou můžeme připravit anorganicko-organické kompozitní materiály s nanostrukturní dispergací složek. Podíl anorganické a organické fáze můžeme libovolně upravovat. Při přípravě nanokompozitu metodou Sol-Gel vzniká mezi fázemi dokonalý kontakt, který dodává výslednému kompozitu vlastnosti, které prostým smícháním s taveninou nebo roztokem polymeru nelze dosáhnout. Nejčastější výchozí látkou (prekurzorem) pro postupy sol-gel je derivát silanu, tetraethoxysilan, známý pod zkratkou TEOS. Z něj lze hydrolyzou a následnou polykondenzací vytvořit trojrozměrnou strukturu. Pokud však současně necháme růst další síť polymeru, například epoxidovou, vznikne nanokompozit. Vzniklé materiály mohou mít složité tvary dle potřeby výrobku, taktéž ale mohou vnikat tenké vrstvy a fólie. [8; 9]

## 2.2 Nanokompozity na bázi polyamid-jíl

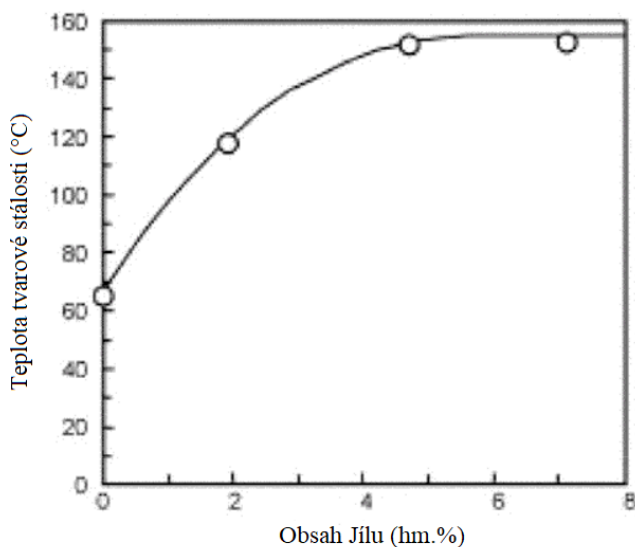
V důsledku dosažení cíle spojit chemickými vazbami pojivo s polymerem, byly navrženy jílovité minerály (Montmorillonit-MMT, Saponit, Hektorit) jako ideální plnivo. Vrstva křemičitého jílu má tloušťku okolo jednoho nanometru a skládá se z pelet dlouhých přibližně 100nm. Pro srovnání, rozměry skelného vlákna se pohybují okolo 13 $\mu$ m v průměru a délkou 0,3mm. [2; 6]

První z těchto polyamido-jílových nanokompozitů byl Nylon-6-Jílový hybrid (NCH). Syntéza NCH probíhá metodou interkalace monomeru, ve které se první pomocí organické složeniny vytvoří organofilní jíl, mezi který poté interkaluje monomer  $\epsilon$ -kaprolaktam. Tým vědců pod vedením Usuki A. přišel s metodou, kdy se jílu vymění ionty pomocí kyseliny 12-aminododekanové. Výsledný jíl se potom může smíchat s taveninou  $\epsilon$ -kaprolaktamu, který je poté polymerizován. Jílové vrstvy tak byly rozptýlené v nylonu-6, což dalo za výsledek NCH (Obrázek 7). Typické složení NCH je 5 hm.% jílu v nylonu-6 ale vytváří se i kompozity v jiných poměrech což má za výsledek změny vlastností. Tyto nanokompozity se poté označují podle hmotnostního zlomku jílu, který obsahují. [2; 6]



**Obrázek 7: Schéma syntézy NCH [2]**

Jak lze vidět v tabulce 2, vlastnosti NCH jsou v mnoha ohledech od těch Nylonu-6 lepší. NCH je lepší v ohledu modulu pružnosti v tahu i ohybu. Například NCH-5 má při teplotě 23 °C mez pevnosti v tahu 1,5krát větší než Nylon-6, mez pevnosti v ohybu je při 120 °C 2krát větší a modul pružnosti v ohybu je při 120 °C 4krát větší. Za povšimnutí ale stojí že rázová houževnatost oproti Nylonu-6 klesla, což můžeme považovat za nevýhodu. NCH má ovšem lepší tepelnou odolnost, ta se zvyšuje s hmotnostním podílem jílu a dosahuje maxima už okolo 5hm.% (Obrázek 8). [2; 6]



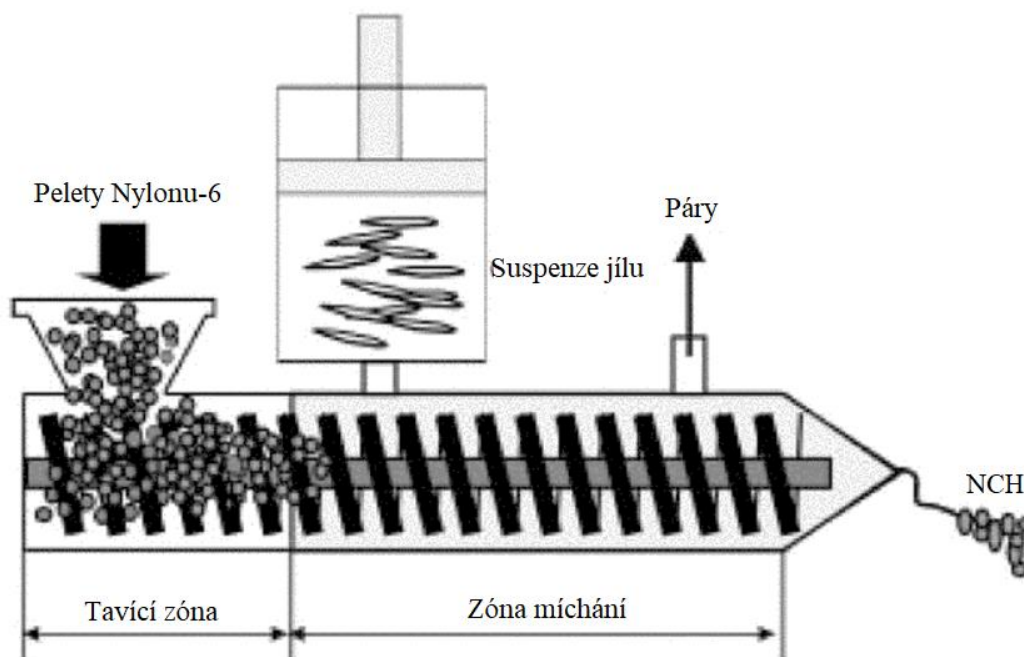
**Obrázek 8: Závislost teploty tvarové stálosti na obsahu jílu v nanokompozitu [2]**

**Tabulka 2: Vlastnosti vybraných typů NCH a Nylonu-6 [2; 6]**

Vlastnost	Teplota	Jednotka	NCH2	NCH5	NCH8	Nylon-6
Mez pevnosti v tahu	23°C	MPa	76,4	97,2	93,6	68,6
	120°C		29,7	32,3	31,4	26,6
Relativní prodloužení	23°C	%	>100	7,3	2,5	>100
	120°C		>100	>100	51,6	>100
Modul pružnosti v tahu	23°C	GPa	1,43	1,87	2,11	1,11
	120°C		0,32	0,61	0,72	0,19
Mez pevnosti v ohybu	23°C	MPa	107	143	122	89,3
	120°C		23,8	32,7	37,4	12,5
Modul pružnosti v ohybu	23°C	GPa	2,99	4,34	5,32	1,94
	120°C		0,75	1,16	1,87	0,29
Rázová houževnatost Charpy (bez zářezu)		kJ/m <sup>2</sup>	102	52,5	16,8	>150
Teplota tvarové stálosti		°C	118	152	153	65

Nové vlastnosti, které se objevují u nanokompozitů NCH oproti samotnému nylonu-6 jsou samozahášivost a samopasivace. NCH zároveň mají nižší hodnoty permeability pro plyny a vodní páry. [2]

Jedna z metod průmyslové výroby NCH je míchání za mokra. Úprava jílu pomocí amoniových iontů je hodně drahá. Tato metoda se iontové úpravě vyhýbá tím, že s taveninou polymeru míchá vodnou suspenzi jílu (Obrázek 9). Metoda zjednodušila proces uspořádávání jílu a umožnila výrobu nanokompozitu za nižší cenu. Touto výrobou se nepatrně snížila tvarová stálost za tepla produktu. Takto vyrobený NCH2 má hodnotu tvarové stálosti za tepla 102 °C, což je stále větší než hodnota samotného nylonu-6.



Obrázek 9: Schéma zobrazující výrobu NCH pomocí metody mokrého míchání [2]

Velká řada polyamidových nanokompozitů má v dnešní době velkou řadu praktických použití. I při malých přídavicích jílu se projevují výborné vlastnosti a malá paropropustnost. Díky těmto vlastnostem si našli použití například v automobilovém průmyslu u součástek, které požadují větší tvrdost, materiálů tvořených tenkou vrstvou, zejména u obalů potravin, pryžových materiálů, které potřebují nízké hodnoty permeability (pryžové hadice) a jako složky pryskyřic pro elektroizolace, které vyžadují odolnost vůči ohni. V budoucnu můžeme očekávat používání jílu jako výztuže i pro jiné pryskyřice a jiné typy Nylonu. Mechanismus zpevňování ještě nebyl objasněn, tudíž můžeme čekat snahu o výzkum v této oblasti, což může mít za výsledek vznik nových materiálů. [2; 6]

### 2.3 Nanokompozity na bázi pryž-jíl

Již od vzniku průmyslu zabývající se pryží, byly plniva ve formě jemného prášku jeho součástí. Tyto plniva se dělí do dvou skupin, a to na inertní plniva a vyztužující plniva. Inertní plniva jsou do pryže přidáváni za účelem zvýšení objemu a snížení ceny výrobků. Na druhou stranu vyztužující plniva jako saze a oxid křemičitý jsou do pryže přidávány na zlepšení jejich mechanických vlastností, vodivosti, na snížení propustnosti pro plyny a zvýšení jejich odolnosti vůči ohni a vzplanutí. U těchto plniv je ale podmínkou minimálně přírůstek 20hm.% aby se tyto vlastnosti na produktu projevily. Takto vysoké přírůstky se projevují na snížení zpracovatelnosti pryže a výsledné výrobky mají mnohem větší hmotnosti než u čisté pryže, což má za výsledek omezení jejich využitelnosti v některých odvětvích. Nanokompozity na

bázi vrstvených silikátů nabízí jako možné řešení, jelikož nabízí změny vlastností výsledného kompozitu už při malých přídavicích. Ačkoli nanokompozity na bázi jílu už byly připraveny a testovány v kombinaci z mnohými termoplasty i reaktoplasty, kombinace s elastomery moc pozornosti nedostalo. Elastomery, které mají nízké hodnoty modulů pružnosti v tahu a ohybu, mohou z kombinace s nanočásticemi jílu získat hodně. Přídavek jílu způsobuje zlepšení vlastností jako lomová houževnatost a odolnost vůči otěru, která je u výrobků z pryže velice žádaná, zejména v gumárenském průmyslu. [2; 7]

Pojem elastomery používáme pro popis polymerních materiálů, které jsou schopny se rozsáhle deformovat a po uvolnění napětí se zpět vrátit do původního tvaru. Mimo tuto společnou vlastnost elastomerů je si potřeba uvědomit, že existuje mnoho druhů elastomerů a každý z nich má své vlastní unikátní vlastnosti, jakožto potřebu specifických aditiv. Mezi běžně známé elastomery, o kterých se budeme ve spojení s nanokompozity bavit patří přírodní kaučuk (NR), syntetický polyisopren (IR), styren-butadienový kaučuk (SBR), butylový kaučuk (IIR), polybutadienový kaučuk (BR), ethylen-propylenový kaučuk (EPM, EPDM), silikonové kaučuky, nitrilový kaučuk (NBR). Metody využívané k výrobě pryžových nanokompozitů jsou in-situ polymerace, interkalace z roztoku, metoda interkalace mícháním taveniny roztoku a interkalace v roztoku latexu. [2]

Za přídávku několika hmotnostních procent modifikovaného jílu v podobě nanočástic, které jsou pořádně dispergovány do polymerní mřížky pryže, dosáhneme velké plochy, na které interaguje pryž a nanočástice jílu. Na základě síly těchto interakcí mezi polymerní mřížkou a vrstvami jílu můžeme rozdělit tyto nanokompozity do čtyř skupin [2]:

- **Konvenční kompozity:** v konvenčním kompozitu pryže se chová vrstvený silikát jako ostatní mikroplniva jako třeba saze.
- **Interkalované nanokompozity:** interkalované nanokompozity jsou tvořeny vložením polymerních řetězců pryže mezi nezměněné vrstvy silikátů (Obrázek 6).
- **Exfoliované nanokompozity:** u exfoliovaných nanokompozitů dochází k delaminaci jednotlivých vrstev silikátu, které jsou rozptýlené v polymerní mřížce pryže (Obrázek 6).
- **Přechodný nanokompozit:** nanokompozity, které jsou částečně interkalované a exfoliované se nazývají přechodné typy nanokompozitů.

Změny vlastností, které se projeví po přidavku nanočástic do polymerních mřížek pryže a tím vytvoření nanokompozitu můžeme rozdělit do několika skupin [2; 7; 8]:

- **Vytvrzovací charakteristiky:** Vulkanizační charakteristiky plněných kaučukových směsí jsou vyjadřovány pomocí několika veličin. První z nich, bezpečnost směsi (scorch time), vyznačuje dobu, po kterou kaučuk při dané teplotě ještě vulkanizovat. Další důležité charakteristiky jsou optimální doba vytvrzování a kroučící moment, měřený pomocí vulkametrů. K vyjadřování průběhu vulkanizačních charakteristik používáme vulkanizační křivky. U nanokompozitů NR způsobil přídavek jílu nepatrné snížení bezpečnosti směsi a optimální doby vytvrzování, na oplátku se ale výrazně zvýšil kroučící moment v porovnání s neplněným NR. Hodnoty kroučícího momentu jsou spojené s hustotou zesílení směsi, z toho lze vyvodit, že jíly zvyšují hustotu zesílení u NR. U EPDM nanokompozitů byla optimální vytvrzovací doba se zvyšujícím se podílem jílu prodloužena, což bylo nejpravděpodobněji způsobeno tím, že se vytvrzovací činidlo adsorbovalo na povrchu jílu.
- **Tahové vlastnosti:** Tahové vlastnosti se pozoruhodně změnil u vzniklých nanokompozitů, které vznikli přidavkem organicky modifikovaných vrstvených silikátů. Bylo zjištěno, že tahové vlastnosti pryže jsou ovlivňovány mnoha faktory, a to množstvím přídavku jílu, typem vytvrzovacího činidla, podmínkami míchání směsi, druhem kaučuku, metodou přípravy výsledného nanokompozitu, a typem modifikátoru jílu. U nanokompozitů NR-organojíl, s přídavkem 10 phr organojílu MMT modifikovaným oktadecylaminem vykázal vyšší hodnoty meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a prodloužení při přetržení než NR kompozit s přídavkem 40 phr sazí jako výztuže. Když byl začleněn organojíl v méně než 20 phr do SBR nanokompozitů, mez pevnosti v tahu převyšovala ty naměřené u SBR kompozitů plněných sazemí a křemenem. Při přídavku 40 phr organojílu do SBR nanokompozitu byly jeho vlastnosti lepší než SBR kompozitu plněný 40 phr křemenem ale už ně lepší než SBR plněný 40 phr sazemí. Stojí tedy za povšimnutí, že upravením podílu organojílu a styrenového kaučuku změnil jeho tahové vlastnosti. Co se týče měření prodloužení při přetržení, bylo zjištěno že tuto vlastnost u SBR nanokompozitů ovládá druh použitého vytvrzovacího (vulkanizačního) činidla. Nejlepších hodnot prodloužení při přetržení bylo dosaženo za použití síry jako vulkanizačního činidla, výsledná pryž poté obsahuje flexibilní polysulfidické vazby. U NBR a BR zapříčinil přídavek organojílů podobné změny jako u ostatních kaučuků, a to zvýšení meze

pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a prodloužení při přetržení. Při začlenění organojílu do EPR se zvýšil modul pružnosti v tahu a mírně se snížilo prodloužení při přetržení. Při přidavku 6 phr organojílu do EPR byly vlastnosti srovnatelné s běžně vyráběným EPR s přidavkem 30hm.% sazí. Všechny tyto změny v tahových vlastnostech byly zapříčiněny zejména interkalací řetězců pryže mezi vrstvené silikáty, což způsobilo silné interakce polymerní mřížkou pryže a těmito silikáty (organojíly). Tyto interakce mají také na svědomí zvýšení hodnot  $T_g$ .

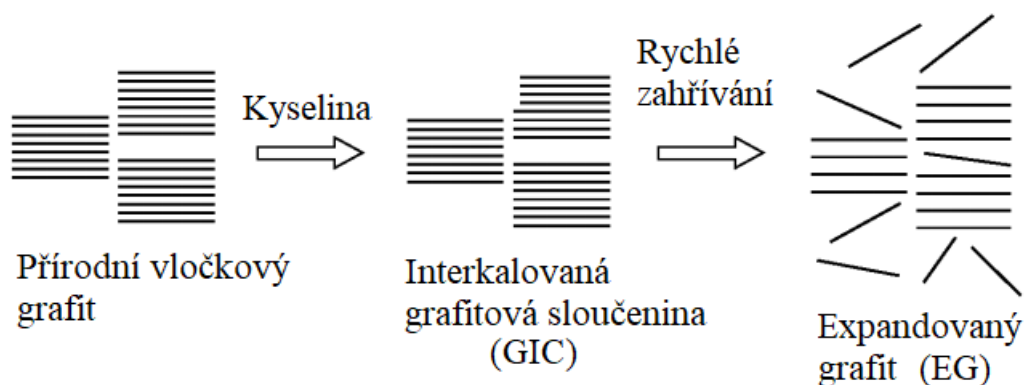
- **Odolnost vůči přetržení:** Odolnost vůči přetržení reprezentuje hodnotu, jak moc se šíří praskliny v pryžích. Organicky modifikované vrstvené silikáty efektivně zvyšují odolnost vůči přetržení u NR, EPDM, SBR a NBR nanokompozitů. Excelentní odolnost vůči růstu prasklin přisuzujeme unikátní vrstvené struktuře silikátů v nanokompozitech. Silné mezifázové interakce mezi polymerní mřížkou pryže a silikátů formují silnou fyzikální bariéru, která zabraňuje růstu trhlin.
- **Tvrдост:** Výzkumníci zabývající se pryžovými nanokompozity se většinou zajímají o tahové vlastnosti finálních produktů a studií o tvrdosti těchto nanokompozitů je málo. Provedené studie ukázali že rovnoměrná disperze vrstvených silikátů v pryži, zvýší jejich mezifázové interakce, a to má za následek vznik nanokompozitů s vyšší tvrdostí. Například nanokompozity SBR vykazují dvakrát větší tvrdost než neplněné SBR pryže a o mnoho větší hodnoty než SBR pryže s běžnými plnivy jako už zmiňované saze nebo křemen, a to při stejném přidavku plniva. U NR se přidavkem 10 phr vrstvených silikátů docílilo stejných hodnot tvrdosti jako u přidavku 40 phr sazí.
- **Propustnost plynů:** Výjimečný pokles permeability plynů je další z mnoha výhod nanokompozitů pryže a jílu. Vrstvené silikáty s planární orientací jsou brány jako důvod zvýšení bariérových vlastností pryžových nanokompozitů. Formují klikatou cestu, přes kterou musejí molekuly plynu projít a tím zvyšují difuzi plynů skrz vrstvu pryže. Například u EPDM nanokompozitu s přidavkem 10 phr silikátů byl dosažen pokles prostupnosti kyslíku o 60 % oproti čisté EPDM pryži.
- **Odolnost vůči rozpouštědlům:** Jakožto se snižuje permeabilita plynů se zlepšenými bariérovými vlastnostmi pryžových nanokompozitů, taktéž se snižuje absorpce rozpouštědla do jeho polymerní mřížky. Toto zvýšení odolnosti vůči rozpouštědlům připisujeme silným interakcím mezi polymerní mřížkou pryže a nanočásticemi jílu a také přítomnosti velké plochy nepropustných vrstev jílu, které zvýší průměrnou délku difúzní dráhy rozpouštědel.



V porovnání s poznatky o ostatních termo a reaktoplastech spojovanými s možností utvořit nanokompozit za pomoci jílu je těch o pryžích velice málo. Proto je zapotřebí ještě mnoho pochopit a zjistit faktory, které nejvíce ovlivňují jejich fyzikální, mechanické, tepelné a mechanické vlastnosti. Výzkum nanokompozitů pryže se momentálně zaměřuje na přírodní kaučuk, ethylen-propylen-dienový kaučuk, styren-butadienový kaučuk a nitrilový kaučuk. Hlavní faktory ovlivňující změnu vlastností těchto nanokompozitů jsou: použitý druh jílu a jeho modifikace, množství přídavku jílu, druh vytvrzovacího činidla, podmínky míchání směsi, druh kaučuku a metoda přípravy výsledného kompozitu. Výrazné změny vlastností už při malých přídavcích organicky modifikovaných jílu mohou do budoucna zajistit uplatnění těchto nanokompozitů u nových průmyslových odvětví, které potřebují lehčí pryže s lepšími specifickými vlastnostmi dosaženými přídavkem nanočástic jílu. [2; 7]

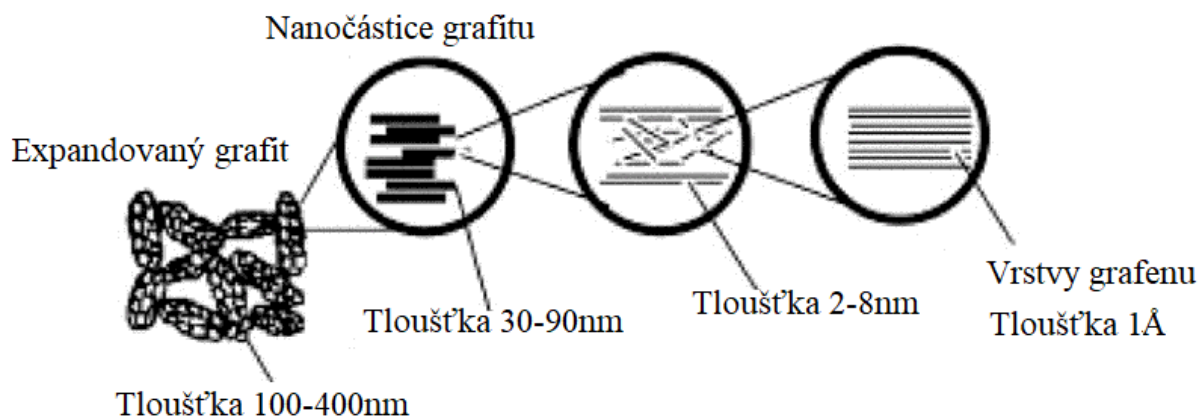
## **2.4 Nanokompozity na bázi polymer-grafit**

Polymerní materiály jsou dobře známy jako elektrické izolanty. Do polymerní matrice ale můžeme zakomponovat elektricky vodivá plniva, což vede ke zvýšení elektrické vodivosti výsledného kompozitu. Míra elektrické vodivosti je do jisté míry ovlivněna množstvím těchto vodivých plniv. Při kritické hodnotě přídavku plniva nastává ostrý přechod ve vodivosti kompozitu. Hodnota přechodového množství se mění pro různé vodivé systémy. Mimoto, množství je ovlivněno vlastnostmi plniva a polymerní matrice, způsobem zpracování a mírou rozptýlení plniva v matrici. Pro konvenční makrokompozity je potřeba velkého množství vodivého plniva, aby se dosáhlo kritické hodnoty, kdy se stává kompozit vodivý. Vyšší množství plniva vede k nárůstu hustoty a možnost celkově horších mechanických vlastností kompozitu. Proto bylo vynaloženo velkého úsilí abychom byli schopni vytvářet kompozity ve kterých se dosahuje kritické hodnoty při malých přídavcích plniva. Přírodní vločkový grafit je podobně vrstvený materiál jako silikáty, a navíc vykazuje elektrickou vodivost asi  $10^4$  S/m při laboratorní teplotě. Díky slabým Van der Waalsovým silám mezi jednotlivými vrstvami grafitu je možno vložit mezi ně vložit různé malé sloučeniny a vytvořit tak interkalované grafitové sloučeniny (GIC). Většinou se jedná o kyseliny a zejména kyselinu sírovou. Je dobře známo že expandovaný grafit (EG) je možno připravit, když podrobíme GIC tepelnému šoku (Obrázek 10). [2; 10]

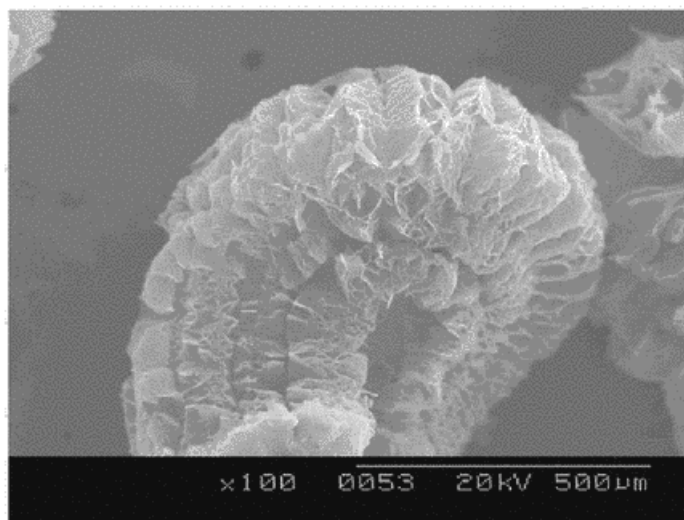


Obrázek 10: Schéma vzniku expandovaného grafitu [10]

Při tomto procesu se vložené částice vypaří a roztrhají od sebe jednotlivé vrstvy grafitu a expanzí vznikne nafouknutý materiál nebo EG (Obrázek 11; 12) s velice nízkou výslednou hustotou. Nanokompozity na bázi grafit-polymer tedy můžeme syntetizovat s využitím metody expanze grafitu a mnoha způsoby interkalace jako jsou in-situ polymerace, míchání taveniny polymeru, exfoliační adsorpce. Vodivé nanokompozity na bázi grafit-polymer v posledních letech přilákali veliký zájem z důvodu jejich potenciální aplikace v pokročilých technologiích. Mezi tyto aplikace patří třeba vodivé povlaky, elektrochemické displeje, senzory, katalyzátory, redoxní kondenzátory, elektromagnetické stínění a použití v sekundárních člancích. [2; 10]



Obrázek 11: Ilustrativní model expandovaného grafitu [2]



Obrázek 12: Snímek expandovaného grafitu pořízený na elektronovém mikroskopu [10]

Bylo zvažováno mnoho metod, jak vyrobit nanokompozity na bázi grafit/polymer a mezi nejpoužívanější patří [2; 10]:

- ***In-Situ interkalační nebo exfoliační polymerace:*** Při této metodě je vrstvený expandovaný grafit nebo jednotlivé exfoliované nanočástice grafitu vnořeny do monomeru. Výsledný polymer tak může interkalovat mezi grafit nebo vrstvy grafenu. Výhodou této metody je že vznikají kompozity s dobře rozptýlenými nanočásticemi grafenu.
- ***Vmíchání do taveniny polymeru:*** Expandovaný grafit je smíchán taveninou polymeru. Díky chemicky neutrální povaze grafitu se může zvolený polymer rozptýlit mezi vrstvy expandovaného grafitu a vytvořit tak interkalovaný nebo exfoliovaný nanokompozit. Tato metoda je výhodná, jelikož k ní nepotřebujeme žádná rozpouštědla a je efektivní z pohledu ceny.
- ***Exfoliační adsorpce:*** Expandovaný grafit je pomocí rozpouštědla, ve kterém je rozpuštěn i polymer, rozdělen na jednotlivé nanočástice grafitu nebo na vrstvy grafenu (Obrázek 10). V tomto případě je možné expandovaný grafit díky slabým vazbám, které pojí jednotlivé grafenové vrstvy rozdělit pomocí vhodného rozpouštědla. Mezitím se rozpuštění polymer adsorbuje na delaminované grafitové částice. Jakmile se rozpouštědlo odpaří nebo se směs vysráží, grafit nebo grafenové vrstvy se znova seskupí a vytvoří takzvaný sendvič s polymerními řetězci. V nejlepším případě vznikají exfoliované nanostruktury. Je potřeba zmínit, že tato metoda vyžaduje intenzivní míchání a ultrazvukovou homogenizaci k tomu, aby narušili struktury

expandovaného grafitu a pomohli tak polymerním řetězcům, aby vnikli mezi vrstvy grafitu a vznikl tak nanokompozit s dobrým rozptylem výplně.

Na rozdíl od organicky modifikovaných jíílů na grafitových vrstvách se nenacházejí žádné reaktivní iontové skupiny. Proto je obtížné připravit nanokompozit podobným způsobem jako se používá u těch na bázi polymer/jííl. V tabulce 3 jsou uvedeny příklady vyráběných nanokompozitů na bázi grafit/polymer s metodami jejich přípravy. Práh perkolace je hodnota, při které se objevují vodivé vlastnosti výsledného nanokompozitu.

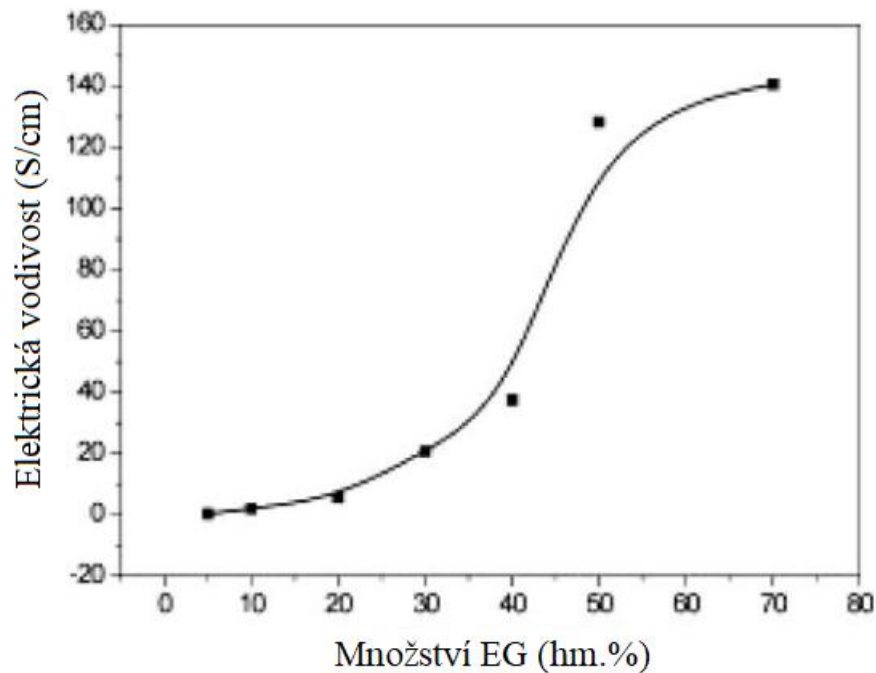
**Tabulka 3: Souhrn nanokompozitů na bázi grafit/polymer [10]**

Polymer	Grafitová výplň	Metoda přípravy	Práh perkolace (objemová procenta plniva)
HDPE	EG	Vmíchání do taveniny polymeru	3
	Neošetřený grafit (UG)		5
Nylon 6	Grafitové nanopelety (GNP)	In-situ polymerace	1,5
PMMA	EG	Interkalace z roztoku	1
	GNP	In-situ polymerace	0,5
Epoxidová pryskyřice	EG	Interkalace z roztoku	5
PS	EG	Is-situ polymerace	2,5
PP	EG	Vmíchání do taveniny polymeru	neuvedeno

Podobně jako v případě vrstvených silikátů, přidávkem grafitových nanoplňiv výrazně zlepšíme vlastnosti výsledného kompozitu a projeví se i vlastnosti nové, které samotný polymer nemá. Tyto vlastnosti můžeme rozdělit do několika kategorií [2; 10]:

- **Elektrická vodivost:** Elektricky vodivé polymery obsahující grafit zaujali velkou pozornost díky jejich potenciálu aplikací v přístrojích vydávající světlo, bateriích, jako elektromagnetické stínění, antistatické a antikorozi povlaky. Důležité jak z pohledu ekonomického, tak výrobního je co nejvíc minimalizovat množství plniva. Přírodní grafitové vločky vykazují dobrou elektrickou vodivost. Nárůst vodivosti s rostoucím přidávkem plniva byl pozorován u většiny kompozitů. Již s malým přidávkem grafitu (<1 hmotnostních %) do polymeru vede ke změně materiálu z nevodiče s hodnotou vodivosti asi  $10^{-16}$  S/cm na polovodivý kompozit s vodivostí asi  $10^{-4}$  S/cm. Je potřeba zdůraznit, že s příliš velkým přidávkem plniva se výrazně zhoršují mechanické vlastnosti kompozitu. Abychom dosáhli materiálu,

který je vodivý je potřeba velkého množství plniv, ve většině případů se hranice pohybuje nad 40 hmotnostními procenty (Obrázek 13). Hranice závisí na metodě přípravy, lepších výsledků dosahujeme metodou in-situ polymerace ve které jsou nanočástice lépe distribuované po celém kompozitů, které tvoří vodivé cesty skrz materiál. A proto je důležité dále zkoumat, jak co nejefektivněji vytvořit tyto vodivé cesty za použití co nejmenšího množství plniva.



Obrázek 13: Závislost elektrické vodivosti poly(arylendisulfidu)/EG nanokompozitu na množství přídavku EG [2]

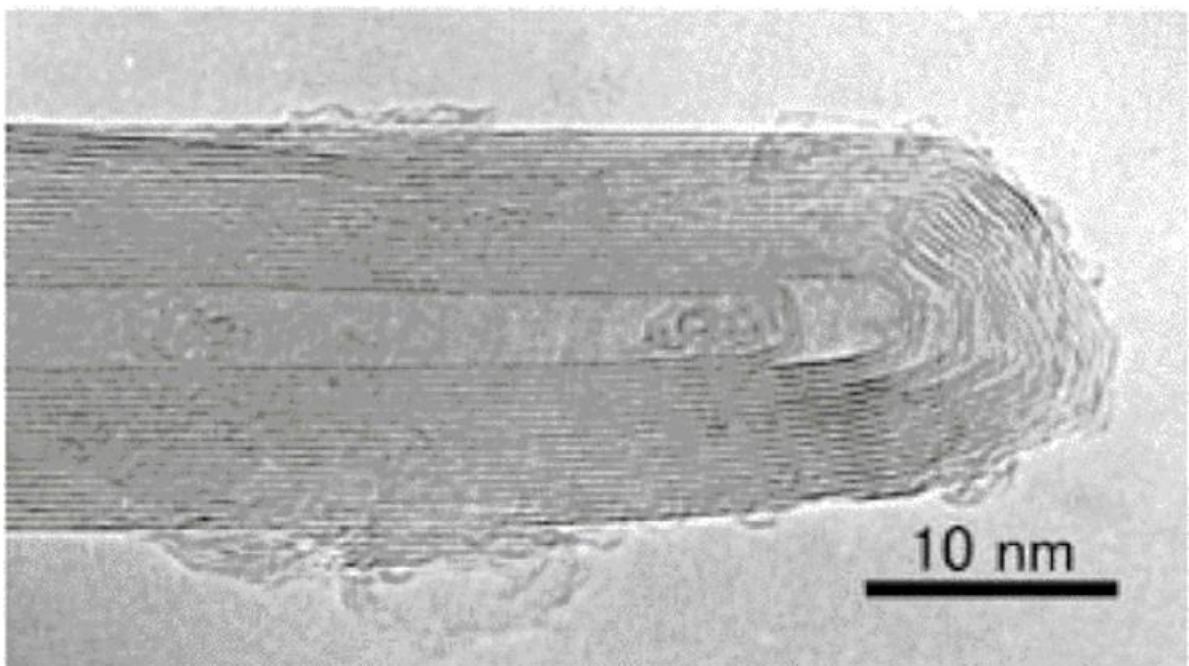
- **Mechanické vlastnosti:** Samotný grafit je díky jeho unikátní chemické struktuře jeden z nejpevnějších materiálů, co známe. Teoretická hodnota modulu pružnosti v tahu jedné vrstvy grafenu je 1600 GPa. A díky těmto unikátním vlastnostem mají grafitové nanočástice potenciál vyztužovat kompozity. Hodnota meze pevnosti v tahu i modul pružnosti v tahu se výrazně zvýší již při malém přídavku grafitových nanočástic. Celková tuhost materiálu se zvýší nehledě na metodě přípravy, nicméně prodloužení při přetržení nanokompozitu se snižuje oproti hodnotě samostatného polymeru.
- **Tepelná stabilita:** Další zajímavá vlastnost, kterou vykazují nanokompozity grafit/polymer zvýšená tepelná odolnost, a dokonce samozahášivost. Již při malém přídavku plniva vykazují kompozity nehořlavý charakter. Například u nanokompozitu polystyren/grafit se zvýšila hodnota tepelné degradace o 50 °C

oproti komerčně prodávanému polystyrenu, hodnota teploty skelného přechodu se zvýšila o 5 °C.

Mnohonásobné zlepšení mechanických a elektrických vlastností již při malém přídavku plniva společně s relativně jednoduchou výrobou, dělají nanokompozity na bázi grafit/polymer velice slibný nový druh materiálu. Tyto nanokompozity s vodivými vlastnostmi jsou již komerčně využívány v sekundárních člancích, jako antistatické povlaky nebo elektromagnetické stínění. Díky malému množství plniva, které je zapotřebí aby se výrazně zlepšili vlastnosti těchto nanokompozitů je dělá konkurenceschopné oproti ostatním s ostatními konvenčními materiály. Nicméně je potřeba hlubšímu porozumění mechanismů interkalace a exfoliace grafitu při výrobě těchto nanokompozitů abychom byly schopni vyrobit plně vodivý nanokompozit na bázi grafit/polymer a také porozumění provázanosti nanostruktury a výsledných vlastností materiálu. [2; 10]

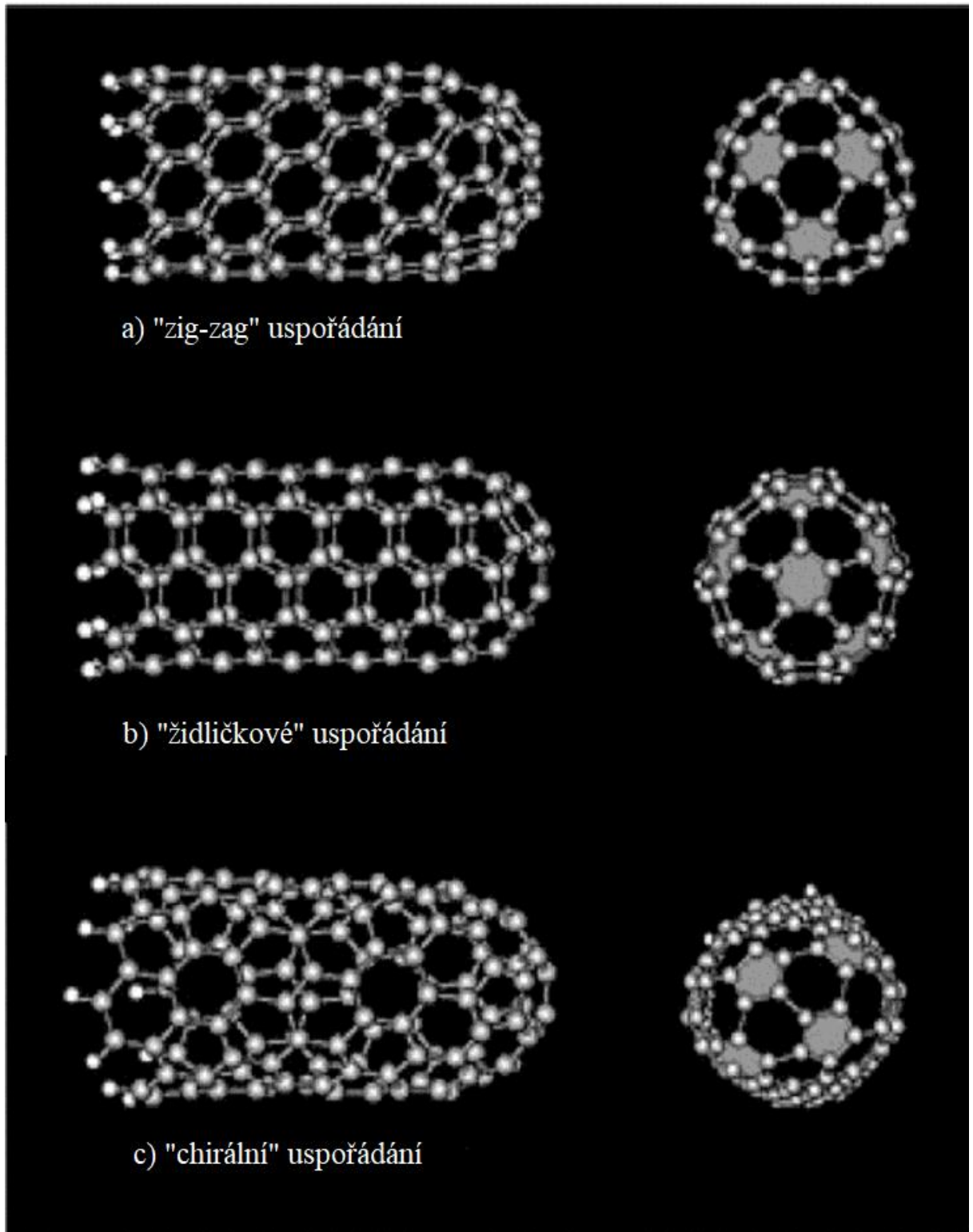
## 2.5 Nanokompozity na bázi polymer-uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT), jsou trubičky válcovitého tvaru skládající se z hexagonální sítě uhlíkových atomů s průměrem od několika desetin až po několik desítek nanometrů. Tyto trubičky s velikostí nanometrů existují ve dvou formách, a to jednovrstvé uhlíkové trubičky (SWNT) a vícevrstvé uhlíkové trubičky (MWNT), které obsahují několik vrstev koaxiálních uhlíkových trubic (Obrázek 14). [2,11]



Obrázek 14: Snímek MWNT pořízený na transmisním elektronovém mikroskopu [2]

Uspořádání v hexagonální uhlíkové mřížce v CNT může být dále rozděleno na „zig-zag“, „židličkové“ a „chirální“ (Obrázek 15).



Obrázek 15: Typy uspořádání uhlíkové mřížky CNT [2]

Od objevení v roce 1991, přilákaly CNT velkou pozornost, a to hlavně díky jejich možnostem aplikací jako třeba v elektronických zařízeních, zářičích a výztuží moderních materiálů. Tyto materiály jsou používány pro letecký průmysl jako trupy a křídla letadel, rotory větrných elektráren, trupy lodí a člunů nebo sportovní náčiní a díly pro automobilový průmysl. Zájem o tvorbu kompozitů s použitím CNT zapříčinili hlavně jejich unikátní strukturální, fyzikální a mechanické vlastnosti. Uhlíkové nanotrubičky mohou být připraveny mnoha způsoby, ale při každé výrobě je potřeba prekurzor (zdroj uhlíku), zdroj energie a ve většině případů i katalyzátor. Mezi tyto metody patří [2; 11; 12]:

- *Katalytické chemické vylučování z plynné fáze*
- *Metoda plazmového elektrického oblouku*
- *Impulzní laserové odpařování*

Tyto metody syntézy, které jsme v poslední době objevili, nám umožňují syntetizovat CNT nám značně usnadňují jejich aplikaci jakožto vyztužující složka kompozitů. I přes to že jsme schopni dosáhnout u syntézy CNT čistoty vysokých hodnot, objevují se ve struktuře defekty, které ovlivňují mechanické vlastnosti CNT. Mechanické vlastnosti CNT nejsou vždy stejné, následující tabulka ukazuje intervaly, ve kterých se pohybují hodnoty modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu u SWNT a MWNT. U SWNT jsou měřeny hodnoty svazků z těchto nanotrubic s průměrem 10-40nm. [2; 11]

**Tabulka 4: Tabulka intervalů hodnot modulu pružnosti v tahu a meze pevnosti v tahu pro SWNT a MWNT [2]**

Typ CNT	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v tahu [GPa]
SWNT (svazky)	0,23-1	6-55
MWNT	0,27-0,95	11-63

Pro výrobu CNT kompozitů musíme vyřešit dva základní problémy: [11]

- Velký povrch, kterým se nanotrubičky dotýkají a relativně velká přitažlivá síla mezi nimi způsobuje že se trubičky spontánně shlukují do svazků a tím pádem je složité je správně rozptýlit v polymerní matrici.
- Zjistit, jak zlepšit mezifázové spojení mezi CNT a matricí.

Jak už tedy bylo zmíněno pro zlepšení celkových vlastností výsledného nanokompozitu je potřeba homogenní disperze uhlíkových nanotrubic v polymerní matrici. Bylo zjištěno že za použití mletí k této homogenizaci vznikl nanokompozit na bázi polyuretan-CNT, který vykazoval zlepšení odolnosti vůči tepelné degradaci. Dobře dispergované nanotrubičky



stabilizovali polymer blízko jejich povrchu a zlepšili tepelnou vodivost výsledného kompozitu. [11]

Polymery jsou velice slibným materiálem pro spojení s těmito uhlíkovými nanotrubicemi, ale je ještě potřeba lépe pochopit, jak fungují jejich mezifázové interakce. Nanokompozity na bázi epoxid-CNT jsou jedny z nejvšestrannějších materiálů současnosti s ohledem na jejich využití v průmyslu. Ale i u tohoto druhu kompozitu potřebujeme lépe pochopit jeho chemii a jeho výrobní podmínky abychom byly schopni plně využít jejich potenciálu. Hlavním cílem je pochopit chemii povrchu samotných nanotrubic uhlíku, a to, jak je lépe vyrábět a zpracovávat pro použití v kompozitních materiálech. Aplikace těchto nanokompozitů má do budoucnosti velký potenciál rozvoje. [2; 11]

### 3 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zpracovat problematiku nanokompozitních materiálů a popsat jejich vlastnosti, možnosti výroby, zpracování, aplikací a také shrnout jejich jednotlivé výhody a nevýhody. Aby toto všechno mohlo být popsáno, bylo potřeba nejprve popsat samotné nanomateriály, jejich vlastnosti a chování.

Oproti konvenčním materiálům mají nanomateriály nesrovnatelně větší povrch a z toho důvodu interagují s matricemi jinak a ve většině případů i lépe než jejich protějšky s většími rozměry. Je třeba ale zmínit že s povrchem roste i povrchová energie a ta dělá při výrobě kompozitů problémy, z důvodu shlukování jednotlivých částic, a to bylo potřeba vyřešit. Dále byl v sekci popisující nanomateriály shrnut výčet jejich druhů a jejich velikostí. Současně bylo potřeba zmínit jaké máme možnosti, pokud je chceme vyrábět, což zahrnuje metodu Top-Down a Bottom-Up.

Následující a taky rozsáhlejší část práce se už věnuje samotným nanokompozitům, a to hlavně ve spojení s polymery. Stručně bylo popsáno, co to jsou nanokompozity s polymerní matricí, a to že nanomateriály v podobě plniva polymerů můžou přinést výsledným kompozitům nesrovnatelně lepší vlastnosti s porovnáním konvenčních kompozitů. Taktéž byly popsány obecné metody pro výrobu těchto nanokompozitů, mezi které patří in-situ polymerace, interkalace z roztoku, míchání taveniny polymeru a metoda Sol-Gel.

Dále byly popsány jednotlivé nanokompozity s polymerní matricí. Zaměřil jsem se na ty, se kterými se můžeme setkat a už mají známý způsob přípravy a výčet potenciálních aplikací. Existuje ještě mnoho dalších kombinací nanočástic a polymerů ale buďto se jim ještě nikdo nevěnoval nebo nám chybí znalosti k pochopení jejich mezifázových interakcí k tomu abychom byly schopni vyrábět výsledné kompozity s lepšími vlastnostmi. Jako první jsou zmíněny nanokompozity na bázi polyamid-jíl, které slibují relativně jednoduchou přípravu a několikanásobné zlepšení vlastností již při malých přídavicích organicky modifikovaného jílu. Jako další jsou popsány nanokompozity na bázi pryž-jíl. Opět jsou popsány možnosti výroby a změny v jejich vlastnostech při použití nanočástic jako plniva. U těchto nanokompozitů ale nanočástice nesnižují podíl ostatních plniv, a to hlavně z důvodů že tyto průmyslově používaná plniva jsou přidávány z důvodu snížení ceny výsledného výrobku, každopádně tato kombinace slibuje možnost výroby pryží se specifickými vlastnostmi pro speciální použití. V další kapitole jsou popsány nanokompozity na bázi polymer-grafit. Tyto kompozity jsou naprosto odlišné od ostatních, jelikož do výsledných materiálů přinášejí možnost elektrické

vodivosti, což otevírá bránu zcela novým možnostem uplatnění. Byla popsána výroba takzvaného expandovaného grafitu, který se pro tyto kompozity používá. Znovu byly popsány možnosti výroby těchto kompozitů společně s výčtem polymerů, které se používají jako matrice, následované popisem výsledných vlastností kompozitu. Tento druh kompozitů slibuje možnost vytvoření nového vodivého materiálu, každopádně zcela vodivý charakter se projevuje až při velkých hodnotách přídavku grafitu, a to má za výsledek celkové zhoršení vlastností. Proto je potřeba nalézt způsob, jak tento podíl snížit. Jako poslední jsou popsány nanokompozity na bázi polymer-uhlíkové nanotrubic. Výslednému kompozitu dodávají nanotrubicе vyšší houževnatost a díky tomu dobře absorbují kinetickou energii. Tyto kompozity mají obrovský potenciál, ale je potřeba lépe pochopit jejich struktury a jak je efektivně spojit s polymerní maticí.

V nanokompozitních materiálech s polymerní maticí vidím velký potenciál z hlediska jejich možných aplikací. Musíme, ale ještě mnoho pochopit abychom byly schopni tyto nanokompozity vyrábět ve velkém a s co možná nejlepšími vlastnostmi.

## 4 POUŽITÁ LITERATURA

[1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.

[2] *Polymer nanocomposites* [online]. Editor Yiu-Wing MAI, editor Zhong-Zhen YU. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006 [cit. 2019-05-20]. ISBN 978-1-85573-969-7. Dostupné z:

[https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPN000001/viewerType:toc//root\\_slug:polymer-nanocomposites-2/url\\_slug:polymer-nanocomposites-2](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPN000001/viewerType:toc//root_slug:polymer-nanocomposites-2/url_slug:polymer-nanocomposites-2)

[3] TOLONI, I. (2015). *Transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated and unsaturated porous media: experiments and modeling*. Dostupné z:

[https://www.researchgate.net/publication/299485899\\_Transport\\_of\\_TiO<sub>2</sub>\\_nanoparticles\\_in\\_saturated\\_and\\_unsaturated\\_porous\\_media\\_experiments\\_and\\_modeling](https://www.researchgate.net/publication/299485899_Transport_of_TiO2_nanoparticles_in_saturated_and_unsaturated_porous_media_experiments_and_modeling)

[4] CAO, Guozhong. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications* [online]. Hackensack, NJ: Imperial College Press, 2004 [cit. 2019-05-20]. ISBN 978-1-86094-415-4. Dostupné z:

[https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpNNSPA008/viewerType:toc//root\\_slug:nanostructure-s-nanomaterials/url\\_slug:nanostructures-nanomaterials](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpNNSPA008/viewerType:toc//root_slug:nanostructure-s-nanomaterials/url_slug:nanostructures-nanomaterials)

[5] RAO, C. N. R., A. MÜLLER a A. K. CHEETHAM. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications in 2 volumes* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 2004 [cit. 2019-05-20]. ISBN 9783527306862. Dostupné z:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/352760247X>

[6] HOSOKAWA, Masuo. *Nanoparticle technology handbook* [online]. Boston [Mass.]: Elsevier, 2007 [cit. 2019-05-21]. ISBN 978-0-444-53122-3. Dostupné z:

[https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpNTH00002/viewerType:toc//root\\_slug:nanoparticle-technology/url\\_slug:nylon-6-clay-hybrid?b-q=Synthesis%20of%20nylon%206-clay%20hybrid&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all\\_references&include\\_synonyms=no&issue\\_id=kt009CLLW2&hierarchy=](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpNTH00002/viewerType:toc//root_slug:nanoparticle-technology/url_slug:nylon-6-clay-hybrid?b-q=Synthesis%20of%20nylon%206-clay%20hybrid&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no&issue_id=kt009CLLW2&hierarchy=)

- [7] KOBAYASHI, Takaomi. *Applied environmental materials science for sustainability* [online]. Hershey PA: IGI Global, [2017] [cit. 2019-05-27]. ISBN 978-1-5225-1971-3. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpAEMSS00Q/viewerType:toc//root\\_slug:applied-environmental/url\\_slug:applied-environmental-materials-science-for-sustainability?b-q=rubber%20nanocomposites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all\\_references&include\\_synonyms=no](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpAEMSS00Q/viewerType:toc//root_slug:applied-environmental/url_slug:applied-environmental-materials-science-for-sustainability?b-q=rubber%20nanocomposites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no)
- [8] FICAI, Denisa a Alexandru Mihai GRUMEZESCU. *Nanostructures for novel therapy: synthesis, characterization and applications* [online]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, [2017] [cit. 2019-05-27]. Nanostructures in therapeutic medicine series. ISBN 978-0-323-46142-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780323461429/nanostructures-for-novel-therapy#book-description>
- [9] LAPČÍK, Lubomír a Miroslav RAAB. *Nauka o materiálech II*. Vyd. 2. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2004, 133 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-7318-229-7.
- [10] TJONG, Sie Chin a Y. W. MAI. *Physical properties and applications of polymer nanocomposites* [online]. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2010 [cit. 2019-06-03]. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-1-84569-672-6. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPPAPN00E/viewerType:toc//root\\_slug:physical-properties-applications/url\\_slug:physical-properties-and-applications-of-polymer-nanocomposites?b-q=graphite%20nanocomposites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all\\_references&include\\_synonyms=no](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPPAPN00E/viewerType:toc//root_slug:physical-properties-applications/url_slug:physical-properties-and-applications-of-polymer-nanocomposites?b-q=graphite%20nanocomposites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no)
- [11] MCNALLY, Tony a Petra PÖTSCHKE. *Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and applications* [online]. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2011 [cit. 2019-06-11]. Woodhead Publishing in materials. ISBN 978-1-84569-761-7. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPCNCPA2/viewerType:toc//root\\_slug:polymer-carbon-nanotube/url\\_slug:polymer-carbon-nanotube-composites---preparation-properties-and-applications?b-q=carbon%20nanotubes%20composites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all\\_references&include\\_synonyms=no&b-toc-cid=kpPCNCPA2&b-toc-title=Polymer-Carbon%20Nanotube%20Composites%20-%20Preparation%2C%20Properties%20and%20Applications&b-toc-url-slug=epoxy-carbon-nanotube](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPCNCPA2/viewerType:toc//root_slug:polymer-carbon-nanotube/url_slug:polymer-carbon-nanotube-composites---preparation-properties-and-applications?b-q=carbon%20nanotubes%20composites&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no&b-toc-cid=kpPCNCPA2&b-toc-title=Polymer-Carbon%20Nanotube%20Composites%20-%20Preparation%2C%20Properties%20and%20Applications&b-toc-url-slug=epoxy-carbon-nanotube)

[12] ARMAREGO, W. L. F. *Purification of laboratory chemicals* [online]. Eighth edition. Amsterdam: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, [2017] [cit. 2019-06-11]. ISBN 978-0-12-805457-4. Dostupné z:  
[https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPLCE0062/viewerType:toc//root\\_slug:purification-laboratory/url\\_slug:purification-of-laboratory-chemicals-8th-edition?q=preparation%20of%20CNT&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all\\_references&include\\_synonyms=no](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPLCE0062/viewerType:toc//root_slug:purification-laboratory/url_slug:purification-of-laboratory-chemicals-8th-edition?q=preparation%20of%20CNT&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no)