

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

**Studium exfoliace vrstevnatých látek a jejich uplatnění
v nanokompozitech**

Ing. Kateřina Kopecká

Vedoucí disertační práce: **doc. Ing. Ludvík Beneš, CSc.**

Studijní program: **Chemie a technologie materiálů**

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Department of General and Inorganic Chemistry

**Study on Exfoliation of Layered Materials and their Application
in Nanocomposites**

Ing. Kateřina Kopecká

Supervisor: **doc. Ing. Ludvík Beneš, CSc.**

Study field: **Chemistry and Technology of Inorganic Materials**

2022

Prohlašuji:

Práci s názvem *Studium exfoliace vrstevnatých látek a jejich uplatnění v nanokompozitech* jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne: 20. 6. 2022

Kateřina Kopecká v. r.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda vyjádřila své poděkování lidem, bez kterých by tato práce nikdy nespátřila světlo světa. V první řadě děkuji svému školiteli doc. Ing. Ludvíkovi Benešovi, CSc a Dr. Ing. Kláře Melánové za lidský přístup, sdílené vědění, a především za důvěru, kterou ve mne vložili ve chvíli, kdy souhlasili, že se mohu stát součástí jejich skupiny. Jmenovitě bych chtěla poděkovat také Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. nejen za provedená AFM měření, ale především za neutuchající a nakažlivou snahu hledat odpovědi a pochopit fungování věcí. Velký dík patří Ing. Kateřině Zetkové nejen za to, že mne přesvědčila, že další studium má smysl. Dále děkuji členům Společné laboratoře pevných látek a kolegům ze SYNPO za velkou pomoc při analýzách a také za cenné rady. Můj dík pak také patří všem, kdo byli ochotní se mnou diskutovat a podělit se o svoje vlastní poznatky.

„To, co vidíme na první pohled, nemusí vždy být ucelený obraz. Moudrý člověk ví, že chce-li o něčem zjistit pravdu, musí se poučit z pohledu druhých, a nikoli jen ze svého vlastního.“¹

¹ Buddha, převzato z knihy Buddhovy pohádky na dobrou noc, Dharmachari Nagaraja, Synergie publishing, 2010, ISBN:978-80-7370-160-4

Anotace

Předkládaná práce se zabývá přípravou a charakterizací vrstevnatých materiálů ze skupiny fosfonátů a podvojných vrstevnatých hydroxidů. Tyto materiály jsou zkoumány z hlediska možnosti přípravy jejich nanoforem pomocí procesu exfoliace v kapalinách s následným uplatněním pro přípravu polymerních nanokompozitů. Významnou část práce tvoří studium procesu samotné exfoliace a vypracování metodiky pro reprodukovatelnou přípravu a hodnocení exfoliovaných materiálů. Dále jsou studovány způsoby dispergace připravených plniv do polymerních systémů, distribuce částic v polymerní matici a vliv přítomnosti plniv na užité vlastnosti nanokompozitu.

Klíčová slova: Exfoliace, vrstevnaté materiály, fenylfosfonáty, podvojně vrstevnaté hydroxidy, nanoplivo, nanodesky, nanokompozit

Annotation

The presented work deals with the preparation and characterization of layered materials from the group of phosphonates and double layered hydroxides. These materials are investigated in terms of the possibility of preparing their nanoform using the liquid-based exfoliation process. Their subsequent application for the preparation of polymer nanocomposites is evaluated. An important part of the work is the study of the process of exfoliation itself and the development of a methodology for reproducible preparation and evaluation of exfoliated materials. Furthermore, methods of dispersion of prepared fillers into polymer systems, distribution of particles in the polymer matrix and the influence of the presence of fillers on the utility properties of the nanocomposite are studied.

Key words: Exfoliation, layered materials, phenylphosphonates, layered double hydroxides, nanofiller, nanosheets, nanocomposite

Obsah

Poděkování.....	3
Anotace	4
Annotation.....	5
Seznam obrázků.....	8
Seznam tabulek	11
Seznam zkratk.....	13
Cíle práce.....	14
1. Úvod	15
2. Teoretická část	16
2.1 Exfoliace	16
2.1.1 Exfoliace v kapalinách	17
2.2 Vrstevnaté materiály	19
2.2.1 Jílové minerály	20
2.2.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy (Layered Double Hydroxides, LDH)	21
2.2.3 Vrstevnaté organofosfonáty kovů	22
2.3 Polymerní nanokompozity	23
2.4 Základní charakterizační techniky	27
2.4.1 Prášková rentgenová difrakce (XRD).....	27
2.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	29
2.4.3 Rentgenová mikroanalýza, elektronová mikrosonda	31
2.4.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	33
2.4.5 Dynamický rozptyl světla (DLS)	37
3. Experimentální část.....	39
3.1 Použité chemikálie.....	39
3.2 Použité experimentální techniky	39
3.3 Syntéza vybraných vrstevnatých látek.....	40
3.3.1 Vrstevnaté organofosfonáty kovů	40
3.3.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy	44
3.4 Postupy exfoliace.....	45
3.4.1 Testování vhodných rozpouštědel	45

3.4.2	Exfoliace pomocí ultrazvukové lázně	46
3.4.3	Exfoliace přečerpáváním skrz jehlu.....	46
3.4.4	Exfoliace vysokootáčkovým homogenizérem.....	47
3.4.5	Exfoliace s přidavkem exfoliačního činidla	47
3.5	Přípravy kompozitů.....	49
3.5.1	Kompozity s fosfonáty.....	49
3.5.2	Kompozity s podvojnými vrstevnatými hydroxidy.....	51
4.	Výsledky a diskuze.....	58
4.1	Příprava a charakterizace vrstevnatých materiálů	58
4.1.1	Vrstevnaté organofosfonáty kovů	58
4.1.2	Podvojně vrstevnaté hydroxidy - LDH.....	68
4.2	Exfoliace	71
4.2.1	Metoda pro nalezení vhodného rozpouštědla	72
4.2.2	Metodika pro hodnocení úspěšnosti exfoliace.....	73
4.2.3	Exfoliace fenylfosfonátu vápenatého	75
4.2.4	Exfoliace směsných fosfonát-fosforitanů a fosforečnanů vápenatých	83
4.2.5	Exfoliace 4-sulfofenylfosfonátu zirkoničitého	87
4.2.6	Exfoliace podvojných vrstevnatých hydroxidů	89
4.3	Příprava a charakterizace nanokompozitů.....	92
4.3.1	Nanokompozity s fosfonáty.....	92
4.3.2	Nanokompozity s podvojnými vrstevnatými hydroxidy.....	98
5.	Závěr.....	105
6.	Publikační činnost	107
6.1	Odborné články	107
6.2	Přednášky.....	107
6.3	Postery	108
6.4	Užitný vzor.....	108
7.	Seznam literatury	109

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Schematické znázornění silového působení na lamely vrstevnatého materiálu pro jejich exfoliaci, upraveno z [1]	16
Obrázek 2 - Schematické znázornění dějů během exfoliace v ultrazvuku [14]	18
Obrázek 3 - Princip funkce vysokootáčkového homogenizéru [19].....	18
Obrázek 4 - Laboratorní třecí tříválec Exact (A) a princip jeho fungování (B), schéma převzato z [20].	19
Obrázek 5 - Schematické znázornění struktur jílových minerálů, upraveno z [23]	20
Obrázek 6 - Schematické znázornění uspořádání vrstev LDH, upraveno z [29]	22
Obrázek 7 - Modelová struktura fenylfosfonátu vápenatého - zelenou barvou je označen vápník, žlutou fosfor, červenou kyslík a černou uhlík.	23
Obrázek 8 - Typy nanokompozitů, které mohou vzniknout kombinací (a) vrstevnatého plniva a (b) polymerních makromolekul: Interkalovaný kompozit (B), nano/mikro kompozit (C), exfoliovaný nanokompozit (D)	24
Obrázek 9 - Schematické znázornění bariérového efektu u kompozitu s běžným (A) a vrstevnatým (B) plnivem.....	26
Obrázek 10 - Schematické znázornění odvození Braggovy rovnice.....	27
Obrázek 11 - Oblast vzorku, ve které dopadající elektronový paprsek způsobí vznik signálu	30
Obrázek 12 – SEM snímek epoxidové fólie plněné LDH typu ZnAl-CO ₃	31
Obrázek 13 - Rozlišení různých typů plniva v polymerní matrici – snímek ze SEM a EDX spektra odpovídajících míst vzorku; zinečnatá sůl obsahuje ve spektru síru, ale nikoliv hliník, narozdíl od částic LDH ZnAl-CO ₃	33
Obrázek 14: Grafické znázornění závislosti výsledných meziatomových sil na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, převzato a upraveno z [74].	34
Obrázek 15: Schématické znázornění uspořádání měření AFM s laserovou detekcí ohybu raménka ..	35
Obrázek 16: Topografický profil exfoliovaného vzorku fenylfosfonátu vápenatého. Vzorek připravený na slídě spin-coatingem. Snímáno v semikontaktním módu, rozměr skenované oblasti 5,6 x 5,6 μm. .	37
Obrázek 17 - Schematické znázornění aparatury pro exfoliaci pomocí proudění kapaliny	47
Obrázek 18 - Morfologie částic CaPhP dle způsobu přidání roztoku CaCl ₂ a) celé množství najednou, b) přídavek po kapkách během deseti minut. c) Nástřik injekční jehlou ve třech dávkách po minutě	59
Obrázek 19 - Schematické znázornění vzniku směsných fosfonát-fosforitanů	61
Obrázek 20 - Vzorek CaPhP-HPO ₃ _1:3 směs deskovitých útvarů s podlouhlejšími částicemi (vlevo) a seskupení deskovitých částic připomínající růži (vpravo).	61
Obrázek 21 - Záznam termogravimetrické analýzy pro vzorky s kyselinou fosforitou.	62
Obrázek 22 - Morfologie vzorků fosfonát-fosforitanů s rostoucím poměrem H ₂ PhP: H ₃ PO ₃	63

Obrázek 23 – Částice vrstevnatého fosforitanu vápenatého $\text{Ca}(\text{HPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	63
Obrázek 24 - Schematické znázornění vzniku směsných fosfonát-fosforečnanů	64
Obrázek 25 - Difraktogramy pro fenylfosfonát (a), fosfonát-fosforečnan (b) a fosforečnan (c)	65
Obrázek 26 - Záznam termogravimetrické analýzy pro vzorky připravené s kyselinou fosforečnou.	66
Obrázek 27 - Morfologie částic směsného fosfonát-fosforečnanu pro různé podmínky syntézy: malé laboratorní množství (A), větší množství zahřívání (B), větší množství chlazení (C), větší množství v nižší koncentraci (D).	67
Obrázek 28 - Morfologie vzorků vzniklých s použitím oktylaminu	67
Obrázek 29 – Porovnání morfologie částic LDH s různými interkalovanými náboj kompenzujícími anionty, měřítko 5 μm	69
Obrázek 30 - Molekula použitého UV absorbéru: 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonová kyselina.....	69
Obrázek 31 - Záznamy difraktogramů vzorků LDH s interkalovanou kyselinou PBISA pro vzorek připravený interkalací do uhličitanové formy (ZnAl-PBISA-1), vzorek připravený přímou syntézou (ZnAl-PBISA-2) a základní uhličitanovou formu (ZnAl-CO_3).	70
Obrázek 32 - Znázornění postupu při přípravě exfoliovaných materiálů.....	71
Obrázek 33 - Ilustrační obrázek provedení lékovkového testu: Sledování sedimentace v čase a pozorování Tyndallova jevu.....	72
Obrázek 34 - Schematické znázornění metodiky hodnocení exfoliace.....	73
Obrázek 35 - Fotografie exfoliace pomocí ultrazvuku	76
Obrázek 36 - Změna velikosti částic s dobou působení ultrazvuku	77
Obrázek 37 - Porovnání vzorků připravených ze sušeného (A) a pastovitého (B) materiálu. Na obrázku B jsou lamely obklopeny gelovitou fází, která je drží více u sebe.....	78
Obrázek 38 - Fotografie exfoliační aparatury s peristaltickým čerpadlem	79
Obrázek 39 - AFM topologie částic exfoliovaných pomocí přečerpávání skrz jehlu, A - vzorek odstředěný na 3000 otáček, B - vzorek odstředěný na 6000 otáček	80
Obrázek 40 - Částice CaPhP po exfoliaci peristaltickým čerpadlem v kombinaci s ultrazvukem	81
Obrázek 41 - AFM sken vzorku po exfoliaci pomocí ultrazvuku A) Zničený materiál po příliš dlouhém působení střížných sil B) Exfoliované lamely při minutovém působení.....	82
Obrázek 42 - Exfoliované částice CaPhP po optimalizaci procesu	83
Obrázek 43 - TEM snímky exfoliovaného fenylfosfonátu vápenatého	83
Obrázek 44 - Ilustrace průběhu lékovkového testu rozpouštědel pro směsné materiály. Pořadí rozpouštědel zleva doprava: destilovaná voda, IPA, ethanol, butanol, aceton.	85
Obrázek 45 – Ilustrační obrázek delaminace fosforitanu vápenatého v acetonu při použití ultrazvukové lázně – vlevo Tyndallův efekt, uprostřed AFM sken topologie částic podobných zikkuratům, vpravo zobrazení výšky jednotlivých stupňů	85

Obrázek 46 - Fosforitan po exfoliaci pomocí ultraturraxu vlevo plošné lamely, uprostřed jehlicovité útvary, vpravo kombinace obojího.	86
Obrázek 47 - Částice CaPhP-HPO ₄ _3:1 exfoliované pomocí ultraturraxu, AFM sken 10 x 10 μm	86
Obrázek 48 - Porovnání vzorků a) exfoliovaných s aminoethanolem (ZrSPhP1.3_A2) a b) exfoliovaných s aminohexanolem (ZrSPhP1.3_A6), [80]	87
Obrázek 49 - Vzorky ZrSPhP exfoliované pomocí ultraturraxu v přítomnosti: a) aminoethanolu, b) aminoethanolu s následnou neutralizací a c) triethylaminem.	88
Obrázek 50 - TEM snímky ZrSPhP exfoliovaného v isopropylalkoholu v přítomnosti triethylaminu pomocí ultraturraxu: a) Náhodně navrstvené lamely v uspořádání „house-of-cards“, b) detail samostatné lamely na okraji zarolované do tvaru kornoutku.....	89
Obrázek 51 - Exfoliované částice ZnAl-DDS (A), ZnAl-LAC (B) a ZnAl-CO ₃ (C); snímky z AFM, sken 10 x 10 μm	91
Obrázek 52 - Záznam výsledku měření velikosti exfoliovaných částic ZnAl-CO ₃ v isopropylalkoholu. Měřeno pomocí DLS ihned po přípravě vzorku a po třech týdnech stání při laboratorní teplotě.	91
Obrázek 53 - Lamely ZnAl-LAC získané exfoliací ultrazvukem ve vodě.	92
Obrázek 54 - Porovnání vzorků filmů s mikročásticovým (vlevo) a exfoliovaným (vpravo) plnivem	93
Obrázek 55 – Porovnání množství částic plniva na spodní a vrchní straně fólie s exfoliovaným fosforečnanem a CaPhP-HPO ₄ _3:1. U částic fosforečnanu dochází během zasychání k významné sedimentaci částic.....	94
Obrázek 56 Ilustrace použití exfoliovaného fenylfosfonátu vápenatého v epoxidu CHS-520. Vlevo náťah na kovovém plechu, vpravo detail mřížky po provedení mřížkového testu.	95
Obrázek 57 - Záznam měření optické propustnosti epoxidových fólií plněných exfoliovaným CaPhP. 95	
Obrázek 58 - Grafický záznam změny elastického modulu s teplotou pro vzorky epoxidu CHS-520 plněného exfoliovanými fosfonáty (0,5 hm.%) v porovnání s neplněným systémem.	96
Obrázek 59 - Ukázka provedení testu chemické odolnosti (vlevo) a detail na bílý zákal fólie vzniklý po 24 hodinách působení 0,1M roztoku HCl (vpravo).	97
Obrázek 60 - SEM analýza fólií epoxidu CHS-520 s exfoliovanými LDH. Porovnání množství detekovaných částic na spodní a vrchní straně fólie.	99
Obrázek 61 - Distribuce částic LDH v epoxidu CHS-200 V, porovnání množství částic na vrchní a spodní straně.	100
Obrázek 62 – Snímky fólií plněných LDH pořízených optickým mikroskopem.....	100
Obrázek 63 - Fólie polyuretan-akrylátového laku LV CC 220 s LDH, porovnání množství částic na vrchní a spodní straně filmu.	101
Obrázek 64 - Částice PBISA (světlá místa) ve fólii.....	101

Obrázek 65 - Detail epoxidové fólie CHS-200 V po 24 h působení HCl, A) Standard, B) E2_ZnAl-DDS_5%	103
Obrázek 66 – Grafický záznam měření změny elastického modulu pro vzorky v laku LV_CC_220.	103
Obrázek 66 - Spektrální závislost optické propustnosti plněných fólií polyuretan-akrylátového laku	104
Obrázek 67 - Porovnání optické propustnosti fólií při 340 nm.....	104

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Navážky reakčních komponent při přípravě CaPhP mechanochemicky	41
Tabulka 2 - Shrnutí přípravy vzorků fosfonát-fosforitanů vápenatých	42
Tabulka 3 - Přehled připravených vzorků fosfonát-fosforečnanů vápenatých	43
Tabulka 4 - Přehled připravených vzorků 4-sulfofenyl-fenylfosfonátů zirkoničitých	43
Tabulka 5 - Navážky příslušných reaktantů při přípravě LDH-DDS	44
Tabulka 6 - Navážky příslušných reaktantů při přípravě LDH-DDS	44
Tabulka 7 - Přehled vzorků exfoliovaných pomocí chemického působení.....	48
Tabulka 8 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu s neexfoliovaným CaPhP	49
Tabulka 9 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu s exfoliovaným plnivem CaPhP.....	50
Tabulka 10 - Přehled vzorků pro určení kyslíkového čísla.....	51
Tabulka 11 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu s pastou ZnAl-DDS připravené s použitím třecího tráválce.	52
Tabulka 12 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu s pastou ZnAl-LAC připravené s použitím třecího tráválce.	52
Tabulka 13 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu s pastou ZnAl-CO ₃ připravené s použitím třecího tráválce.	52
Tabulka 14 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-DDS pomocí dispergačního kotouče.	53
Tabulka 15 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-LAC pomocí dispergačního kotouče.	53
Tabulka 16 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-CO ₃ pomocí dispergačního kotouče.	54
Tabulka 17 – Přehled vzorků připravených z vodou ředitelného epoxidu s neexfoliovaným plnivem LDH, plnění 5 %.	54
Tabulka 18 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-DDS.	55
Tabulka 19 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-LAC.....	55
Tabulka 20 – Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-CO ₃	56

Tabulka 21 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-DDS.....	56
Tabulka 22 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-LAC.	57
Tabulka 23 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-CO ₃	57
Tabulka 24 – Přehled vzorků s UV filtrem	57
Tabulka 25 - Přehled vzorků připravených mechanochemicky	60
Tabulka 26 - Souhrn vzorků fosfonát-fosforitanů.....	62
Tabulka 27 - Přehled vzorků fosfonát-fosforečnanů.....	64
Tabulka 28 – Seznam připravených vzorků LDH a jejich vlastnosti.	68
Tabulka 29 - Výsledky EDX analýzy a předpokládané složení vzorků LDH s interkalovanou kyselinou PBISA.	70
Tabulka 30 - Shrnutí výsledků testu rozpouštědel pro fenylfosfonát vápenatý.....	76
Tabulka 31 – Shrnutí experimentů exfoliace s mícháním a bez	79
Tabulka 32 - Vyhodnocení testu rozpouštědel pro fosforitany a fosforečnany	84
Tabulka 33 - Vyhodnocení testu vhodných rozpouštědel pro LDH.....	90
Tabulka 34 - Vyhodnocení měření DMA pro vzorky vysokosušinného epoxidu CHS-520 plněného exfoliovanými částicemi LDH. Řazeno dle vzrůstající hodnoty elastického modulu G' při 23 °C.	102

Seznam zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
CaPhP	fenylfosfonát vápenatý
DDS	dodecylsulfát sodný
DLS	dynamický rozptyl světla
DMA	dynamická mechanická analýza
EDX	energievě disperzní rentgenová spektroskopie
IPA	isopropylalkohol
LAC	laktát
LDH	podvojně vrstevnaté hydroxidy
OM	optická mikroskopie
PBISA	kyselina 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonová
rpm	otáčky za minutu
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
UT	ultraturrax
UV/Vis	spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti
UZ	ultrazvuk
XRD	prášková rentgenová difrakce
ZrSPhP	sulfofenylfosfonát zirkoničitý

Cíle práce

Hlavním cílem doktorské práce bylo pochopit a zvládnout proces exfoliace tak, aby bylo možné uplatnit exfoliované materiály pro přípravu polymerních kompozitů. Tento poměrně stručně a jasně definovaný záměr v sobě však zahrnuje mnoho dílčích kroků, bez jejichž dosažení by nebylo možné hlavní cíl naplnit. Tyto dílčí cíle lze rozdělit na tři hlavní skupiny: Příprava vrstevnatých materiálů, exfoliace vrstevnatých materiálů a příprava a hodnocení kompozitů. Úkoly, kterými jsem se v rámci jednotlivých skupin zabývala, jsou stručně shrnuty níže.

Příprava výchozích vrstevnatých materiálů

- Optimalizovat přípravu vytipovaných vrstevnatých materiálů vhodných pro exfoliaci
- Připravit hybridní organicko-anorganické materiály se zvýšenou kompatibilitou s polymerní matricí

Exfoliace vrstevnatých materiálů

- Nalézt vhodné postupy pro exfoliaci vybraných materiálů
- Vypracovat metodiku pro hodnocení exfoliovaných materiálů
- Zhodnotit možnosti využití různých exfoliačních technik pro přípravu exfoliovaných materiálů v průmyslově uplatnitelném měřítku

Příprava a hodnocení kompozitů

- Vybrat vhodné postupy dispergace vrstevnatých plniv do polymerní matrice (v exfoliovaném i neexfoliovaném stavu)
- Sledovat vliv použitých plniv na užité vlastnosti kompozitů

1. Úvod

Výzkum oblasti nanomateriálů a nanotechnologií probíhá intenzivně již řadu let. Díky získaným poznatkům základního výzkumu především v oblasti přípravy a charakterizace nanomateriálů je možné tyto materiály použít i ve výzkumu aplikovaném a následně je uplatnit v praxi. Objekty s rozměry v řádech nanometrů vykazují odlišné chování než objemové materiály stejného složení, v některých případech je výhodné tyto objemové materiály nahradit. Příkladem jsou polymerní kompozity s nanostrukturovanými plnivými.

Pro přípravu nanočástic byly vypracovány a popsány procedury vycházející buď z molekulových prekurzorů (metody bottom-up) nebo z objemového materiálu (metody top-down). Syntéza částic pravidelných, symetrických tvarů je totiž nejjednodušší. Velká pozornost je věnována i jednodimenzionálním objektům jako jsou nanovlákna, nanodrátky, a především uhlíkové nanotrubičky. Nejméně sledovanými jsou dvojdimenzionální nanovrstvy ve volné formě, tedy existující jako samostatné objekty, nikoliv tenké vrstvy modifikující substrát. Výjimkou je grafen. Dvojdimenzionální struktury je obtížné syntetizovat přímo, jako výhodnější se proto jeví přístup top-down, tedy příprava nanostruktur z objemového výchozího materiálu. Vhodnou skupinou výchozích pevných materiálů jsou látky s vrstevnatou strukturou, efektivním způsobem je proces exfoliace.

Předkládaná práce se zabývá procesem exfoliace vrstevnatých látek jako jsou fosfonáty, což jsou hybridní organicko-anorganické materiály, podvojně vrstevnaté hydroxidy a jíly s úmyslem využít získané nanostruktury jako plniva do polymerních kompozitů.

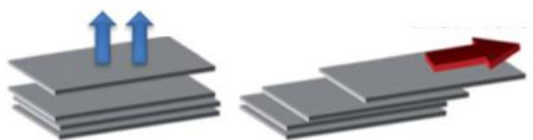
2. Teoretická část

2.1 Exfoliace

Exfoliace v nejobecnějším slova smyslu je proces rozrušování struktury materiálu, při kterém dochází k oddělování tenkých vrstev z jeho povrchu. V běžném životě se můžeme setkat s odlupováním odumřelých vrstev pokožky, nebo se zvětráváním svrchních vrstev hornin způsobeným působením deště a větru.

V materiálovém inženýrství se exfoliace řadí mezi top-down metody přípravy nanostruktur. Pomocí exfoliace je možné připravit z původního objemového (bulkového) materiálu deskovité útvary, jejichž tloušťka se pohybuje pod 100 nm. Získané destičky mají vysoký poměr podélnosti, neboť laterální rozměry mohou dosahovat i několika mikrometrů. V případě kompletní exfoliace, kdy výchozí vrstevnatý materiál rozdružíme až na jednotlivé individuální lamely, získáme plošné dvojdimenzionální (2D) nanostrukтуры v pravém slova smyslu. Exfoliace je metoda využitelná pouze pro materiály s vrstevnatou strukturou, tedy takové, v jejichž krystalové struktuře k sobě atomy rovin pojí silné vazebné síly, ale jednotlivé roviny navzájem drží pouze působením slabých vazebných interakcí. Podrobněji se vhodným materiálům věnuji v samostatné kapitole.

Způsobů a možností, jak provést exfoliaci, je celá řada. Společným rysem všech exfoliačních metod je snaha o překonání sil, držících pohromadě lamely ve vrstevnaté struktuře, a tím o získání jednotlivých oddělených 2D vrstev. V podstatě se uplatňují dva mechanismy znázorněné na obrázku 1: působení silou kolmo k rovině, kde od sebe jednotlivé vrstvy odtrháváme, nebo podélně ve směru rovin, kdy střížné síly způsobí posun vrstev po sobě a jejich následné oddělení [1]. Zvolený způsob silového působení musí být dostatečně účinný, aby inicioval odlupování jednotlivých lístků, ale zároveň by měl být dostatečně šetrný, aby nedocházelo k destrukci materiálu v rámci rovin ani již vytvořených samostatných lamel. Neméně důležitou otázkou zůstává, jak zabránit opětovné agregaci a získané jednotlivé lamely udržet v exfoliovaném stavu.



Obrázek 1 - Schematické znázornění silového působení na lamely vrstevnatého materiálu pro jejich exfoliaci, upraveno z [1]

Přístupů a teorií je celá řada, první cílené studie exfoliace byly zaměřeny na přípravu grafenu z grafitu. První grafen byl připraven čistě mechanicky odtrháváním jednotlivých vrstev grafitu pomocí lepicí

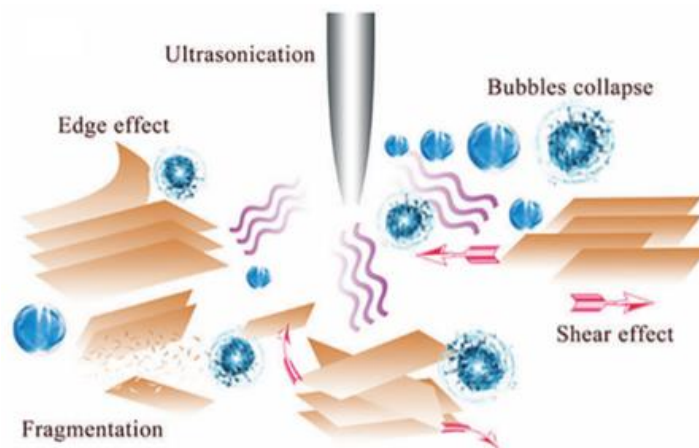
pásky. Za objev grafenu připraveného metodou „Scotch Tape“, jak bývá v literatuře tento způsob často označován, byla udělena Nobelova cena za fyziku v roce 2010 [2]. Tato pionýrská metoda je využitelná pro přípravu velmi kvalitních grafenových vloček vhodných pro analýzu, ale neposkytuje dostatečné množství materiálu pro jakékoliv další využití. Proto pro jeho širší uplatnění musely být nalezeny produktivnější způsoby exfoliace. To vysvětluje, proč je většina dřívějších prací zaměřena právě na exfoliaci grafitu. Studie, zahrnující i další typy vrstevnatých materiálů [3–8], jsou mladší, a ačkoliv lze spoustu poznatků čerpat právě z prací zaměřených na grafen, nelze žádný postup považovat za zcela univerzální a přímo převoditelný pro všechny typy vrstevnatých materiálů již s ohledem na velkou rozmanitost této skupiny.

2.1.1 Exfoliace v kapalinách

Exfoliace v kapalinách – Liquid-based exfoliation [9] – je souhrnné označení postupů vedoucích k exfoliaci materiálů, které probíhají v kapalném médiu [10–12]. Při exfoliaci v kapalném prostředí se uplatňují jak mechanismy fyzikální, tak i chemické. Výhodou delaminace v kapalině je možnost lépe ovlivnit stabilitu vzniklých jednotlivých lamel výběrem vhodného rozpouštědla, nebo s použitím povrchově aktivních látek, a zabránit tak opětovnému růstu vrstevnatých krystalů. Další výhodou je, že obdržíme suspenzi nanomateriálu, kterou je možné přímo aplikovat např. do polymerů při přípravě kompozitů, odpadne tak krok dispergace, který bývá u nanostruktur obvykle obtížný.

2.1.1.1 Normálové síly – Ultrazvuk

Jednou z nejrozšířenějších metod používaných v laboratorních podmínkách je dispergace a exfoliace materiálů působením ultrazvuku. Ultrazvukové vlnění způsobuje vznik mikrobublinek, které se následně opět rozpadají a lokálně dochází k výraznému nárůstu teploty i tlaku, což vyvolává rázové vlny. Tyto vlny tlačí vrstvy materiálu více k sobě, což v odpověď vyvolá normálovou sílu, která naopak jednotlivé vrstvy od sebe odtlačuje. Díky tomu, že takovýchto rázových vln vzniká mnoho, dochází až k odtržení jednotlivých vrstev [13]. Nevýhodou použití ultrazvukové lázně je, že rázové vlny působí i na již vzniklé lamely, což může vést ke vzniku defektů v nich nebo dokonce až k jejich destrukci. Schematické znázornění dějů při působení ultrazvuku na vrstevnatý materiál je znázorněno na obrázku 2. Rozšířenost využití ultrazvukových van pro exfoliaci materiálů není dána ani tak účinností nebo vhodností metody, ale především dostupností tohoto zařízení. Ultrazvuková vana patří v podstatě k základnímu vybavení každé laboratoře. Velmi výhodné je použití ultrazvuku pro studium parametrů exfoliace z hlediska vhodnosti použitého rozpouštědla, využití povrchově aktivních látek nebo vlivu interkalovaných molekul. Trochu jiná situace nastává v průmyslové praxi, kde velké ultrazvukové vany jsou spíše výjimkou, a jejich využití pro masovou produkci exfoliovaných materiálů se nezdá příliš pravděpodobné.

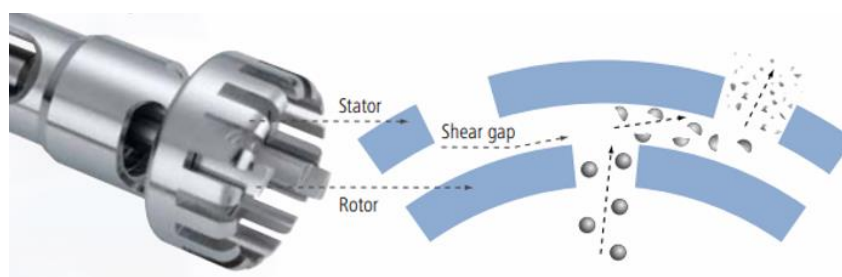


Obrázek 2 - Schematické znázornění dějů během exfoliace v ultrazvuku [14]

2.1.1.2 Střížné síly – Proudění kapalin

Relativně nedávno byly publikovány studie exfoliace grafitu na grafen za pomoci proudění kapalin. Jednak lze využít střížných sil, které se objevují na rozhraní vrstev kapaliny proudící různou rychlostí, a zadruhé je možné podobně jako u ultrazvuku využít efektu kavitace, kdy vznikají mikrobublínky a mikrotrysky, které vyvolají normálové silové působení. Publikováno bylo využití speciálně sestaveného vysokotlakého zařízení [1] i produkce grafenu s pomocí klasického kuchyňského mixéru [15,16].

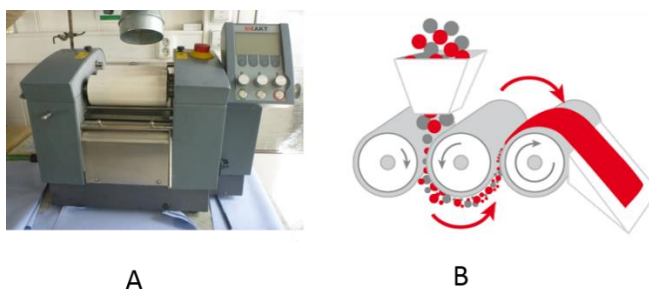
Zařízení, která pro mísení složek směsí uplatňují převážně střížné síly, existuje více. Pro exfoliaci vrstevnatých materiálů v kapalině jsou použitelné vysokootáčkové dispergátory [17] a homogenizéry [18], např. vysokootáčkový homogenizér IKA Ultraturrax. Tato zařízení vytváří velmi rychlým (až 25 000 ot/min) otáčením rotoru uvnitř duté trubice statoru extrémní průtokové podmínky, při kterých dochází k exfoliaci, viz obrázek 3. S využitím této techniky je možné dosáhnout i kompletní exfoliace, tedy vzniku jednovrstvých lamel. Využití těchto zařízení má potenciál i pro průmyslovou výrobu, neboť tyto vysokootáčkové homogenizéry jsou dostupné i v průmyslových variantách.



Obrázek 3 - Princip funkce vysokootáčkového homogenizéru [19].

2.1.1.3 Střížné síly – smykové tření

Pro dispergaci plniv do polymerní matrice je velmi užitečný homogenizační třecí tříválec. Jedná se o zařízení, kde jsou za sebou zařazeny 3 válce, z nichž ten uprostřed rotuje opačným směrem než válce krajní, viz obrázek 4. Polymerní systém s plnivem je dávkován do štěrbin mezi prvním a druhým válcem a díky viskozitě polymeru je vzorek přenášen i do štěrbin mezi druhým a třetím válcem. Šíři štěrbin je možné regulovat a tím docílit jemnější dispergace plniva. Zařízení je použitelné pro dispergaci veškerých typů plniv, které mají dostatečně malé, tenké nebo měkké částice, aby nedošlo k zadření válců. Nicméně při použití pro vrstevnatá plniva dochází nejen ke kvalitní dispergaci do objemu polymeru, ale zároveň i k exfoliaci. Obvykle tímto způsobem nedochází ke kompletní exfoliaci, ale ke snížení počtu vrstev, což v mnoha případech pro pozitivní ovlivnění vlastností kompozitu dostačuje. Třecí tříválce jsou dostupné i v průmyslové velikosti, takže ani s převodem vyvinutých metod exfoliace do provozního měřítka by neměl být problém. Úskalí v tomto případě však představuje charakterizace výsledného stavu vrstevnatých plniv. Částice zabudované v polymerní matrici je obtížné hodnotit z hlediska jejich výsledné tloušťky.



Obrázek 4 - Laboratorní třecí tříválec Exact (A) a princip jeho fungování (B), schéma převzato z [20]

2.2 Vrstevnaté materiály

Vrstevnaté pevné látky jsou širokou skupinou pevných látek rozličného chemického složení i fyzikálních vlastností, které dohromady spojuje podobnost jejich strukturálního uspořádání. Jak již název skupiny napovídá, jedná se o materiály, které obsahují definovaně uspořádané vrstvy, ve kterých jsou k sobě jednotlivé atomy pevně vázány chemickou vazbou, zatímco jednotlivé vrstvy drží u sebe pouze působením slabých vazebných interakcí.

Obecně lze vrstevnaté pevné látky rozdělit na tři skupiny [21,22], podle počtu atomů, které tvoří jednotlivé vrstvy a zároveň dle typu vazby, která drží vrstvy pohromadě. První skupinou jsou vrstevnaté materiály tvořené atomárními monovrstvami. Tyto vrstvy jsou elektricky neutrální a pohromadě drží díky van der Waalsovým silám. Typickým zástupcem je grafit, jehož vrstvy jsou tvořeny pouze atomy uhlíku. Vrstva však může být tvořena i atomy více prvků, příkladem takového materiálu je nitrid bóru. Druhá skupina jsou materiály, jejichž vrstva je tvořena obvykle třemi atomovými rovinami, příkladem

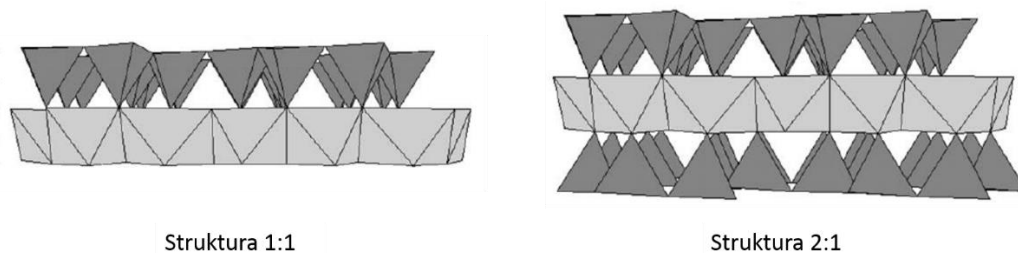
jsou vrstevnaté dichalkogenidy. Do třetí skupiny patří vrstevnaté materiály, jejichž vrstvy jsou tvořeny seskupeními více atomárních rovin. Vrstvy těchto materiálů mohou, ale nemusí, být elektricky neutrální. V případě neutrálních vrstev drží uspořádaná struktura díky van der Waalsovým silám a vodíkovým můstkům a v případě vrstev nesoucích náboj se uplatní i iontové vazby. Do této třídy materiálů patří vrstevnaté silikáty (jílové minerály), podvojně vrstevnaté hydroxidy nebo vrstevnaté organofosfonáty kovů, jejichž exfoliaci pro přípravu nanomateriálů se zabývá tato práce.

2.2.1 Jílové minerály

Málokteré materiály lidstvo zná a využívá pro svoje potřeby tak dlouho jako jíly. Je tedy s podivem, že samostatná vědní disciplína systematicky studující tyto materiály vznikla teprve ve 30. letech 20. století. Autoři publikace Handbook of Clay Science věří, že jíly by měly být považovány za materiál číslo jedna pro 21. století, neboť jsou široce dostupné, nejsou drahé a jsou přátelské k životnímu prostředí. Praktické uplatnění jílu prochází mnoha odvětvími lidské činnosti, počínaje stavebními materiály, přes využití v zemědělství, plastikářském, gumárenském a papírnickém průmyslu, až po výrobu chemikálií, kosmetiky a léčiv [23].

2.2.1.1 Obecná struktura a vlastnosti

Struktura fylosilikátů je tvořena rovinami tetraedrů a oktaedrů. Tetraedry, v jejichž centru je umístěn kationt a vrcholy jsou obsazeny atomy kyslíku, jsou pro vytvoření roviny navzájem spojeny přes sdílené kyslíky v základně. Napojení na roviny oktaedrů zajišťuje vrcholový kyslík. Běžnými kationty tetraedrální roviny jsou Si^{4+} , Al^{3+} a Fe^{3+} . Oktaedrická rovina je tvořena propojením oktaedrů přes hrany. V centru těchto oktaedrů bývají nejčastěji kationty Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , a Fe^{2+} . Nalezeny byly ale i fylosilikáty obsahující kationty dalších prvků Ni^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} nebo Ti^{4+} . Typické vzájemné uspořádání těchto rovin je 1:1, tedy, že jednu vrstvu tvoří jedna rovina tetraedrů a jedna rovina oktaedrů, nebo 2:1, kdy je vrstva tvořená jednou oktaedrickou rovinou obklopenou dvěma rovinami tetraedrickými [23,24], viz obrázek 5.



Obrázek 5 - Schematické znázornění struktur jílových minerálů, upraveno z [23]

Na základě druhu kationtů přítomných v tetraedrických a oktaedrických rovinách může být výsledná vrstva elektricky neutrální nebo záporně nabitá. Záporný náboj vzniká tehdy, pokud jsou v tetraedrální rovině některé atomy Si^{4+} nahrazeny atomy Al^{3+} , nebo nahrazením některých oktaedrálních atomů Al^{3+} nebo Mg^{2+} atomy s nižším oxidačním stavem, případně přímo přítomností vakancí. Jílové minerály strukturního typu 1:1 bývají obvykle elektricky neutrální, typickým příkladem je kaolinit, případně jeho více hydratovaná forma halloysite. Elektricky neutrální je i mastek jakožto zástupce uspořádání 2:1. Elektrická neutralita je však u tohoto strukturního uspořádání spíše výjimka. Většina zástupců strukturního uspořádání 2:1 nese na vrstvách záporný náboj. Typickým příkladem je montmorillonit. Záporný náboj vrstev je kompenzován přítomností kationtů v mezivrstevném prostoru. Tyto kationty jsou ochotné podléhat iontové výměně, což je jedna z nejvyužívanějších předností těchto materiálů. Iontová výměna se uplatňuje při cílené modifikaci jílových minerálů pro zvýšení jejich kompatibility s polymerní maticí, při interkalaci funkčních molekul pro tvorbu kompozitních materiálů např. elektricky vodivých [25,26], i při použití jílových minerálů jako sorbentů pro čištění odpadních vod [27].

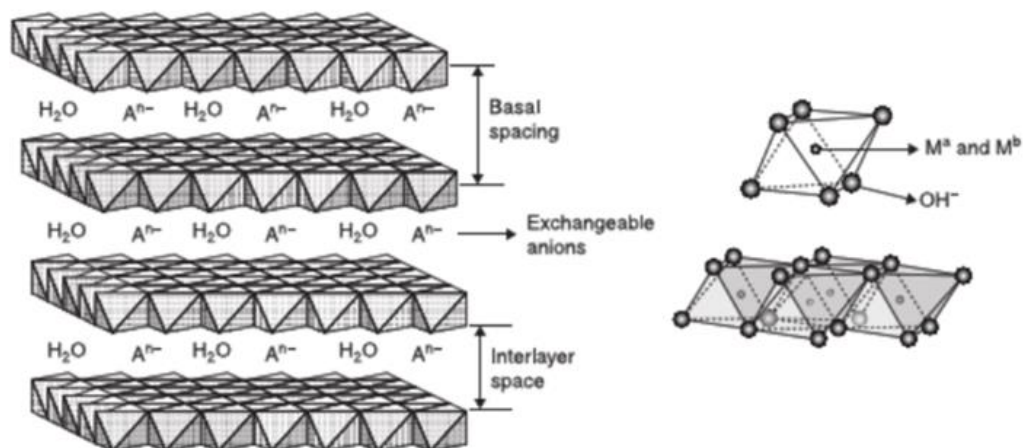
2.2.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy (Layered Double Hydroxides, LDH)

Podvojně vrstevnaté hydroxidy nebo také „hydrotalcitu-podobné sloučeniny“ jsou opět velkou a velmi různorodou skupinou vrstevnatých látek. Jejich pojmenování pochází od hydrotalcitu, což je první zástupce podvojných vrstevnatých hydroxidů nalezený v přírodě. Jedná se o hydratovaný minerál formálně odvozený od brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) v jehož struktuře jsou některé kationty Mg^{2+} nahrazeny kationty Al^{3+} . Podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou také často označovány jako aniontové jíly, protože mají mnoho společných rysů s jílovými minerály, ale na rozdíl od nich jsou vrstvy LDH nabitý kladně, tudíž pro zachování neutrality potřebují v mezivrstevném prostoru náboj kompenzující anionty. Podvojně vrstevnaté hydroxidy se vyskytují i v přírodě, jejich nalezišť ale není mnoho. Naštěstí je možné mnoho variant relativně jednoduše syntetizovat, takže výsledná cena v porovnání s těženými a přečišťovanými jílovými minerály nemusí být nijak závratně vysoká [28].

2.2.2.1 Obecná struktura a vlastnosti

Struktura vrstev LDH je tvořena oktaedrickými jednotkami $\text{M}(\text{OH})_6$, kde M představuje kovový kationt, viz obrázek 6. Kovové kationty se vyskytují v kombinaci dvoj a trojmocného kovu. Obvykle se jedná o prvky třetí a čtvrté periody: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} a Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} . Oktaedry si nezachovávají zcela pravidelný tvar, jsou spíše zploštělé tak, aby se maximalizovala laterální vzdálenost jednotlivých atomů kovů od sebe. Kladný náboj vrstev je dán poměrem přítomných kationtů kovů. Tento náboj je kompenzován anionty v mezivrstevném prostoru. V zásadě lze využít téměř neomezenou paletu aniontů od těch menších anorganických (Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-}), přes větší organické

anionty (laktát, dodecylsulfát), až po velké polymerní makromolekuly. Obvykle bývají tyto struktury také hydratované, takže v mezivrstevném prostoru lze nalézt i molekuly vody. [29,30]



Obrázek 6 - Schematické znázornění uspořádání vrstev LDH, upraveno z [29]

Pravděpodobně i díky tomu, že tyto materiály nejsou zkoumány a lidstvem využívány tak dlouho jako jíl, je jejich pojmenování a značení poměrně přímočaré. Nejvyužívanější se stala zkratka LDH z anglického termínu „layered double hydroxides“. Nicméně ten je sám o sobě stejně málo informativní, jako obecné pojmenování jíl. U podvojných vrstevnatých hydroxidů je však zavedeno zkrácené značení chemického složení, které umožňuje snadno a krátce předat informaci, o jaký typ LDH se jedná, aniž by bylo nutné psát rozsáhlý chemický vzorec. Nejkratším označením je zápis v hranatých závorkách: $[M^{2+}-M^{3+}-X^-]$, kde jako první je uveden dvojmocný kov, jako druhý trojmocný kov a nakonec náboj neutralizující aniont. Konkrétně například $[Zn-Al-CO_3]$, tedy podvojný vrstevnatý hydroxid obsahující ve vrstvě zinek a hliník a jako aniont uhličitán.

Vlastnosti, pro které jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy intenzivně zkoumány, jsou především:

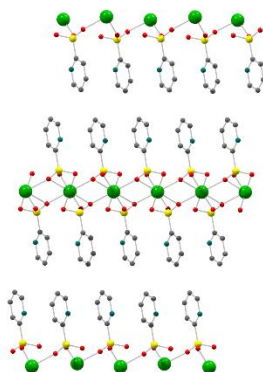
- jejich vysoká aniontově výměnná kapacita, kterou je možné nastavit dle záměru během syntézy pomocí správně zvoleného poměru výchozích kovů;
- pravidelnost v uspořádání vrstev, což přináší i rovnoměrnou distribuci náboje;
- chemická různorodost;
- a pro některé aplikace (např. cílené dodávání léčiv) je výhodná i jejich rozpustnost v kyselém prostředí [23,31].

2.2.3 Vrstevnaté organofosfonáty kovů

Hybridní organicko-anorganické materiály jsou v současné době velmi populární, protože spojují výhody dobře definované anorganické struktury s téměř neomezenými možnostmi chemické modifikace organické části. Vrstevnaté organofosfonáty kovů jsou typickým příkladem.

2.2.3.1 Struktura a vlastnosti

Obecně jsou organofosfonáty definovány jako soli kyseliny fosfonové s obecným vzorcem $M[RPO_3]^{2-}$ kde R je nejčastěji alkyl nebo aryl. Vrstevnaté struktury byly připraveny od kovů čtyřmocných (Zr^{4+}) [32,33] i dvojmocných (Ca [34,35], Sr [36], Ba [37],[38]) Molární poměr mezi kovem a fosfonovým ligandem je obvykle 1:1 u kovů dvojmocných a 1:2 u kovů čtyřmocných. Přesné strukturní uspořádání je charakteristické pro každý konkrétní materiál, obecně ale platí, že ve středu vrstvy jsou atomy kovu, které jsou z obou stran obklopeny fosfonáty. Organický ligand pak směřuje do mezivrstvého prostoru. Jako příklad je na obrázku 7 uveden model struktury fenylfosfonátu vápenatého.



Obrázek 7 - Modelová struktura fenylfosfonátu vápenatého - zelenou barvou je označen vápník, žlutou fosfor, červenou kyslík a černou uhlík.

Chemické a fyzikální vlastnosti vrstevnatého fosfonátu jsou určeny jak přítomným kovem, tak organickým substituentem. Například pro vrstevnaté fenylfosfonáty kovů alkalických zemin roste rozpustnost ve vodě v řadě $Ca < Sr < Ba$. Druh organického substituentu určuje, jak bude vrstevnatý materiál interagovat s okolím a jaké přidané vlastnosti struktura získá, např. sulfofenylfosfonáty zirkoničité jsou intenzivně zkoumány pro uplatnění jako protonový vodič [39]. Některé materiály je možné syntetizovat i v kombinované formě, kdy jsou ve struktuře zakomponovány různé organické substituenty. Právě různorodost těchto materiálů přináší jejich obrovský potenciál pro uplatnění v mnoha odvětvích lidské činnosti, ale pro svoji zatím vyšší cenu, která je dána především cenou vstupních surovin, nikoliv složitostí samotné přípravy, nejsou zkoumány tak intenzivně jako jílové minerály nebo podvojně vrstevnaté hydroxidy.

2.3 Polymerní nanokompozity

Kompozitní materiál je dle definice IUPAC [40]: „vícesložkový materiál obsahující více různých (neplynných) domén, ve kterých je alespoň jeden typ fázové domény spojitou fází.“ Ačkoliv to v definici není přímo uvedeno, předpokládá se, že je uplatněn synergický efekt, a kompozitní materiál vykazuje vylepšené užité vlastnosti, kterých by jednotlivé složky samostatně nedosáhly. V případě polymerních

kompozitů je onou spojitou fází obvykle polymerní matrice, a vylepšení vlastností přináší pevné částice plniva. Klasické, nebo také konvenční, kompozity obsahují plniva ve formě mikročástic nebo vláken. Obvyklým účelem plniva je zvýšit houževnatost a pevnost polymerní matrice, ale zachovat její nízkou hmotnost ve srovnání s odolnějšími materiály jako je například ocel. Bez kompozitních materiálů by se dnes neobešel letecký ani automobilový průmysl.

Nanokompozity [41] jsou kompozity s plnivem s rozměry v řádu nanometrů. Dle typu nanomateriálu můžeme rozlišit 0D nanokompozity obsahující izolované nanočástice, 1D nanokompozity obsahující nanovlákna nebo nanotrubky a 2D nanokompozity obsahující deskovité částice s tloušťkou několik nanometrů. Vlastnosti výsledného nanokompozitu závisí nejen na typu a tvaru použitého nanoplنiva, ale také na jeho koncentraci, kvalitě dispergace, a především na jeho interakci s polymerní matricí. Nanočástice se vyznačují výrazně větším specifickým povrchem ve srovnání s klasickými mikrostrukturami, což zvyšuje možnosti kontaktu povrchu plniva s makromolekulami polymerního systému. Pro ovlivnění vlastností polymerní matrice tedy v případě nanoplنiv stačí mnohem nižší procenta plnění, za předpokladu kvalitní a homogenní distribuce nanočástic v rámci celého objemu polymerní matrice. Dosáhnout tohoto ideálního stavu je však velmi obtížné, protože právě nanočástice mají velkou tendenci aglomerovat a vytvářet shluky.

V případě využití vrstevnatých plniv lze rozlišit tři typy kompozitu, které jsou schematicky znázorněny na obrázku 8:

- Interkalovaný kompozit, kdy polymerní makromolekuly interkalují do mezivrstevných prostor hostitele, ale nedochází ke kompletnímu narušení uspořádanosti vrstev,
- Nanokompozit, kdy polymerní molekuly obalují vrstevnaté částice jako celek a nedochází k jejich pronikání do vnitřních prostor. V případě, že částice dosahují i výšky více než 100 nm, jedná se o mikrokompozit.
- Exfoliovaný nanokompozit, kdy polymerní molekuly obalují jednotlivé samostatné vrstvy a není zachována uspořádaná vrstevnatá struktura



Obrázek 8 - Typy nanokompozitů, které mohou vzniknout kombinací (a) vrstevnatého plniva a (b) polymerních makromolekul: Interkalovaný kompozit (B), nano/mikro kompozit (C), exfoliovaný nanokompozit (D)

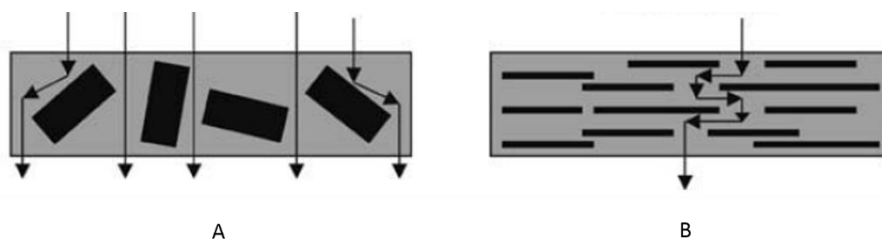
Vrstevnaté materiály zmíněné v předchozí kapitole jsou dobrými prekurzory pro přípravu nanokompozitů [42]. Jejich výhodou je nejen vrstevnatá struktura umožňující interkalaci a exfoliaci, ale především jejich chemická povaha. Jak již bylo zmíněno dříve, pro kvalitní dispergaci plniva do polymerní matrice hrají zásadní roli interakce a kompatibilita polymerních molekul s povrchem plniva. Jílové minerály i vrstevnaté podvojně hydroxidy je možné chemicky modifikovat pro zesílení interakcí s polymerními molekulami. Použitelná je jednak funkcionalizace přímo jednotlivých lamel (pomocí tzv. graftingu [43,44]), ale i interkalace organických molekul či přímo monomerů do mezivrstevných prostor. Vrstevnaté fosfonáty jsou samy o sobě svým hybridním charakterem polymerům blízké, kompatibilitu je možné ovlivnit již při syntéze vhodnou volbou organického substituentu. Stejně jako jílové minerály či LDH mohou fosfonáty vystupovat jako hostitelé v interkalační chemii [35,45,46].

Kompozity na bázi vrstevnatých plniv jsou zkoumány v široké řadě aplikací. Zatím nejvíce pozornosti bylo věnováno jílovým minerálům pro jejich snadnou dostupnost. Vychází mnoho přehledných článků i knih, kde jsou shrnuty současné poznatky a studie a nastíněny další možné hi-tech aplikace [28,42,47–52]. Obdobně jsou na tom podvojně vrstevnaté hydroxidy, které jsou zkoumány neméně intenzivně, pouze mají kratší historii [53,54]. Nejméně prozkoumané je využití hybridních organicko-anorganických vrstevnatých fosforečnanů a fosfonátů, což je způsobeno jejich poměrně vysokou cenou a relativně nižší chemickou stabilitou vůči kyselému prostředí. Hybridní organicko-anorganický charakter je však velmi lákavý a studie těchto typů materiálů se také začínají objevovat více [55–57].

Zakomponováním vrstevnatého plniva do polymerní matrice je možné cílit na různé vlastnosti polymeru. Kromě mechanických vlastností, kdy při zakomponování anorganických částic očekáváme zvýšení výdrže materiálu při namáhání, mají vrstevnatá plniva i speciální aplikace.

První z aplikací, na kterou se vrstevnatá plniva obzvláště hodí, je zvýšení bariérových vlastností polymeru [58–60]. Může se jednat o bariéru vůči prostupu plynných látek nebo i kapalin. Mechanismus účinku je připisován prodloužení cesty, kterou musí molekuly urazit, než projdou polymerní maticí. V případě, že jsou vrstevnaté částice kvalitně dispergovány a přednostně orientovány kolmo na směr prostupu molekul plynu/kapaliny, dochází ke zpomalení difuze molekul skrz matici, viz obrázek 9. Problematická naopak může být přítomnost plniva, pokud nedojde k jeho kvalitní dispergaci a požadovanému uspořádání naplocho a vzniklé aglomeráty naopak průchod molekul usnadní. Druhou oblastí, kde lamelární plniva přináší vyšší přidanou hodnotu než částicové systémy, je snížení hořlavosti polymerů [61–67]. Mechanismů, které se zde mohou uplatnit, je celá řada a jsou předmětem výzkumu. Jílové minerály a podvojně vrstevnaté hydroxidy snižují hořlavost polymerů již v mnohem nižším procentu plnění, než konvenčně využívaná anorganická plniva (např. hydroxid hořečnatý se do kabelových izolací přidává v množství až 60 hm.%). Mechanismy, které se při zpomalování hoření uplatňují, souvisí s již popsaným bariérovým efektem, kdy částice snižují rychlost přístupu kyslíku

a zároveň zpomalí odchod spalin ven z materiálu, což napomáhá omezení rychlosti hoření. Dále se jedná většinou o materiály obsahující ve své krystalové struktuře molekuly vody, které se během hoření uvolňují, čímž dochází k odebrání tepla hořícímu polymeru a snížení jeho teploty. Přítomnost vrstevnatých jílových minerálů nebo podvojných vrstevnatých hydroxidů také podporuje tvorbu popela na povrchu, který opět slouží jako bariéra proti vzdušnému kyslíku, a navíc sám o sobě již nehoří.



Obrázek 9 - Schematické znázornění bariérového efektu u kompozitu s běžným (A) a vrstevnatým (B) plnivem

Zmiňované vrstevnaté materiály díky své schopnosti stát se hostitelskou strukturou pro různé typy molekul mohou ovlivňovat vlastnosti kompozitu nejen přímo na základě svých vlastností, ale mohou sloužit i jako nosiče pro jiné aktivní substance, které by bylo obtížné zakomponovat do polymerní matrice přímo. Případně jsou hostitelé schopní tyto aktivní molekuly částečně ochránit před vymýváním z polymerní matrice a prodloužit tak jejich efekt. Příkladem mohou být postupně uvolňované inhibitory koroze nebo signální detekční molekuly pro detekci koroze v chytrých nátěrových hmotách [68,69].

2.4 Základní charakterizační techniky

2.4.1 Prášková rentgenová difrakce (XRD)

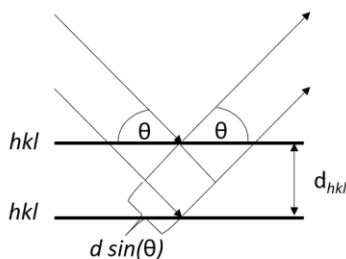
Prášková rentgenová difrakce patří mezi nejvýznamnější nedestruktivní analytické metody pro analýzu tuhých látek [70,71]. Metoda využívá rozptylu rentgenového záření na atomech krystalického vzorku a jeho interference pro identifikaci a charakterizaci dané látky. Pomocí rentgenové difrakční analýzy je možné identifikovat daný vzorek a určit jeho krystalografické uspořádání i fázové složení.

2.4.1.1 Teoretický základ

Základním principem je analýza paprsků rentgenového záření difraktovaných ve vzorku. Dopadající rentgenové záření rozkmitá elektronové obaly jednotlivých atomů, a ty se stanou zdrojem sekundárního záření o stejné vlnové délce, jako je budící záření. Vlny vysílané jednotlivými atomy interferují a podle toho, jak jsou fázově posunuty, dochází ke konstruktivní nebo destruktivní interferenci. V praxi lze na difrakci (dle W. L. Bragga) pohlížet jako na odraz paprsků rentgenového záření na rovinách krystalové mřížky. Ke konstruktivní interferenci pak dochází, pokud je splněna Braggova podmínka, tedy že dráhový rozdíl paprsků je roven celistvému násobku vlnové délky záření λ :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

kde d_{hkl} je mezivinná vzdálenost a θ_{hkl} je difrakční úhel. Jinak řečeno z Braggovy podmínky plyne, při jakých úhlech dopadu rentgenového záření na osnovu rovin hkl může při dané vlnové délce dojít k difrakci. Také z ní plyne, že je možné zkoumat pouze difrakce od rovin, jejichž mezivinná vzdálenost d_{hkl} je větší než polovina vlnové délky. Geometrická konstrukce odvození Braggovy rovnice je na obrázku 10. Za zmínku stojí, že na rozdíl od optiky, kde se úhly dopadu a lomu vztahují k normále roviny rozhraní, určuje Braggův úhel odklon paprsků od rovin hkl .



Obrázek 10 - Schematické znázornění odvození Braggovy rovnice

Při studiu polykrystalických vzorků jsou v ideálním případě zastoupeny všechny možné orientace mřížkových rovin se stejnou četností. Jejich vyhodnocení pak záleží na uspořádání experimentu. Při měření jsou sbírána data o intenzitě difraktovaného záření pro každý měřený úhel a na základě polohy, intenzity a pološířky získaných píků je možná charakterizace dané látky.

2.4.1.2 *Instrumentace*

Každý rentgenový difraktometr má tři základní části: zdroj rentgenového záření, zařízení pro difrakci záření na vzorku a detektor pro registraci difraktovaného záření. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka. Rentgenové záření je generováno dopadem elektronů, urychlených vysokým napětím, na anodu. Energie, která není spotřebována na vznik rentgenového záření (což je většina), je přeměněna na teplo, proto je nutné anodu intenzivně chladit. Práškové difraktometry v současnosti nejčastěji využívají goniometry s auto fokusační Bragg-Brentanovou geometrií. Rovinný vzorek je umístěn ve středu goniometru, po jehož obvodu se natáčí rentgenka a detektor difraktovaného záření a díky tomu je možné proměřit postupně celý úhlový obor. Detektory rentgenového záření prošly velkým vývojem od klasického statického filmu s citlivým povrchem přes plynové ionizační detektory (např. Geiger Müllerův), až po moderní polovodičové detektory, které dokáží zaznamenat obrovské množství dat v jediném okamžiku.

2.4.1.3 *Požadavky na vzorek a jeho příprava*

Pro polykrystalickou metodu nejsou na vzorek kladeny v podstatě žádné speciální požadavky, pouze jeho dostatečná stabilita vůči rentgenovému záření. U práškových vzorků stačí obvykle malé množství vzorku v řádech desítek miligramů, ve speciálních případech je možné měřit i menší množství, pokud je k tomu uzpůsobena komora vzorku s příslušným držákem.

U běžných měření práškových vzorků tedy stačí před měřením vzorek nasypat a opatrně upěchovat do držáku. Je třeba dbát na to, aby nasypání a upěchování nenarušilo náhodnost uspořádání krystalů a aby vlivem přednostní orientace nedošlo ke zvýraznění některých reflexí na úkor jiných, což by samozřejmě vedlo ke zkreslení získané informace. U vzorků, které nejsou na vzduchu stabilní, je vhodné vzorek zakrýt speciální fólií. Měření je možné uskutečnit i u vzorků pevných a celistvých, podmínkou pouze je, že mají dostatečně rovný povrch a vejdou se do držáku vzorku.

2.4.1.4 *Využití práškové rentgenové difrakce v rámci dizertační práce*

Hlavním využitím práškové rentgenové difrakce v předkládané práci je identifikace připravovaných vrstevnatých materiálů. Jedná se o přesnou a poměrně rychlou metodu pro stanovení, zda syntéza proběhla úspěšně a produktem je skutečně vrstevnatá struktura. Základním parametrem, který měření poskytuje, je hodnota vzdálenosti vrstev (basal spacing). Dalším důležitým údajem je kvalita vzorku ve smyslu fázové čistoty, tedy, že vzorek obsahuje požadovanou látku, a nejedná se o směs několika (byť i vrstevnatých) fází. V neposlední řadě je metoda využitelná pro hodnocení změny vzdálenosti vrstev při modifikaci vrstevnatých látek pomocí interkalace nebo graftingu. Měřitelné jsou i polymerní fólie se zakomponovaným plnivem, kde můžeme ověřit, že během zapracování plniva do polymerní matrice nedošlo k narušení jeho struktury.

2.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o mikroskopickou techniku sloužící k zobrazování pevných vzorků, která využívá paprsku elektronů namísto paprsků viditelného světla. To umožňuje zobrazení a analýzu mnohem menších objektů než při použití klasického optického mikroskopu. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie můžeme získat informace o topografii vzorku a rozdílech v jeho lokálním chemickém složení [72].

2.4.2.1 Teoretický základ

Elektronová mikroskopie využívá vlnově korpuskulárního charakteru částic a pro zobrazování vzorku používá paprsek urychlených elektronů. Elektrony je možné urychlit vysokým napětím (v řádu kV) a dosáhnout vlnové délky i jen tisíce nanometru dle vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{1,23}{\sqrt{U}} [nm]$$

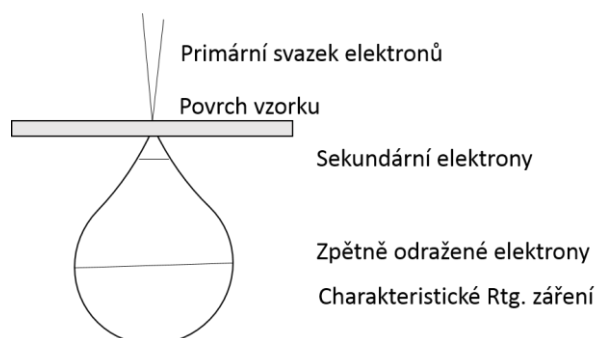
kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), m je hmotnost elektronu ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), e je náboj elektronu ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) a U je urychlovací napětí (V).

Díky možnosti nastavit vlnovou délku dopadajícího záření je elektronový mikroskop schopný dosáhnout podstatně vyšší rozlišovací schopnosti než mikroskop optický, protože obecně platí, že není možné dosáhnout vyššího rozlišení, než je polovina vlnové délky použitého záření. Při dostatečném urychlení elektronů je možné zobrazit i útvary velikosti nanometrů.

Interakce elektronového svazku se vzorkem vyvolá vznik celé řady signálů, interakční oblast má tvar hrušky, viz obrázek 11. Pro získání obrazu vzorku jsou nejdůležitější zpětně odražené elektrony a sekundární elektrony. Sekundární elektrony pochází z povrchových vrstev vzorku, zatímco zpětně odražené elektrony pochází z větší hloubky.

Pro tvorbu obrazu na základě jeho topografie jsou využívány sekundární elektrony. Účinnost jejich emise je funkcí úhlu dopadu primárního elektronového svazku. To znamená, že část povrchu vzorku, který je jinak natočený vůči dopadajícím elektronům bude generovat jinou hustotu sekundárních elektronů. Vyvýšeniny budou generovat více detekovatelných sekundárních elektronů než prohlubně a budou se ve výsledném obrazu zdát světlejší.

Nositelem informace o chemickém složení vzorku jsou zpětně odražené elektrony. Jedná se o elektrony primárního svazku, které byly ve vzorku elasticky rozptýleny. Jejich detekcí získáme chemický kontrast, protože atomy těžších prvků (vyšší atomové číslo Z) rozptylují více než atomy lehčích prvků. Místa s těžšími prvky se jeví světlejší než místa s lehčími prvky.



Obrázek 11 - Oblast vzorku, ve které dopadající elektronový paprsek způsobí vznik signálu

2.4.2.2 Instrumentace

Základními prvky elektronového mikroskopu jsou tubus a komora vzorků. V tubusu je umístěn zdroj elektronů a elektronová optika, tedy systém elektromagnetických čoček a clon. V komoře vzorků se nachází držák vzorku a vstupy pro detektory a analyzátory. Celá aparatura musí být vakuovaná, aby nedocházelo k nechtěným srážkám elektronů s molekulami vzduchu.

Zdroje elektronů je možné rozdělit na dva základní typy: termoemisní a autoemisní. U termoemisních zdrojů je katoda žhavena na vysokou teplotu a získaná tepelná energie je využita k překonání výstupní práce elektronů z materiálu. Klasickým příkladem je žhavené wolframové vlákno. U autoemisního typu je výstup elektronů z materiálu zajištěn snížením energetické bariéry, kterou musí elektrony pro opuštění materiálu překonat. To se děje za pomoci úpravy tvaru katody, kdy vyleptáním ostrého hrotu zvýšíme v koncovém místě hustotu náboje, a tím usnadníme překonání výstupní práce elektronů. Tyto zdroje fungují i při pokojové teplotě. Podmínkou je však umístění do vysokého vakua ($10^{-6} - 10^{-7}$ Pa [73]).

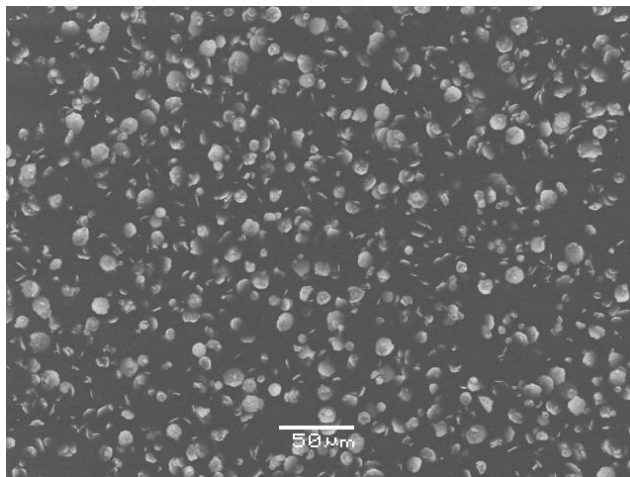
2.4.2.3 Požadavky na vzorek a jeho příprava

Pro elektronovou mikroskopii je důležité, aby byl vzorek elektricky vodivý a stabilní vůči působení elektronového svazku. V případě nevodivých vzorků jsou vzorky upevněny na vodivou uhlíkovou pásku a vodivost jejich povrchu je zvýšena napařením tenké vrstvy vodivého materiálu – nejčastěji uhlíku nebo zlata. V případě, že vzorek špatně odvádí náboj, dochází ke zkreslení obrazu, obtížím se zaostřením a k driftování obrazu.

2.4.2.4 Využití skenovací elektronové mikroskopie v rámci dizertační práce

V rámci dizertační práce je skenovací elektronová mikroskopie využívána pro studium morfologie připravovaných částic vrstevnatých materiálů. Především při přípravě podvojných vrstevnatých hydroxidů měl použitý aniont na výsledný tvar částic zásadní vliv. V režimu chemického kontrastu našla

metoda své uplatnění i pro hodnocení kvality dispergace plniv v polymerních systémech, kde bylo na vzorcích polymerních fólií možné zhodnotit, zda je plnivo rovnoměrně rozprostřeno v celém objemu vzorku, či vytvořilo shluky nerovnoměrně rozptýlené. Příklad takového kompozitu je uveden na obrázku 12.



Obrázek 12 – SEM snímek epoxidové fólie plněné LDH typu ZnAl-CO₃

2.4.3 Rentgenová mikroanalýza, elektronová mikrosonda

Rentgenová mikroanalýza, nebo také elektronová mikrosonda je analytická technika umožňující nedestruktivní chemickou analýzu vzorku na základě detekce charakteristického rentgenového záření vybuzeného dopadem vysokoenergetického svazku elektronů.

2.4.3.1 Teoretický základ

Základním principem metody je měření intenzity rentgenového záření, které je ze vzorku vybuzeáno dopadajícím elektronovým svazkem o vysoké energii. Fotony rentgenového záření vznikají, pokud má dopadající elektron dostatečnou energii pro vyražení elektronu z vnitřních slupek atomu. Takto vzniklá vakance je následně zaplněna elektronem z vyšších hladin a energetický rozdíl je vyzářen ve formě rentgenového záření, které má charakteristickou vlnovou délku (energii) pro daný prvek. Jak již z principu vyplývá, nelze detekovat H, He ani Li. Získaná spektra nesou informaci o typu atomu – poloha píku ve spektru a o množství atomu ve vzorku – plocha píku. Na stejném principu pracuje i metoda rentgenové fluorescence (XRF) s tím rozdílem, že u rentgenové fluorescence je rentgenové záření nejen detekováno, ale je využito i jako budící zdroj.

2.4.3.2 Instrumentace

V současné době bývá detektor rentgenového záření běžnou součástí skenovacích elektronových mikroskopů. To znamená, že pro vybuzení rentgenového záření se používá stejný zdroj elektronů, jako byl popsán výše. Detekce vybuzeného rentgenového záření může probíhat na analyzátorech dvou

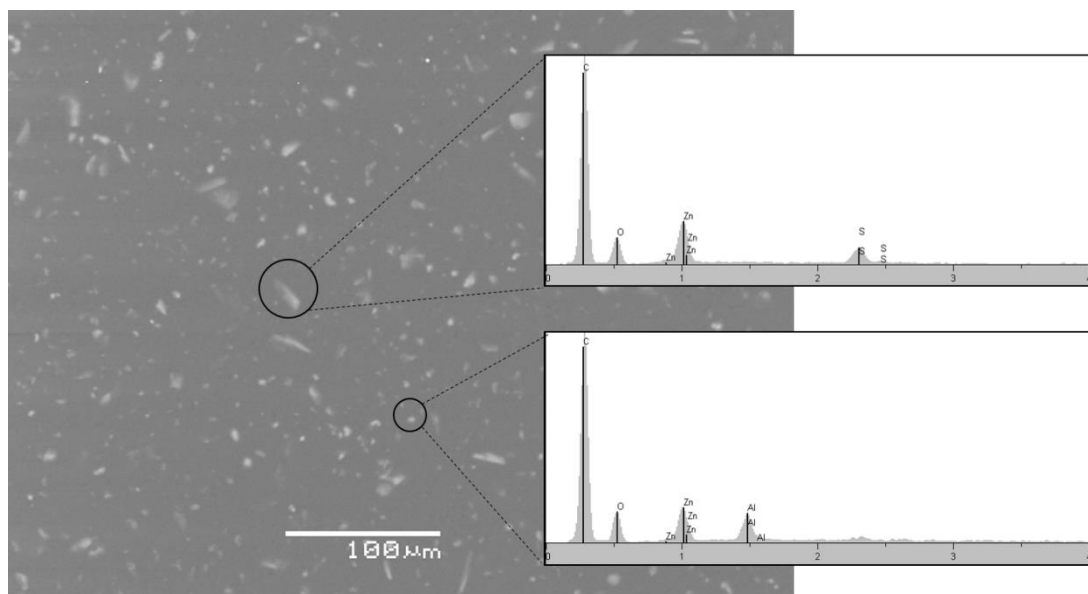
typů: vlnově disperzní analyzátor (WDA) nebo energiově disperzní analyzátor (EDA). Druhý zmiňovaný se do kombinovaných přístrojů se SEM zobrazením umísťuje častěji, i proto se pro tento druh analýzy vžilo i označení EDX (energiově disperzní rentgenová spektroskopie). Rozdíl mezi oběma druhy analyzátorů je ve způsobu zachycení informace. Vlnově disperzní analyzátor detekuje intenzitu záření pro každou vlnovou délku zvlášť, což umožňuje získat kvalitnější signál a vyšší citlivost a rozlišení, nevýhodou je časová náročnost analýzy. Detektor energiově disperzního typu snímá celé energetické spektrum najednou, což přináší výraznou časovou úsporu, bohužel na úkor citlivosti a přesnosti. Pro běžná měření je však i tato přesnost dostatečná.

2.4.3.3 Požadavky na vzorek a jeho příprava

Pro analýzu chemického složení vzorku pomocí elektronové mikrosondy nemusí vzorek vykazovat žádné speciální vlastnosti. Výhodou je, pokud se jedná o materiál elektricky vodivý, aby neodcházelo k lokálnímu hromadění náboje. I nevodivé vzorky je však možné měřit, pokud je jejich povrch pokryt tenkou vrstvou vodivého materiálu (nejčastěji uhlíkem, který nejméně ruší stanovení těžších prvků). V principu jde o stejné postupy, jako při přípravě vzorků pro SEM. Pokud máme přístroj vybavený energiově disperzním analyzátozem, nemusíme (kromě úpravy vodivosti) vzorek nijak speciálně připravovat.

2.4.3.4 Využití EDX v rámci dizertační práce

V rámci dizertační práce je metoda EDX využívána pro chemickou analýzu složení připravovaných vrstevnatých materiálů. Především při přípravě podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) a směsných hybridních fenylfosfonátů-fosforečnanů, kde slouží ke kontrole poměru základních prvků (Zn:Al v případě LDH a poměr Ca:P v případě fosfonátů). Další využití je pro identifikaci jednotlivých plniv ve vzorcích polymerních kompozitů, kde slouží k ověření, že se jedná o částice plniva, a nikoliv nějakých nečistot zavlečených do matrice během procesu přípravy, a zároveň ke kontrole, že během zpracování nedošlo k chemické degradaci plniva. Na obrázku 13 je uveden příklad analýzy plniva v epoxidové matrici, kde byla použita směs vrstevnaté zinečnaté soli dodecylsulfátu a LDH typu ZnAl-CO₃.



Obrázek 13 - Rozlišení různých typů plniva v polymerní matrici – snímek ze SEM a EDX spektra odpovídajících míst vzorku; zinečnatá sůl obsahuje ve spektru síru, ale nikoliv hliník, narozdíl od částic LDH ZnAl-CO_3 .

2.4.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil, obecně známá pod zkratkou AFM z anglického názvu Atomic Force Microscopy, je analytická metoda ze skupiny mikroskopií skenující sondou (SPM scanning probe microscopy). Obecným principem analýzy je tedy postupný pohyb sondy v blízkosti povrchu vzorku, kde v každém jednotlivém bodě dochází k vyhodnocení přítomných interakcí a následně k získání informace o měřeném vzorku. Typ získaných informací závisí na použité instrumentaci. Nejběžnějším výstupem měření pomocí AFM je mapa topografie vzorku, kde lze ve vertikálním směru získat rozlišení až v desetinách nanometru, čímž je tato metoda při studiu exfoliace vrstevnatých materiálů zcela nezastupitelná. Podrobněji budou princip a využití metody rozebrány v následujících odstavcích.

2.4.4.1 Teoretický základ

Mikroskopie atomárních sil je, jak už název napovídá, založena na detekci atomárních sil působících mezi hrotem sondy a povrchem vzorku. Toto silové působení způsobuje ohyb pružného raménka, zvaného cantilever, na jehož jednom konci je umístěn hrot. Ohyb raménka je monitorován a na základě získaných informací jsou vyhodnoceny vlastnosti vzorku v daném bodě. Působící síly jsou různé fyzikální podstaty. Hlavními jsou van der Waalsovy síly, které ve vzdálenostech do desetin nanometru působí přitažlivě, a Pauliho repulzivní síly, které se projevují v těsném kontaktu. Avšak mohou působit mnohé další síly v závislosti na povaze vzorku a prostředí, ve kterém měříme (adhezní, elektrostatické, magnetické, kapilární), které způsobují šum v měřeném signálu, ale ve speciálních případech jsou využitelné i pro další charakterizaci vzorků v odvozených technikách AFM.

Celkové silové působení v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku bývá nejčastěji modelováno pomocí odvození z Lennard-Jonesova potenciálu:

$$U(r) = \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

kde ε je konstanta a r_0 je konečná vzdálenost, při níž má potenciál nulovou hodnotu [74,75]. Graficky je výsledný průběh sil znázorněn na obrázku 14.



Obrázek 14: Grafické znázornění závislosti výsledných meziatomových sil na vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem, převzato a upraveno z [74].

2.4.4.2 Instrumentace

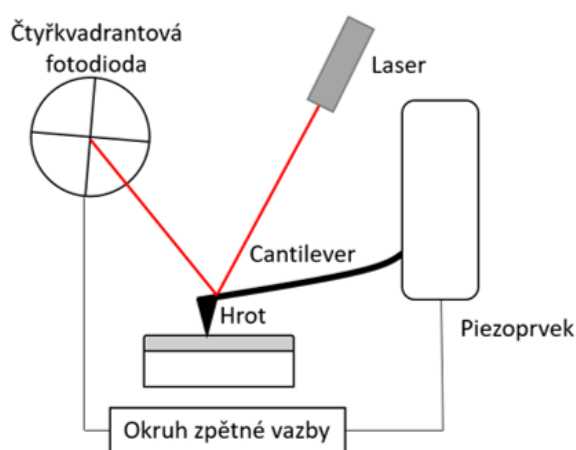
Základním prvkem každého mikroskopu atomárních sil je sonda, která se skládá z nosníku (cantilever), který je na jednom konci upevněn k piezoprvcu a na druhém konci je umístěn ostrý hrot, který zprostředkovává silovou interakci s povrchovými atomy vzorku. U základního měření AFM není zapotřebí, aby byly hrot a raménko vodivé, jsou však kladeny významné požadavky na mechanické vlastnosti nosníku.

Hroty pro AFM jsou mnoha typů a tvarů (jen firma Bruker nabízí desítky různých možností), v současné době jsou nejčastěji vyráběny z křemíku nebo nitridu křemíku. Pro získání nejlepších výsledků je dobré, pokud je hrot co nejvíce špičatý, aby docházelo k současné vzájemné interakci co nejmenšího počtu atomů (v ideálním teoretickém případě jen jeden atom ze špičky hrotu s jedním atomem z povrchu vzorku), současně je pro věrné zobrazování prohlubní dobré, pokud je hrot celkově štíhlý, což ale činí hrot více náchylným k mechanickému poškození. Pro běžná měření bývají hroty obvykle pyramidálního tvaru, které bývají robustnější, tedy „méně přesné“, ale zato odolnější.

Zprostředkovatelem informace o vzájemném silovém působení mezi hrotem a vzorkem je cantilever. Je to právě ohyb a výchylka nosníku, co umožňuje vyhodnotit jaké jsou vlastnosti v daném místě vzorku. K detekci průhybu nosníku je v současnosti nejčastěji využívána optická detekce laserovou diodou. Laserový paprsek svítí na konec raménka, odkud je odražen na světelný čtyřkvadrantový detektor. Při průhybu nosníku se mění pozice světelné skvrny na detektoru a je možné určit prohnutí

nosníku ve vertikálním směru i zkrut v horizontálním směru. Nosníky bývají obvykle ze stejných materiálů, jako hroty. Stejně jako existují různé typy a tvary hrotů, existuje mnoho variant nosníků. Nabízeny jsou jak jednoduché obdélníkové tvary s různou délkou, tak nosníky ve tvaru V nebo X. Důležitou vlastností nosníku je jeho tuhost (pružnost) a rezonanční frekvence (viz dále). Výběr vhodné sondy se řídí povahou zkoumaného vzorku (jiné sondy budou vhodné pro měkké biologické materiály a jiné naopak pro vzorky málo členité a tvrdé), vlastnostmi, které chceme u daného vzorku zkoumat, a také našimi finančními možnostmi.

Nedílnou součástí měřícího zařízení je piezoprvek, k němuž je upevněn cantilever, a který na základě vyhodnocení zpětné vazby zprostředkovává pohyb raménka ve vertikálním směru, aby došlo k vyrovnání prohnutí nosníku a k návratu do předem nastaveného rozmezí. Schématické znázornění uspořádání AFM je na obrázku 15.



Obrázek 15: Schématické znázornění uspořádání měření AFM s laserovou detekcí ohybu raménka

Důležitým funkčním prvkem mikroskopu je dále skener, který zajišťuje posuv raménka nad vzorkem (u některých modelů se posunuje vzorek) ve zvoleném rastrovacím schématu. Pro zajištění přesného posuvu jsou opět využity piezoprvky. Držák vzorku bývá řešen různě, dle výrobce. Výhodné je uchycení vzorku pomocí podtlaku, případně magneticky, kdy je skutečně zajištěno, že nedojde k nechtěnému posuvu vzorku. Zařízení AFM dále vyžaduje výpočetní techniku, která zajistí řízení měřícího procesu a interpretaci naměřených signálů.

2.4.4.3 Pracovní režimy AFM

Měření pomocí AFM může probíhat ve třech režimech: kontaktním, bezkontaktním a poklepovém (semi-kontaktní, také tapping mode).

V kontaktním režimu je hrot přiblížen ke vzorku natolik, že převládají odpudivé síly, které způsobují ohnutí nosníku (na obrázku 14 červeně znázorněná oblast). V rámci tohoto režimu rozlišujeme ještě

dvě modifikace. Prvním případem je kontaktní režim s konstantní výškou. Při měření v tomto režimu je pevně zafixovaná vzdálenost hrotu od vzorku a měří se ohnutí cantileveru. Výhodou je rychlost skenu, protože není potřeba vyhodnocovat zpětnou vazbu, nevýhodou je větší nebezpečí poškození hrotu o nerovnosti povrchu. Tento režim je tedy vhodný pouze pro ploché vzorky. Druhým případem je kontaktní režim s konstantní silou, tedy režim, při kterém je udržováno konstantní ohnutí nosníku pomocí zpětné vazby, která reaguje na změnu působící síly a tyto změny vyrovnává pohybem sondy ve vertikálním směru. Měření probíhá pomaleji, ale je „bezpečné“ měřit i členité vzorky.

Bezkontaktní režim je režim, při kterém se hrot pohybuje v takové vzdálenosti od vzorku, že na něj působí přitažlivé síly (na obrázku 14 znázorněno modrou barvou). Velikost těchto působících sil je až o čtyři řády menší než u dotykového režimu, tento režim je tedy vhodný pro měkké a pružné (např. biologické) vzorky, u kterých by při přímém kontaktu mohlo dojít k jejich poškození. Menší působící síla způsobuje také menší ohnutí nosníku, což ztěžuje detekci ohybu. V tomto měřicím režimu je cantilever rozkmitán do blízkosti své rezonanční frekvence a je vyhodnocována změna amplitudy nebo frekvence při přibližování či oddalování hrotu od vzorku. Úkolem zpětné vazby je zachovat vzdálenost od vzorku takovou, aby byla odchylka od rezonanční frekvence udržena v nastavených mezích.

Zbývajícím variantou je poklepový režim, který kombinuje přístupy obou předchozích režimů. Sonda se nachází ve větší blízkosti povrchu než v nekontaktním režimu, a raménko je rozkmitáno s takovou amplitudou, aby ve spodní dráze kmitu došlo ke kontaktu hrotu se vzorkem. Vyhodnocuje se opět změna frekvence. Výhodou je menší opotřebení hrotu než u kontaktního režimu, zároveň je možné rychleji snímat větší plochy členitých vzorků.

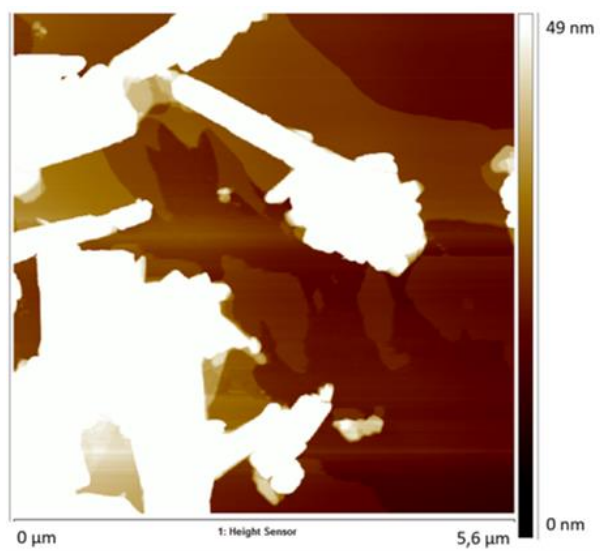
2.4.4.4 Požadavky na vzorek a jeho příprava

Obecně nejsou na vzorek pro provedení měření pomocí AFM kladeny žádné zvláštní požadavky. Vzhledem k tomu, že meziatomové síly působí vždy, není ani nutné, aby byl vzorek vodivý (jako je tomu u jiných metod zobrazujících nanometrové struktury). Jedná se však o metodu určenou pro detekci velmi jemných nerovností na relativně malé ploše, není tedy vhodné, aby byly výškové rozdíly povrchu příliš velké (několik μm), protože hrozí nebezpečí poškození sondy. Pomocí AFM lze dobře měřit (nano)drsnost povrchu, kontrolovat litografické vzorky, ale je možné měřit i jednotlivé nanočástice, či nanovlákná.

Zatímco litografické mřížky, či jiné samonosné objekty je možné přímo umístit do přístroje a měřit, vzorky částicové či vláknenné vyžadují podložní substrát. Jako podložní materiál se využívají substráty s atomárně hladkým povrchem, jako je slída, křemík nebo grafit. Osvědčeným způsobem přípravy je nanosení částic z disperze pomocí nakápnutí nebo spin-coatingu na podložní destičku a následné vysušení rozpouštědla.

2.4.4.5 Využití AFM pro studium exfoliace vrstevnatých materiálů

Při hodnocení úspěšnosti exfoliace je nejpodstatnější určit, jaká je tloušťka výchozích a výsledných částic. Tloušťku výchozích částic, která se pohybuje v řádech několika stovek nanometrů, je možné zobrazit a změřit i dobrým elektronovým mikroskopem, ale v případě částečně exfoliovaných částic, kdy tloušťka klesá na desítky nanometrů, již elektronová mikroskopie selhává a v případě plně exfoliovaných částic, kde tloušťka jedné lamely odpovídá 1 - 2 nanometrům, je AFM nejspolehlivější a v podstatě jedinou přímou metodou, jak tuto tloušťku určit. Na obrázku 16 je příklad typického snímku. Jsou zde zastoupeny shluky vyšších lamel náhodně seskupených na sobě (bílé oblasti), pravděpodobně vzniklé při odpařování rozpouštědla, ale také je možné v podkladu detekovat velmi dobře exfoliované částice s výškou pouhých několika nanometrů (světle hnědé útvary na tmavším podkladu).



Obrázek 16: Topografický profil exfoliovaného vzorku fenylfosfonátu vápenatého. Vzorek připravený na slídě spin-coatingem. Snímáno v semikontaktním módu, rozměr skenované oblasti 5,6 x 5,6 μm.

2.4.5 Dynamický rozptyl světla (DLS)

2.4.5.1 Teoretický základ

Metoda měření velikosti částic založená na detekci fluktuace intenzity monochromatického záření rozptýleného na částicích v kapalině. Menší částice jsou více ovlivňovány molekulami rozpouštědla, jejich Brownův pohyb je tedy rychlejší než pohyb částic větších. Vztah mezi rychlostí částic a jejich velikostí je popsán Stoke-Einsteinovou rovnicí:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi\eta d_h},$$

kde D je difuzní koeficient, k_B Boltzmanova konstanta, T termodynamická teplota, η viskozita kapaliny a d_h hydrodynamický průměr částice. S rozdílnou rychlostí menších a větších částic souvisí také rozdíl mezi fluktuací intenzity detekovaného záření, velmi zjednodušeně řečeno malá částice velmi rychle opustí dráhu laserového paprsku a intenzita odraženého záření rychle poklesne. Větší částice setrvá v dráze paprsku déle a pokles intenzity odraženého záření je pomalejší. Na základě těchto měření je možné pomocí matematických modelů odvodit vztah mezi intenzitou detekovaného záření a velikostí částic. Výstupem měření je hydrodynamický průměr částice, což je velikost odpovídající rychlosti, kterou by se v dané kapalině pohybovala hladká koule o stejném průměru. Čím odlišnější jsou parametry měřených částic, ať už jde o členitost povrchu, nebo odchylku od čisté sférického tvaru, tím méně je tato hodnota vypovídající o realitě. Nicméně výstupem měření je především distribuce zastoupení jednotlivých velikostních frakcí v systému, a zde by se chyba vzniklá odchýlením od teoretického modelu neměla příliš projevit.

2.4.5.2 *Instrumentace*

Základními prvky přístroje jsou zdroj monochromatického záření (laser), cela se vzorkem, detektor rozptýleného záření a analytický hardware pro zpracování signálu. V počátcích obsahovaly měřicí přístroje pouze jeden detektor obvykle v úhlu 90° od primárního paprsku, dnes jsou již detektory umísťovány i v jiných úhlech, což umožnilo získat výsledky i pro dříve neměřitelné koncentrace.

2.4.5.3 *Požadavky na vzorek*

Vzorky pro měření velikosti částic metodou DLS musí být ve formě suspenze/koloidního roztoku. Koncentrace částic v kapalině je vhodnější spíše nižší, aby částice neovlivňovaly jedna druhou, ale jejich pohyb byl skutečně zapříčiněn pouze Brownovým pohybem. Vzorky by měly být stabilní bez probíhající sedimentace. Rozsah detekce velikosti částic se pohybuje od 1 nm do několika mikrometrů, ale v případě velkého rozdílu mezi maximální a minimální velikostí částic je lepší vzorek na tyto frakce předem rozdělit např. odstředěním, protože by signál od velkých částic mohl překrýt signál částic malých.

2.4.5.4 *Využití DLS pro studium exfoliace*

Pro lamelární systémy našeho typu jsou naměřené hodnoty ve smyslu absolutních velikostí částic irelevantní. Nicméně pro získání představ o zastoupení velikostních frakcí ve vzorku, kvalitě dispergace částic, přítomnosti aglomerátů a relativním porovnání vzorků mezi sebou je dobře použitelná. Velkou výhodou je rychlost metody, její nedestruktivnost, možnost měřit v různých rozpouštědlech a také malé finanční náklady potřebné pro analýzu.

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Pro syntézu vrstevnatých materiálů byly využity reagenty v čistotě p. a. zakoupené od firmy Lachner a. s. případně od Sigma-Aldrich: chlorid vápenatý, kyselina fenyfosfonová, kyselina fosforitá, kyselina fosforečná, roztok amoniaku, butylamin, oktylamin, uhličitán draselný, uhličitán sodný, dále dusičnan hlinitý, zinečnatý, kobaltnatý, nikelnatý a hořečnatý, močovina, dodecylsulfát sodný, kyselina mléčná a kyselina 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonová.

Pro exfoliaci byla použita rozpouštědla v čistotě p. a. zakoupená od firmy Lachner a. s. nebo Penta s. r. o.: ethanol, isopropylalkohol, butanol, aceton, cyklohexanon, dimethylformamid, ethylacetát, toluen a chloroform. Dále byly využity aminoalkoholy v řadě aminoethanol až aminohexanol, hydroxid tetrabutylamonný a triethylamin.

Pro přípravu kompozitů byly použity komerčně dostupné epoxidy CHS-520, CHS-200 V (Spolchemie a. s.) vytvrzované polyetheraminy Jeffamine D230 a Jeffamine D2000 (Huntsman international LLC) a Telalitem 180 (Spolchemie a. s.). Dále byl využit dvoukomponentní polyuretan-akrylátový lak LV CC 220 s tvrdidlem LV BU 45N (obojí SYNPO, akciová společnost) a textilní polyuretan-akrylátový zátěr TP 55 (Inotex, s. r.o.). Při přípravě byly také využity pomocné prostředky: dispergační aditivum BYK 9076, odpěňovací aditivum BYK 066 a prostředek zlepšující rozliv BYK-3550 (BYK-CHEMIE GMBH).

3.2 Použité experimentální techniky

Prášková rentgenová difrakce (XRD)

Měření pomocí práškové rentgenové difrakce bylo provedeno na difraktometru D8-Advance (Bruker, AXE, Německo) s Bragg-Brentanovou geometrií (40 kV, 30 mA) θ - θ za použití $\text{CuK}\alpha$ záření. Difrakční úhly byly změřeny při laboratorní teplotě od 2 do 65° (2θ) s krokem 0,02° a časem snímání signálu 10 s pro jednotlivé kroky.

Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Měření mikroskopie atomárních sil bylo provedeno na přístroji Dimension Icon (Bruker) v poklepovém režimu s použitím hrotů ScanAssyst-AIR ($k = 0,4 \text{ N/m}$). Vzorky pro analýzu byly připraveny na atomárně hladké slíde pomocí metody spin-coating a usušeny 24 h při 60 °C.

Skenovací elektronová mikroskopie + Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (SEM + EDX)

Analýzy byly provedeny na zařízení JEOL JSM-55000 LV s urychlovacím napětím 20 kV, vybaveného EDX detektorem GRESHAM Sirius 10 (JEOL, USA Inc.).

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly pořízeny na zařízení JEOL NeoARM 200 vybaveného Schotkyho emitorem elektronů s napětím 200 kV. Několik kapek vzorku bylo nanášeno na pouhlikovanou měděnou mřížku.

Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrická měření probíhala na dvou zařízeních: TG analyzátoru sestaveném přímo v laboratoři za použití počítačem programovatelné pece a analytických vah Sartorius BP210 S a přístroji TGA Q500 (TA Instruments). Měření probíhala na vzduchu s rychlostí ohřevu 5 °C/min.

Optická mikroskopie (OM)

Vzorky byly snímány pomocí optického mikroskopu Olympus BX51 vybaveného digitálním záznamovým systémem DP70.

Dynamický rozptyl světla (DLS)

Velikost částic byla měřena metodou rozptylu světla na zařízení 90Plus/BI-MAS (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

UV-Vis spektroskopie (UV/Vis)

Optické vlastnosti vzorků byly měřeny pomocí UV-Vis spektrometru HP 8453 (Perkin Elmer).

Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA měření byla provedena pomocí hybridního rheometru Discovery DHR2 (TA instruments).

3.3 Syntéza vybraných vrstevnatých látek

3.3.1 Vrstevnaté organofosfonáty kovů

3.3.1.1 Fenylofosfonát vápenatý (CaPhP)

Příprava srážením z roztoku

Ve 150 ml kádince bylo v 50 ml teplé (40 °C) destilované vody rozpuštěno 1,976 g ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mol) fenylofosfonové kyseliny. K roztoku byl přikapán roztok amoniaku tak, aby pH bylo 8 - 9 (spotřeba několik ml). Měření pH probíhá orientačně pomocí pH papírku. Poté bylo za stálého míchání na magnetické míchačce přidáno 25 ml roztoku chloridu vápenatého (1,381 g / $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/ bezvodého CaCl_2).

Byly použity tři způsoby přidávání roztoku CaCl_2 :

- a) Celé množství najednou
- b) Přídavek po kapkách během deseti minut
- c) Nástřik injekční jehlou ve třech dávkách s odstupem 1 minuta

Příprava mechanochemicky

Jednotlivé reakční komponenty byly naváženy v požadovaném poměru (viz tabulka 1) do třecí misky. Ručním roztíráním po dobu 15 minut byla směs homogenizována. Poté byla ½ vzorku promyta destilovanou vodou a ethanolem a ponechána na vzduchu vysušit. Druhá polovina vzorku byla umístěna do horkovzdušné sušárny, kde byla ponechána při 120 °C 1 hodinu. Poté byla promyta a vysušena stejným způsobem jako první část.

Tabulka 1 - Navážky reakčních komponent při přípravě CaPhP mechanochemicky

Označení vzorku	Složka A	Složka B	Složka C	Molární poměr (A+B) : C
M1	$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	-	CaCl_2	1:1
M2	$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	-	CaCl_2	2:1
M3	$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	-	CaCO_3	1:1
M4	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	-	CaCl_2	1:1
M5	$\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	-	CaCl_2	1:1
M6	$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	K_2CO_3	CaCl_2	2:1
M7	$\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_3$	Na_2CO_3	CaCl_2	2:1

3.3.1.2 Fosfonát-fosforitan vápenatý

Při přípravě těchto vzorků byla část fenylofosfonové kyseliny nahrazena kyselinou fosforitou. Reakční množství kyselin bylo udržováno tak, aby celkový molární poměr fosforu k vápníku byl 1:1. Navážky jsou uvedeny v tabulce 2.

Kyseliny byly rozpuštěny v 10 ml destilované vody (v 50 ml kádince), pomocí roztoku amoniaku upraveno pH na 8-9 (pH papírek). Ke směsi kyselin byl rychle přilít CaCl_2 rozpuštěný v 10 ml destilované vody a téměř ihned se vytvořil zákal. Reakční směs byla míchána na magnetické míchačce 1 h, poté následovala filtrace na fritě a promytí destilovanou vodou do neutrální reakce. Produkt byl usušen v sušárně při 80 °C.

Tabulka 2 - Shrnutí přípravy vzorků fosfonát-fosforitanů vápenatých

	H ₂ PhP		H ₃ PO ₃		CaCl ₂	
Vzorek	Navážka [g]	[mmol]	Navážka [g]	[mmol]	Navážka [g]	[mmol]
CaPhP-HPO ₃ _3:1	0,237	1,5	0,041	0,5	0,221	2
CaPhP-HPO ₃ _2:1	0,211	1,3	0,054	0,7	0,221	2
CaPhP-HPO ₃ _1:1	0,158	1	0,082	1	0,221	2
CaPhP-HPO ₃ _1:3	0,079	0,5	0,123	1,5	0,221	2
Ca(HPO ₃)	0	0	0,164	2	0,221	2

3.3.1.3 Fosfonát-fosforečnan vápenatý

Při přípravě těchto vzorků byla část fenylfosfonové kyseliny nahrazena kyselinou fosforečnou. Reakční množství kyselin bylo udržováno tak, aby celkový molární poměr fosforu k vápníku byl 1:1. Navážky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Kyselina fenylfosfonová byla rozpuštěna v 10 ml destilované vody (v 50 ml kádince) a kyselina fosforečná byla přidávána do reakce jako jednomolární roztok. Pomocí báze (roztok amoniaku, butylamin nebo oktylamin) bylo upraveno pH na 8-9 (měřeno pomocí pH papírku). Při přidání oktylaminu do vodného roztoku však došlo k jeho vyvločkování a do reakční směsi bylo nutné přidat 15 ml ethanolu a zařadit 15 min míchání navíc, aby se vločky opět rozpustily. Teprve poté byl přidán roztok chloridu vápenatého. Reakční směs byla míchána na magnetické míchačce 1 h, poté následovala filtrace na fritě a promytí destilovanou vodou do neutrální reakce. Produkt byl usušen v sušárně při 80 °C. Příprava vzorku s poměrem kyselin 3:1 ve prospěch fenylfosfonové kyseliny s použitím amoniaku jakožto pH upravující bázi byla provedena jak při laboratorní teplotě, tak při zahřívání (50 °C) a chlazení (ledová lázeň) a byl sledován vliv reakční teploty na vlastnosti produktu.

Tabulka 3 - Přehled připravených vzorků fosfonát-fosforečnanů vápenatých

		H ₂ PhP		H ₃ PO ₄		CaCl ₂	
Vzorek	Báze	Navážka [g]	[mmol]	1 M roztok [ml]	[mmol]	Navážka[g]	[mmol]
CaPhP-HPO ₄ _3:1	amoniak	0,237	1,5	0,5	0,5	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _1:1	amoniak	0,158	1	1	1	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _1:3	amoniak	0,079	0,5	1,5	1,5	0,221	2
Ca(HPO ₄)	amoniak	0	0	2	2	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _3:1b	butylamin	0,237	1,5	0,5	0,5	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _1:1b	butylamin	0,158	1	1	1	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _3:1o	oktylamin	0,237	1,5	0,5	0,5	0,221	2
CaPhP-HPO ₄ _1:1o	oktylamin	0,158	1	1	1	0,221	2

3.3.1.4 4-sulfofenyl-fenylfosfonát zirkoničitý

Postup přípravy směsných 4-sulfofenylfosfonát-fenylfosfonátů zirkoničitých vychází z postupu publikovaného v literatuře [36]. Příslušné množství 4-sulfofenylfosfonové kyseliny (H₃SPhP), fenylfosfonové kyseliny (H₂PhP) a ZrOCl₂·8H₂O (viz tabulka 4) bylo předloženo do směsi 1M HF (50 ml) a 1M HCl (50 ml). Reakční směs byla zahřívána na 80 °C 12h. Získaná pevná látka byla třikrát promyta 1M HCl a odstředěna 3 minuty při rychlosti 6000 otáček za minutu. Přebytná HCl byla odpařena pomocí rotační vakuové odparky při 70 °C.

Tabulka 4 - Přehled připravených vzorků 4-sulfofenyl-fenylfosfonátů zirkoničitých

Vzorek	H ₃ SPhP		H ₂ PhP		ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	
	Navážka [g]	[mmol]	Navážka [g]	[mmol]	Navážka [g]	[mmol]
ZrSPhP1.8	4,78	20	0	0	3,22	10
ZrSPhP1.3	3,82	16	0,63	4	3,22	10
ZrSPhP0.7	2,39	10	1,58	10	3,22	10

3.3.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy

3.3.2.1 Dodecylsulfát jako náboj kompenzující aniont

Dusičnany příslušných kovů (viz tabulka 5) byly rozpuštěny ve 125 ml převařené destilované vody. Poté bylo přidáno 7,5 g močoviny a 11,89 g dodecylsulfátu sodného (DDS). Reakční směs byla vařena pod zpětným chladičem bez puštění chladicí vody 48 hodin, odfiltrována fritou č. 2, promyta čerstvě převařenou destilovanou vodou a usušena v sušárně při 80°C.

Tabulka 5 - Navážky příslušných reaktantů při přípravě LDH-DDS

Vzorek	$M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [g]	DDS [g]
ZnAl-DDS	12,49	7,74	11,89
CoAl-DDS	12,19	7,74	11,89
NiAl-DDS	12,20	7,74	11,89
MgAl-DDS	10,74	7,74	11,89

3.3.2.2 Laktát jako náboj kompenzující aniont

Dusičnany příslušných kovů (viz tabulka 6) byly rozpuštěny ve 125 ml převařené destilované vody. Poté bylo přidáno 7,5 g močoviny a 4,45 g 85% roztoku mléčné kyseliny zředěné 25 ml destilované vody a neutralizované 1,68 g NaOH rozpuštěného v 50 ml vody. Reakční směs byla vařena pod zpětným chladičem bez puštění chladicí vody 48 hodin, odfiltrována fritou č. 2, promyta čerstvě převařenou destilovanou vodou a usušena v sušárně při 80°C.

Tabulka 6 - Navážky příslušných reaktantů při přípravě LDH-DDS

Vzorek	$M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [g]	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [g]	Kyselina mléčná [g]
ZnAl-LAC	12,49	7,74	4,48
CoAl-LAC	12,19	7,74	4,48
NiAl-LAC	12,20	7,74	4,48
MgAl-LAC	10,74	7,74	4,48

3.3.2.3 Uhličitan jako náboj kompenzující aniont

Do 250ml sulfonační baňky bylo předloženo 12,75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 19,75 g močoviny a 182 g destilované vody. Baňka byla umístěna do olejové lázně a míchána do rozpuštění dusičnanu a

močoviny. Mezitím bylo v kádince rozpuštěno 19,63 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 13 g destilované vody. Roztok byl přilít k reakční směsi, která byla poté za stálého míchání přivedena k varu. Pod zpětným chladičem byla reakční směs vařena 24 h.

Výsledná mléčná suspenze byla přelita do kádinky a ponechána dekantovat. Supernatant byl odlit a práškový materiál byl ještě 2x promyt destilovanou vodou. Poté byl získaný materiál zfiltrován na fritě č. 2 a ponechán na vzduchu uschnout.

3.3.2.4 *Interkaláty kyseliny 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonové (PBISA)*

Interkalace do práškové formy ZnAl-CO_3

Ve směsi 300 ml destilované vody a 100 ml ethanolu bylo rozpuštěno 3,2 g PBISA. Poté bylo postupně po malých dávkách vmícháno 2,5 g práškového ZnAl-CO_3 . Baňka byla umístěna do olejové lázně a za stálého míchání byla směs přivedena k varu. Pod zpětným chladičem byla ponechána vařit 24 h. Získaný produkt byl odfiltrován, promyt destilovanou vodou a ethanol a ponechán usušit na vzduchu při laboratorní teplotě. Vzorek označen ZnAl-PBISA-1.

Přímá syntéza

Pro přímou syntézu byla směs 0,107 g ZnO , 0,181 g kyseliny 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonové, 0,254 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,392 g močoviny a 50 ml destilované vody zahřívána pod zpětným chladičem 24 h. Vysrážená tuhá fáze byla odfiltrována, promyta destilovanou vodou a ethanol a usušena na vzduchu. Vzorek označen ZnAl-PBISA-2.

Interkalace do exfoliované formy ZnAl-CO_3

Ve 100 ml destilované vody bylo rozpuštěno 1,25 g PBISA. Poté bylo přidáno 194 ml suspenze exfoliovaného ZnAl-CO_3 v isopropylalkoholu ($c = 5 \text{ g/l}$). Směs byla přivedena k varu a za stálého míchání vařena pod zpětným chladičem 2 x 8 h. Poté byl vzorek zakonzentrován oddestilováním $\frac{1}{2}$ objemu rozpouštědla. Vzorek označen ZnAl-PBISA-3.

3.4 Postupy exfoliace

3.4.1 Testování vhodných rozpouštědel

Pro testování rozpouštědel byla zvolena následující rozpouštědla: destilovaná voda, alkoholy (ethanol, isopropylalkohol, butanol), aceton, cyklohexanon, dimethylformamid, ethylacetát, toluen a chloroform.

Typický experiment probíhal následovně: 10 – 13 mg suchého práškového vzorku vrstevnatého materiálu bylo předloženo do 5 ml zvoleného rozpouštědla. Skleněná lahvička se vzorkem byla umístěna do ultrazvukové lázně chlazené ledem (s frekvencí 37 kHz a zapnutou funkcí „sweep“, která

by měla zajistit rovnoměrné působení ultrazvuku v celém objemu lázně) a podrobena působení ultrazvukových vln po dobu 1 hodiny. Poté byl vzorek ponechán stát 24 hodin. Vizuální hodnocení stability disperze a rychlosti usazování vzorku bylo provedeno na základě fotografií pořízených ihned po vytažení vzorku z ultrazvukové lázně, o 1 hodinu později a po 24 hodinách. Přítomnost malých neusazených částic byla vyhodnocena na základě pozorování Tyndallova jevu při prozáření vzorku zeleným laserem s vlnovou délkou 525 nm.

3.4.2 Exfoliace pomocí ultrazvukové lázně

Exfoliace probíhala v laboratorní ultrazvukové lázni s frekvencí 37 kHz a funkcí sweep, zajišťující rovnoměrné působení ultrazvuku v celém objemu lázně. Voda v lázni byla ochlazována ledem, aby nedošlo k jejímu výraznému ohřátí nad laboratorní teplotu. Vzorky pro exfoliaci byly připravovány v koncentraci $c = 1 \text{ g/l}$. Typicky bylo tedy naváženo 50 mg vzorku do 100ml kulaté baňky a doplněno 50 ml vybraného rozpouštědla. Kulatá baňka byla umístěna do ultrazvukové lázně a ponechána v ultrazvuku 1 h. Poté byl vzorek rozdělen na tři frakce odstředěním při 3000, 6000 a 9000 otáček po dobu 5 minut. Získané frakce byly využity pro analýzu pomocí DLS a AFM.

Pro sledování průběhu exfoliace bylo u vybraných vzorků v první hodině odebráno každých 6 minut několik kapek do plastové kyvety, kde byl vzorek naředěn pomocí IPA a proměřen pomocí DLS. Po první hodině byly odebrány další dva vzorky v čase 2 h a 3 h.

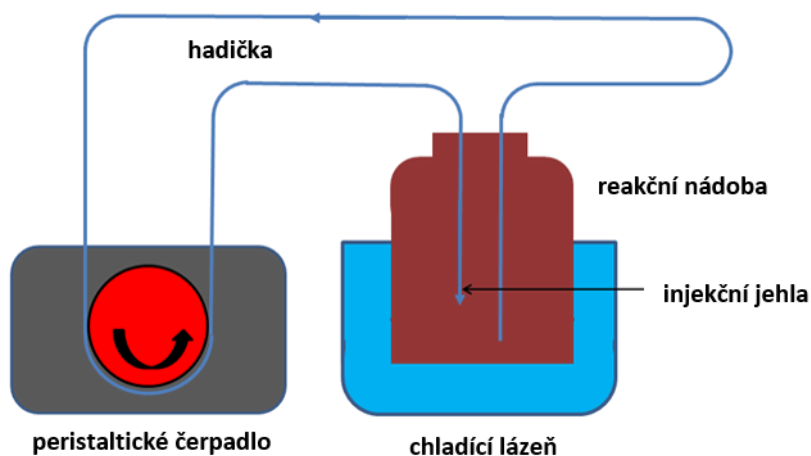
Pro zvýšení množství exfoliovaných lamel a snížení jejich fragmentace bylo dále testováno:

- a) Použití ultrazvuku za současného míchání vzorku: byly připraveny dvě stejné částicové disperze, které byly podrobeny působení ultrazvuku současně. Jedna z nich byla navíc míchána mechanickým míchadlem s otáčkami 130 rpm.
- b) Použití vzorku nesusušeného ve formě pasty: byly připraveny dva vzorky dle postupu výše. Množství pastového vzorku bylo určeno tak, aby odpovídalo požadované koncentraci 1 g/l . Oba vzorky byly podrobeny působení ultrazvuku současně a vyhodnoceny obvyklým způsobem.

3.4.3 Exfoliace přečerpáváním skrz jehlu

Experimentální aparatura byla složena ze skleněné lahve umístěné do chladicí lázně s ledem, peristaltického čerpadla a silikonové hadičky, na jejímž výtokovém konci byla připevněna injekční jehla viz obrázek 17. Disperze exfoliovaného materiálu byla připravena rozmícháním 80 mg fenylfosfonátu vápenatého v 80 ml isopropylalkoholu. Disperze byla poté proháněna skrz injekční jehlu pomocí peristaltického čerpadla (70 % výkonu, průměr hadičky ID6, průtok 350 ml/min.) celkem 8 hodin

s odběrem vzorků po první, čtvrté a osmé hodině. Během experimentu byla nádoba s disperzí zakryta alobalem, aby nedocházelo k významnému odpařování rozpouštědla.



Obrázek 17 - Schematické znázornění aparatury pro exfoliaci pomocí proudění kapaliny

Pro zvýšení efektivity exfoliace byl experiment také modifikován tak, že nádoba se vzorkem byla vložena do ultrazvukové lázně (chlazená ledem, nastavení stejné jako při výše popsáných experimentech.)

3.4.4 Exfoliace vysokootáčkovým homogenizérem

Pro přípravu exfoliovaných vzorků byl použit vysokootáčkový homogenizér IKA T10 Standard Ultra-turrax® vybavený dispergačním nástavcem S 10 D-7 G-KS-65 (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Germany).

Typický vzorek byl připraven ve vysoké 100 ml kádince navážením 50 mg práškového materiálu do 50 ml zvoleného rozpouštědla. Exfoliace probíhala při středních otáčkách (cca 13000 rpm) 3 - 5 minut. (Výjimkou byl vzorek CaPhP, kde byly použity také otáčky 25 000 rpm a čas exfoliace byl prodloužen až na 1h).

3.4.5 Exfoliace s přidavkem exfoliačního činidla

Do 50 ml zvoleného rozpouštědla (voda/isopropylalkohol) bylo naváženo 50 mg ZrSPhP a stechiometrické množství příslušného činidla (viz tabulka 7). Suspenze byla míchána 2 h na magnetické míchačce, a poté podrobena působení ultrazvuku nebo vysokootáčkového homogenizéru dle postupů popsáných výše. Vybrané vzorky byly před mechanickou exfoliací neutralizovány pomocí 1M HCl.

Tabulka 7 - Přehled vzorků exfoliovaných pomocí chemického působení

Vzorek	Exfoliační činidlo	Neutralizace	Mechanické působení
ZrSPhP0.7_A2_UZ	aminoethanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.3_A2_UZ	aminoethanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.8_A2_UZ	aminoethanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.3_A2_UT	aminoethanol	ne	ultraturrax
ZrSPhP1.3_A2_UTn	aminoethanol	ano	ultraturrax
ZrSPhP1.3_A3_UZ	aminopropanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.3_A4_UZ	aminobutanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.3_A5_UZ	aminopentanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.3_A6_UZ	aminohexanol	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.8_TOAB_UZ	hydroxid tetrabutylamonný	ne	ultrazvuk
ZrSPhP1.8_TOAB_UTn	hydroxid tetrabutylamonný	ano	ultraturrax
ZrSPhP1.8_TEA_UT	triethylamin	ne	ultraturrax
ZrSPhP1.8_TEA_UTn	triethylamin	ano	ultraturrax

3.5 Přípravy kompozitů

3.5.1 Kompozity s fosfonáty

3.5.1.1 Neexfoliované částice

Do skleněné kádinky bylo předloženo 90 g epoxidu CHS-520, který byl pomocí olejové lázně zahřát na 80 °C. V epoxidu bylo mechanickým míchadlem s dispergačním kotoučem rozmícháno 9 g dispergačního činidla BYK 9076 a následně za stálého míchání při 350 otáčkách za minutu po částech přidáno 10 g sušených částic CaPhP. Směs byla při dané teplotě míchána 1 h. Po zchladnutí byla směs zpracována na pastu třecím tříválcem při laboratorní teplotě, šířce štěrbin mezi válci 5 µm a rychlosti 200 rpm, počet cyklů 10. Stejným způsobem byly zapracovány i částice CaPhP ve formě pastovitého vzorku, který obsahoval 13 % sušiny v IPA, pouze čas míchání v olejové lázni byl prodloužen k odpaření přítomného isopropylalkoholu. Dispergace směsného fenylfosfonát fosforečnanu CaPhP-HPO₄_3:1 proběhla také výše popsaným způsobem.

Z připravené pasty bylo odpovídající množství ručně smícháno s čistým epoxidem tak, aby byla dosažena zamýšlená koncentrace plniva, odpěňovacím činidlem BYK 066 a aminickými tvrdidly Jeffamine 230 a Jeffamine 2000. Poté byly na polypropylenové podkladové desce nataženy volné filmy štěrbinovým aplikátorem s šířkou štěrbin 200 a 400 µm a v silikonových formičkách odlita tělíska pro mechanické testování. Vytvrzení vzorků proběhlo 1 den při laboratorní teplotě a následně 1 h při 40 °C, 3 h při 60 °C a 12 h při 80 °C. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulce 8, standard byl připraven analogicky s vynecháním plniva.

Tabulka 8 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu s neexfoliovaným CaPhP

Označení vzorku		CaPhP_0,5%	CaPhP_1%	CaPhP_3%	CaPhP_5%
Složka směsi	Epox CHS-520	9,31 g	8,62 g	5,86 g	3,1 g
	Pasta CaPhP (c = 10 hm.%)	0,69 g	1,38 g	4,14 g	6,9 g
	BYK-066	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	3,1 g	3,1 g	3,1 g	3,1 g
	Jeffamine D2000	0,78 g	0,78 g	0,78 g	0,78 g

3.5.1.2 Exfoliované částice

Do 25ml kádinky bylo předloženo 10 g epoxidu CHS-520 a za stálého míchání dispergačním kotoučem při otáčkách 350 rpm bylo přidáno odpovídající množství zásobní disperze částic CaPhP exfoliovaných pomocí ultraturraxu v isopropylalkoholu ($c = 5 \text{ g/l}$). Za stálého míchání a zahřívání nad bod varu isopropylalkoholu, byl odpařen přebytečný isopropylalkohol. Poté bylo do směsi přidáno 0,05 g BYK 066 a ještě 10 min mícháno. Směs byla ponechána odstát do dalšího dne a následně byla ručně tyčinkou přimíchána aminická tvrdidla a nataženy vzorky volných filmů šterbinovým aplikátorem s šířkou šterbiny 200 a 400 μm a odlita tělíska pro mechanické testování. Vytvrzení vzorků proběhlo 1 den při laboratorní teplotě a následně 1 h při 40 °C, 3 h při 60 °C a 12 h při 80 °C. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulce 9, standard byl připraven analogicky s vynecháním plniva.

Tabulka 9 - Přehled vzorků vysokosušivého epoxidu s exfoliovaným plnivem CaPhP

Označení vzorku		CaPhPexf_0,01%	CaPhPexf_0,05%	CaPhPexf_0,1%	CaPhPexf_0,5%
Složka směsi	Epox CHS-520	10 g	10 g	10 g	10 g
	Exfoliovaný CaPhP ($c = 5\text{g/l}$ v IPA)	0,28 ml	1,4 ml	2,8 ml	14 ml
	BYK-066	0,03 g	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	3,1 g	3,1 g	3,1 g	3,1 g
	Jeffamine D2000	0,78 g	0,78 g	0,78 g	0,78 g

3.5.1.3 Vzorky pro testy hořlavosti

3.5.1.3.1 Vzorky pro stanovení kyslíkového čísla

Dispergace plniv do epoxidové matrice CHS-520 proběhla výše popsaným způsobem. Poté byla odlita deska o tloušťce 2 mm. Vytvrzování desky probíhalo s prodlouženým časem v sušárně na 24 h při 80 °C. Z ní byla nařezána tělíska pro stanovení kyslíkového čísla. Přehled vzorků je v následující tabulce 10.

Tabulka 10 - Přehled vzorků pro určení kyslíkového čísla

Vzorek	Plnivo	% plnění
LOI-1	CaPhP neexfoliovaný	0,5
LOI-2	CaPhP exfoliovaný	0,5
LOI-3	CaPhP neexfoliovaný	5
Standard	Bez plniva	0

3.5.1.3.2 Vzorky na textilu

Do 30 g zátěru pro úpravu textilií TP55 bylo pomocí třecího tráválce zpracováno 3,37 g sušeného CaPhP (rychlost válců 200 rpm, šíře štěrbin 5 μm , laboratorní teplota). Výsledná pasta byla dále naředěna 15 g destilované vody a promíchána dispergačním kotoučem. Následně byla nanášena na polyesterovou textilií pomocí štěrbinového aplikátoru s šíří štěrbin 300 μm a vzorek byl ponechán uschnout při laboratorní teplotě. Standardní vzorek pouze se zátěrem TP 55 byl připraven stejným způsobem.

3.5.2 Kompozity s podvojnými vrstevnatými hydroxidy

Pro přípravu kompozitů byly využity syntetizované podvojně vrstevnaté hydroxidy typu ZnAl-DDS, ZnAl-LAC a ZnAl-CO₃.

3.5.2.1 Neexfoliované částice

3.5.2.1.1 Vysokosušivý systém CHS-520

Zpracování na třecím tráválci

Do 100 ml kádinky bylo předloženo 48 g epoxidu CHS-520 a za stálého míchání dispergačním kotoučem (350 ot./min) a ohřevu na 80 °C bylo po částech přimícháno 2 g příslušného mikročásticového plniva. Směs byla následně míchána za stejných podmínek 1 hodinu. Po zchlazení byla směs zpracována na pastu třecím tráválcem při laboratorní teplotě, šířce štěrbin mezi válci 5 μm a rychlosti 200 rpm, počet cyklů 10. Z připravené pasty ($c = 4 \text{ hm.}\%$) bylo odpovídající množství ručně smícháno s čistým epoxidem tak, aby byla dosažena zamýšlená koncentrace plniva. Dále bylo přidáno rozlivové činidlo BYK-3550 a přimíchána aminická tvrdidla Jeffamine D230 a Jeffamine D2000. Přehled připravených vzorků pro jednotlivá plniva je uveden v tabulkách 11-13. Poté byly na polypropylenové podkladové desce nataženy volné filmy štěrbinovým aplikátorem s šířkou štěrbin 200 a 400 μm a v silikonových formičkách odlita tělíska pro mechanické testování. Vytvrzení vzorků proběhlo 1 den při laboratorní teplotě a následně 1 h při 40 °C, 3 h při 60 °C a 12 h při 80 °C.

Tabulka 11 - Přehled vzorků připravených z vysokosušinného epoxidu s pastou ZnAl-DDS připravené s použitím třecího tříválce.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-DDS_0,5%(tv)	ZnAl-DDS_1%(tv)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	6,65 g	5,3 g
	Pasta ZnAl-DDS v epox CHS-520 (c = 4 hm.%)	-	1,35 g	2,7 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 12 - Přehled vzorků připravených z vysokosušinného epoxidu s pastou ZnAl-LAC připravené s použitím třecího tříválce.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-LAC_0,5%(tv)	ZnAl-LAC_1%(tv)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	6,65 g	5,3 g
	Pasta ZnAl-LAC v epox CHS-520 (c = 4 hm.%)	-	1,35 g	2,7 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 13 - Přehled vzorků připravených z vysokosušinného epoxidu s pastou ZnAl-CO₃ připravené s použitím třecího tříválce.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-CO ₃ _0,5%(tv)	ZnAl-CO ₃ _1%(tv)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	6,65 g	5,3 g
	Pasta ZnAl-CO ₃ v epox CHS-520 (c = 4 hm.%)	-	1,35 g	2,7 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Zpracování dispergačním kotoučem

V 25 ml kádince bylo do 8 g epoxidu CHS-520 po částech přimícháno požadované množství mikročásticového plniva a poté 0,04 g odpěňovacího činidla BYK-066. Za ohřevu na 80 °C byla směs míchána dispergačním kotoučem při 800 otáčkách za minutu 4 hodiny. Směs byla ponechána vychladnout a ustát do dalšího dne. Poté bylo přimícháno rozlivové činidlo BYK-3550 v množství 0,03 g a aminická tvrdidla Jeffamine D230 a Jeffamine D2000. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulkách 14 - 16. Poté byly na polypropylenové podkladové desce nataženy volné filmy šterbinovým aplikátorem s šířkou šterbiny 200 a 400 µm a v silikonových formičkách odlita tělíska pro mechanické testování. Vytvrzení vzorků proběhlo 1 den při laboratorní teplotě a následně 1 h při 40 °C, 3 h při 60 °C a 12 h při 80 °C.

Tabulka 14 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-DDS pomocí dispergačního kotouče.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-DDS_0,5%(dk)	ZnAl-DDS_1%(dk)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	ZnAl-DDS	-	0,055 g	0,11 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	BYK-066	0,04 g	0,04 g	0,04 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 15 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-LAC pomocí dispergačního kotouče.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-LAC_0,5%(dk)	ZnAl-LAC_1%(dk)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	ZnAl-LAC	-	0,055 g	0,11 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	BYK-066	0,04 g	0,04 g	0,04 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 16 - Přehled vzorků připravených z vysokosušivého epoxidu se ZnAl-CO₃ pomocí dispergačního kotouče.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-CO ₃ _0,5%(dk)	ZnAl-CO ₃ _1%(dk)
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	ZnAl-CO ₃	-	0,055 g	0,11 g
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	BYK-066	0,04 g	0,04 g	0,04 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

3.5.2.1.2 Vodou ředitelný systém CHS-200 V

V 25 ml kádince bylo k 6 g epoxidu CHS-200 V po částech přimícháno 0,246 g příslušného plniva. Poté byla směs míchána bez ohřevu rychlostí 350 otáček za minutu další 1,5 hodiny. Směs byla ponechána ustát do dalšího dne, poté bylo přimícháno 1,62 g tvrdidla Telalit 180 a nataženy volné filmy na polypropylenové podkladové desce šterbinovým aplikátorem s šířkou šterbiny 200 µm. Vytvrzení probíhalo 1 den při laboratorní teplotě, dále potom 2 h při 50 °C a 2 h při 80 °C. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulce 17.

Tabulka 17 – Přehled vzorků připravených z vodou ředitelného epoxidu s neexfoliovaným plnivem LDH, plnění 5 %.

Označení vzorku		Standard	E2_ZnAl-DDS_5%	E2_ZnAl-LAC_5%	E2_ZnAl-CO ₃ 5%
Složka směsi	Epox CHS-200 V	6 g	6 g	6 g	6 g
	Plnivo	-	ZnAl-DDS 0,246 g	ZnAl-LAC 0,246 g	ZnAl-CO ₃ 0,246 g
	Telalit 180	1,62 g	1,62 g	1,62 g	1,62 g

3.5.2.2 Exfoliované částice

3.5.2.2.1 Vysokosušínový systém CHS-520

Do 25 ml kádinky bylo předloženo 6 g epoxidu CHS-520, který byl vytemperován na 80 °C. Poté bylo za stálého míchání dispergačním kotoučem při otáčkách 350 rpm po částech přidáno odpovídající množství disperze exfoliovaných částic v isopropylalkoholu ($c = 5 \text{ g/l}$). Směs byla míchána do odpaření většiny přítomného isopropylalkoholu. Vzniklá pasta byla ponechána ustát do dalšího dne, kdy byla ručně tyčinkou přimíchána aminická tvrdidla a na polypropylenové podkladové desce nataženy volné filmy štěrbínovým aplikátorem s šířkou štěrbiny 200 a 400 μm a v silikonových formičkách odlita tělíska pro mechanické testování. Vytvrzení vzorků proběhlo 1 den při laboratorní teplotě a následně 1 h při 40 °C, 3 h při 60 °C a 12 h při 80 °C. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulkách 18 - 20.

Tabulka 18 - Přehled vzorků vysokosušínového epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-DDS.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-DDS _{exf} _0,5%	ZnAl-DDS _{exf} _1%
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	Disperze ZnAl-DDS _{exf} v IPA ($c = 5 \text{ g/l}$)	-	11 ml	22 ml
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 19 - Přehled vzorků vysokosušínového epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-LAC.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-LAC _{exf} _0,5%	ZnAl-LAC _{exf} _1%
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	Disperze ZnAl-LAC _{exf} v IPA ($c = 5 \text{ g/l}$)	-	11 ml	22 ml
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

Tabulka 20 – Přehled vzorků vysokosušinového epoxidu CHS-520 s exfoliovaným LDH ZnAl-CO₃.

Označení vzorku		Standard	ZnAl-CO ₃ exf_0,5%	ZnAl-CO ₃ exf_1%
Složka směsi	Epox CHS-520	8 g	8 g	8 g
	Disperze ZnAl-CO ₃ _exf v IPA (c = 5 g/l)	-	11 ml	22 ml
	BYK-3550	0,03 g	0,03 g	0,03 g
	Jeffamine D230	2,48 g	2,48 g	2,48 g
	Jeffamine D2000	0,62 g	0,62 g	0,62 g

3.5.2.2.2 Vodou ředitelný systém CHS-200 V

V 25 ml kádince bylo k 5 g epoxidu CHS-200 V po částech přimícháno 8,2 respektive 4,1 ml disperze exfoliovaných částic příslušného plniva. Množství bylo odměřeno injekční stříkačkou a přidáno nástřikem skrz jehlu. Poté byla směs míchána bez ohřevu rychlostí 350 otáček za minutu další 1,5 hodiny. Směs byla ponechána ustát do dalšího dne, poté bylo přimícháno 1,62 g tvrdidla Telalit 180 a nataženy volné filmy na polypropylenové podkladové desce šterbinovým aplikátorem s šířkou šterbiny 200 µm. Vytvrzení probíhalo 1 den při laboratorní teplotě, dále potom 2 h při 50 °C a 2 h při 80 °C. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulkách 21 - 23.

Tabulka 21 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-DDS.

Označení vzorku		Standard	E2_ZnAl-DDSexf_0,5%	E2_ZnAl-DDSexf_1%
Složka směsi	Epox CHS-200 V	5 g	5 g	5 g
	Exfoliovaný ZnAl-DDS v IPA (c = 5 g/l)	-	4,1 ml	8,2 ml
	Telalit 180	1,35 g	1,35 g	1,35 g

Tabulka 22 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-LAC.

Označení vzorku		Standard	E2_ZnAl-LACexf_0,5%	E2_ZnAl-LACexf_1%
Složka směsi	Epox CHS-200 V	5 g	5 g	5 g
	Exfoliovaný ZnAl-LAC v IPA (c = 5 g/l)	-	4,1 g	8,2 ml
	Telalit 180	1,35 g	1,35 g	1,35 g

Tabulka 23 - Přehled vzorků vodou ředitelného epoxidu s exfoliovaným ZnAl-CO₃.

Označení vzorku		Standard	E2_ZnAl-CO ₃ exf_0,5%	E2_ZnAl-CO ₃ exf_1%
Složka směsi	Epox CHS-200 V	5 g	5 g	5 g
	Exfoliovaný ZnAl-CO ₃ v IPA (c = 5 g/l)	-	4,1 g	8,2 ml
	Telalit 180	1,35 g	1,35 g	1,35 g

3.5.2.2.3 Polyuretan-akrylátový lak LV CC 220

Do 30 g polyuretan-akrylátového laku LV CC 220 bylo pomocí dispergačního kotouče rozmícháno příslušné množství mikročásticového plniva (viz tabulka 24). Směs byla míchána při 600 otáčkách 1 hodinu. Poté byla směs ponechána ustát do dalšího dne, kdy bylo ručně tyčinkou přimícháno 15 g tvrdidla LV BU 45 N a byly nataženy vzorky volných filmů krabicovým aplikátorem se štěrbínou 400 µm na polypropylenový substrát a dále na sklo a hydroizolační fólii krabicovým aplikátorem se štěrbínou 200 µm. Vzorky byly ponechány zaschnout při laboratorní teplotě 7 dní.

Tabulka 24 – Přehled vzorků s UV filtrem

Označení vzorku		LV_standard	LV_ZnAl-CO ₃	LV_ZnAl-PBISA	LV_PBISA
Složka směsi	LV CC 220	30 g	30 g	30 g	30 g
	ZnAl-CO ₃	-	0,23 g	-	-
	ZnAl-PBISA	-	-	0,41 g	-
	PBISA	-	-	-	0,18 g
	LV BU 45 N	15 g	15 g	15 g	15 g

4. Výsledky a diskuze

4.1 Příprava a charakterizace vrstevnatých materiálů

4.1.1 Vrstevnaté organofosfonáty kovů

4.1.1.1 *Fenylfosfonát vápenatý CaPhP*

Jedná se o vrstevnatý materiál, který byl vybrán jako základní startovní materiál z několika důvodů. Prvním z nich byla zkušenost, kterou s ním již mají na školícím pracovišti, druhým důvodem byl jeho hybridní charakter, kdy přítomnost fenylových skupin slibuje možnou interakci s organickými polymery a třetím důvodem byly relativně nízké náklady na jeho přípravu ve srovnání s obdobnými materiály.

Příprava srážením z roztoku

Vybraný způsob přípravy vychází z postupu publikovaného v literatuře [31]. Jedná se o srážecí reakci, kdy ve vodném roztoku reaguje kyselina fenylfosfonová s vápenatým kationtem v molárním poměru 1:1 za vzniku vrstevnatých krystalů. Pro získání požadovaného materiálu je nezbytné během reakce udržet zásadité pH ($\text{pH} > 8$), které je zajišťováno přidávkou roztoku amoniaku. Vzhledem k tomu, že postup popsáný v publikaci nebyl podroben zkoumání z hlediska vlivu průběhu reakce na morfologii vznikajících částic (důraz byl kladen na složení vznikajícího materiálu a chemickou čistotu), byly experimenty zaměřeny na tento faktor.

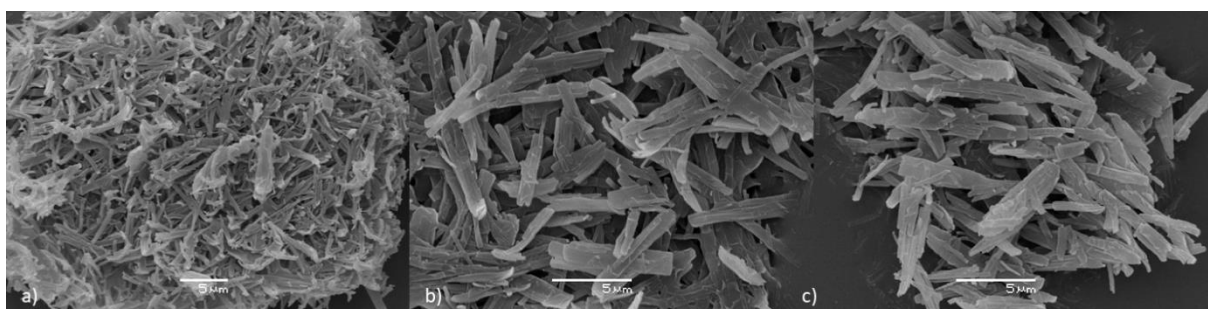
Porovnány byly tři formy přidávky vodného roztoku chloridu vápenatého do reakční směsi:

- a) Celé množství najednou
- b) Přídavek po kapkách během deseti minut
- c) Nástřik injekční jehlou ve třech dávkách po minutě

Při přidání roztoku chloridu vápenatého probíhá okamžitě srážecí reakce a vznik pevných částic. To vede k velmi rychlému zhoustnutí reakční směsi a problémům s udržení homogenního míchání v celém objemu. To se projevuje především v laboratorních podmínkách při použití magnetického míchadla. V případě přípravy větších objemů, kdy je magnetické míchadlo nahrazeno míchadlem hřídelovým je tento problém minimální, přesto je vhodné po přidávce roztoku chloridu vápenatého reakční směs ještě o 1/3 naředit destilovanou vodou. Při postupném přidávce roztoku CaCl_2 , ať už po kapkách nebo v několika menších dávkách, nedochází k tak výraznému nárůstu hustoty suspenze a reakční směs zůstává poměrně dobře míchatelná i za pomoci magnetického míchadla.

Rychlé smísení reakčních složek vede k získání lamelárních vrstevnatých struktur tyčinkovitého tvaru s šířkou několik stovek nanometrů a délkou v jednotkách mikrometrů. Tloušťka částic je ve stovkách nanometrů. Typické jsou pro částice poměrně pravoúhlé rohy a hladké rovné hrany. V případě přidávky

roztoku chloridu vápenatého po kapkách dochází ke vzniku vrstevnatých struktur, které nemají tak pravidelný tvar, zato vykazují menší výšku (jen v desítkách nanometrů). To by byl efekt velmi žádaný, protože pro použití v kompozitech by v některých případech bylo možné vynechat exfoliaci. Problém však je, že tyto destičky se nechovají jako jednotlivé útvary, ale tvoří srostlice a útvary připomínající ježky. Obdobně jsou na tom částice vzniklé při postupném přidávku chloridu vápenatého rychlým nástřikem injekční jehlou. Tento postup vede ke vzniku méně pravidelných částic s výškou jednotlivých destiček do 120 nm, což je více než při postupném dávkování po kapkách a méně než u částic vzniklých přidavkem celého objemu roztoku CaCl_2 naráz. Tyto částice však také tvoří shluky a srostlice a pro aplikaci do kompozitů nejsou příliš vhodné. Morfologie částic je zachycena na snímcích ze SEM (obrázek 18).



Obrázek 18 - Morfologie částic CaPhP dle způsobu přidání roztoku CaCl_2 a) celé množství najednou, b) přidavek po kapkách během deseti minut. c) Nástřik injekční jehlou ve třech dávkách po minutě

V průběhu řešení otázky exfoliace a následné aplikace materiálu do polymerních kompozitů vystala potřeba provést syntézu většího množství najednou, byla tedy připravena dávka vycházející z 15,8 g kyseliny fenylfosfonové (10 mmol). Ukázalo se, že ve větších objemech může docházet ke vzniku směsi, která obsahuje dvě vrstevnaté fáze: fenylfosfonát vápenatý se vzdáleností vrstev 15,05 Å a druhou fází, jejíž vzdálenost vrstev je 15,20 Å. Porovnáním hodnot s literaturou [31] bylo zjištěno, že se jedná o $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tedy o dříve popsany intermediát, ze kterého lze působením kyseliny získat hydrogenfenylfosfonát vápenatý a působením zásady v podobě NH_4OH požadovaný fenylfosfonát vápenatý. Důvodem vzniku intermediátu během reakce ve větších objemech je pravděpodobně rychlý lokální pokles pH v nukleačních centrech, problém s jeho vznikem byl odstraněn zvýšením výchozího pH reakce na pH = 10.

Příprava fenylfosfonátu vápenatého mechanochemicky

Mechanochemie je odvětví chemické syntézy, kde je zajištěna iniciace chemické transformace působením mechanických sil, jako jsou například tlakové síly, střižné síly nebo tření [76]. Výhodou tohoto způsobu je, že není zapotřebí reaktanty převádět do roztoku, ale lze je zpracovat přímo ve formě pevné látky. To znamená, že celý proces může být levnější a díky nepřítomnosti rozpouštědel

i příznivější k životnímu prostředí. Motivací pro námi provedené experimenty byla reakce ceričitých solí s fenylfosfonovou kyselinou [77], která proběhne z práškových prekurzorů pouze za pomoci tloučku a třecí misky. Zajímalo nás, zda tento postup bude fungovat i pro přípravu fenylfosfonátu vápenatého. Byla provedena série experimentů, ve kterých byly v třecí misce společně roztírány krystaly fenylfosfonové kyseliny a bezvodého chloridu vápenatého, případně s přidavkem dalších složek.

Vzhled vzorků a jejich chování během přípravy se pro materiály připravené přímo z kyseliny reakcí s chloridem vápenatým (M1, M2) nebo s uhličitanem vápenatým (M3) nelišilo. Rozdílné chování vykazoval vzorek připravovaný z amonné soli (M4), který se výrazně lepil na stěny třecí misky a při promývání ve vodě se velmi rychle usazoval. Vzorek získaný za přítomnosti uhličitanu draselného se vodou velmi špatně smáčel a vzorek připravovaný s uhličitanem sodným vytvořil při promývání klkovitou sraženinu.

Získané sloučeniny byly charakterizovány pomocí XRD, EDX a SEM. Ve všech případech se jedná o vrstevnaté krystalické pevné látky. Dle naměřených vzdáleností vrstev (viz tabulka 25) je ale zřejmé, že ani v jednom případě nebyl připraven požadovaný fenylfosfonát vápenatý, který má vzdálenost vrstev 15,05 Å a atomární poměr Ca:P 1:1.

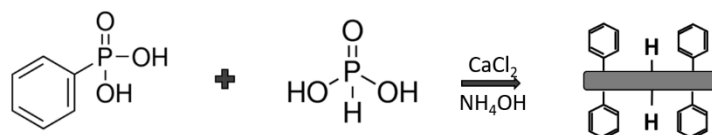
Tabulka 25 - Přehled vzorků připravených mechanochemicky

Číslo vzorku	Vzdálenost vrstev (Å)	Poměr Ca:P
M1	15,38	1:2
M2	15,38	1:2
M3	15,30	3:4
M4	15,39	1:2
M5	15,42	1:2
M6	15,24	3:4
M7	15,16	1:1

V případě M1, M2, M4 a M5 se s největší pravděpodobností jedná o vrstevnatý hydrogenfenylfosfonát vápenatý $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2$, jehož vzdálenost vrstev je 15,4 Å a poměr Ca:P 1:2 [34,78] v případech M3, M6 a M7 by se mohlo jednat o stabilní intermediát $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se vzdáleností vrstev 15,2 Å, z něhož lze působením další kyseliny připravit právě hydrogenfenylfosfonát vápenatý $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_2$, nebo působením zásady požadovaný fenylfosfonát vápenatý $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{PO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.1.1.2 Fosfonát-fosforitany vápenaté $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_x(\text{HPO}_3)_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

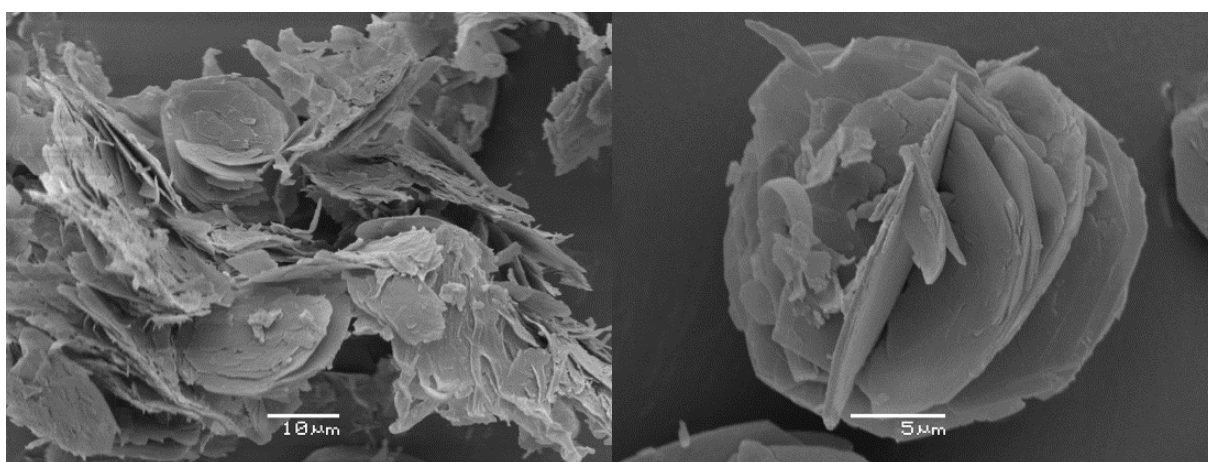
Motivací pro přípravu těchto materiálů byla snaha narušit nebo oslabit síly, které poutají jednotlivé vrstvy materiálu k sobě a usnadnit a zefektivnit jejich exfoliaci. První testy byly zaměřeny především na to, zda je možné připravit stabilní materiály, v nichž bude část fenylových skupin nahrazena pouze vodíkem fosforitanu, přímou syntézou ze směsi příslušných kyselin. Ilustrační schéma reakce zachycuje obrázek 19.



Obrázek 19 - Schematické znázornění vzniku směsných fosfonát-fosforitanů

Bylo otestováno několik poměrů kyseliny fenyldifosfonové a kyseliny fosforité, ale vždy byl zachován molární poměr fosforu vůči vápníku 1:1. Jako báze zajišťující během syntézy zásadité pH byl použit roztok amoniaku. Precipitační reakce proběhla ve všech případech, produktem byly bílé prášky.

Připravené materiály byly charakterizovány pomocí XRD, SEM, TG a elementární analýzy. Díky analýze pomocí práškové rentgenové difrakce bylo možné určit, zda se podařilo připravit požadovaný jednofázový systém, nebo se jedná o směs více různých fází. Bylo zjištěno, že tento způsob je pro přípravu směsných fosfonát-fosforitanů vápenatých použitelný, ale pokud je výchozí poměr kyselin fenyldifosfonová ku fosforité menší než 1:1 vzniká dvoufázový systém tvořený směsným fosfonát-fosforitanem a čistě fosforitanem (vzorek CaPhP-HPO₃_1:3). I ze SEM snímků je patrné, že se jedná o směs dvou typů částic (obrázek 20).



Obrázek 20 - Vzorek CaPhP-HPO₃_1:3 směs deskovitých útvarů s podlouhlejšími částicemi (vlevo) a seskupení deskovitých částic připomínající růži (vpravo).

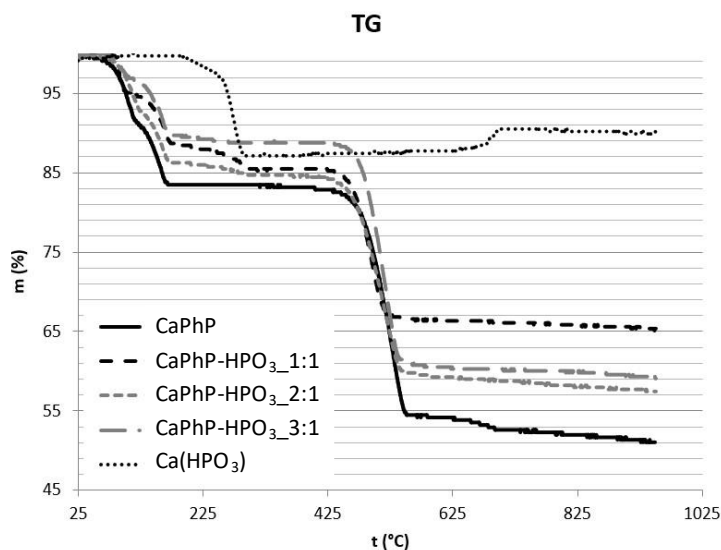
Dále lze z naměřených dat vyvodit, že čím více fenylových skupin je nahrazeno fosforitanovým vodíkem, tím menší je detekovaná vzdálenost vrstev (viz tabulka 26). To lze vysvětlit tím, že fenylové

skupiny mají kolem sebe více prostoru a mohou zaujmout polohu v menším úhlu vůči vrstvám. Složení připravených směsných vzorků bylo určeno na základě termogravimetrické (viz obrázek 21) a elementární analýzy. Ze získaných výsledků lze konstatovat, že maximální množství kyseliny fosforité, které je schopné nahradit ve struktuře kyselinu fenylfosfonovou, je zhruba 1/3.

Tabulka 26 - Souhrn vzorků fosfonát-fosforitanů

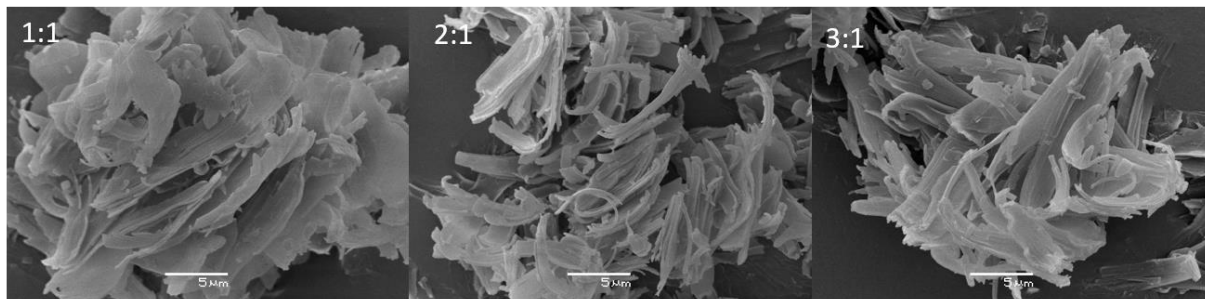
Vzorek	Poměr $\text{H}_2\text{PhP} : \text{H}_3\text{PO}_3$	Vzdálenost vrstev (Å)	Předpokládané složení
CaPhP	1:0	15,05	$\text{CaC}_6\text{H}_5\text{PO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CaPhP- HPO_3 _3:1	3:1	14,95	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{0,94}(\text{HPO}_3)_{0,06} \cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$
CaPhP- HPO_3 _2:1	2:1	14,86	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{0,93}(\text{HPO}_3)_{0,07} \cdot 1,68\text{H}_2\text{O}$
CaPhP- HPO_3 _1:1	1:1	14,66	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{0,68}(\text{HPO}_3)_{0,32} \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$
CaPhP- HPO_3 _1:3	1:3	14,95 a 7,25	nestanoveno
$\text{Ca}(\text{HPO}_3)$	0:1	7,25	$\text{Ca}(\text{HPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Stejně jako fenylfosfonát vápenatý [34] i směsné fenylfosfonáty-fosforitany se tepelně rozkládají postupně ve dvou hlavních krocích. První krok mezi 25 – 200 °C odpovídá dehydrataci. Ta probíhá ve dvou hůře rozlišitelných krocích. Dále je dehydratovaná forma stálá, až do zhruba 500 °C, kdy začíná poměrně rychlý rozpad organické části za vzniku $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. U samotného fosforitanu vápenatého dochází k odchodu vody při teplotě nad 200°C. Nárůst hmotnosti nad cca 600°C je pravděpodobně způsoben oxidací fosforu. Konečným produktem rozkladu je opět $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



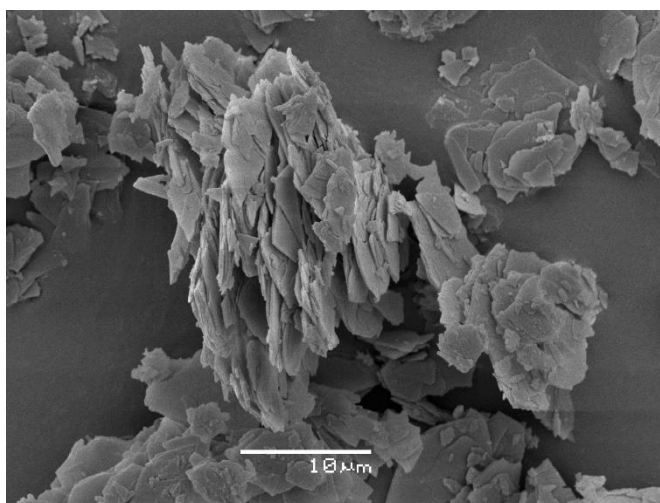
Obrázek 21 - Záznam termogravimetrické analýzy pro vzorky s kyselinou fosforitou.

Morfologie připravených vzorků se s množstvím fosforitanových skupin nijak výrazně nemění, jak lze usoudit ze snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem (obrázek 22). Pro testování exfoliace byl z připravených směsných fosfonát-fosforitanů vybrán pouze vzorek připravený v poměru reagujících kyselin 1:1.



Obrázek 22 - Morfologie vzorků fosfonát-fosforitanů s rostoucím poměrem $H_2PhP: H_3PO_3$

Za samostatnou zmínku stojí vrstevnatý fosforitan vápenatý $Ca(HPO_3) \cdot H_2O$, který je možné připravit stejným postupem, jako výše zmíněné směsné. Jedná se o materiál s méně než poloviční vzdáleností vrstev oproti fenylfosfonátu vápenatému (7,25 Å), jehož částice se vyznačují deskovitým charakterem (obrázek 23). Z tohoto důvodu byl také zařazen do testování exfoliace.

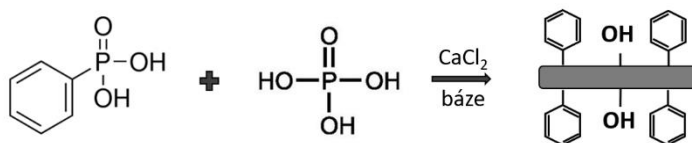


Obrázek 23 – Částice vrstevnatého fosforitanu vápenatého $Ca(HPO_3) \cdot H_2O$

4.1.1.3 Fosfonát-fosforečnany vápenaté $Ca(C_6H_5PO_3)_x(HPO_4)_{1-x} \cdot nH_2O$

Motivace pro přípravu vrstevnatých materiálů s kombinací fenylových a hydroxylových skupin byla stejná, jako v případě kombinace s fosforitanem, šlo tedy především o zefektivnění procesu exfoliace daného materiálu. Navíc přítomnost hydroxylové skupiny mohla vést ke změně povrchových vlastností částic a ovlivnit tak jejich kompatibilitu s polymerními systémy. V neposlední řadě je kyselina fosforečná řádově levnější než používaná kyselina fenylfosfonová, takže úspěšné nahrazení části

fenylfosfonové kyseliny potřebné pro syntézu, by mohlo přinést i snížení ceny samotného materiálu. Příslušné schéma reakce zachycuje obrázek 24.



Obrázek 24 - Schematické znázornění vzniku směsných fosfonát-fosforečnanů

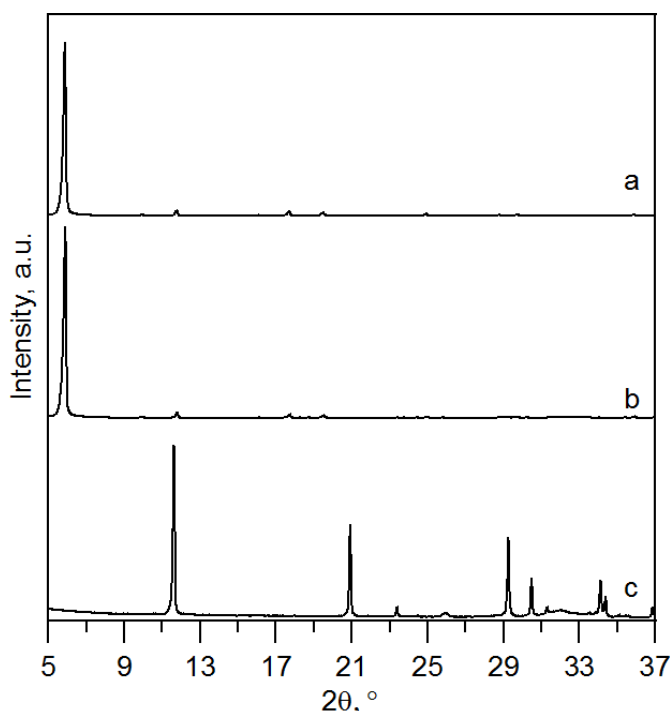
Dalším předpokladem bylo, že potenciálně přítomné hydroxylové skupiny by mohly sloužit jako reaktivní místo pro ukotvení interkalovaných organických sloučenin. Během syntézy byly tedy vyzkoušeny pro dosažení bazického prostředí i organické aminy – butylamin a oktylamin. Přehled připravených vzorků je uveden v tabulce 27.

Tabulka 27 - Přehled vzorků fosfonát-fosforečnanů

Vzorek	Poměr H ₂ PhP: H ₃ PO ₄	Báze	vzdálenost vrstev (Å)	Komentář
CaPhP	1:0	amoniak	15,05	fenylfosfonát vápenatý
CaPhP-HPO ₄ _3:1	3:1	amoniak	15,0	Ca(C ₆ H ₅ PO ₃) _{0,62} (HPO ₄) _{0,38} · 1,18 H ₂ O
CaPhP-HPO ₄ _1:1	1:1	amoniak	15,26	znečištěno apatitem
CaPhP-HPO ₄ _1:3	1:3	amoniak	7,58	Ca(HPO ₄)·H ₂ O
Ca(HPO ₄)	0:1	amoniak	7,6	Ca(HPO ₄)·H ₂ O
CaPhP-HPO ₄ _3:1b	3:1	butylamin	15,06	Jedna fáze, ale poměr Ca:P 3:2
CaPhP-HPO ₄ _1:1b	1:1	butylamin	15,25 (7,58)	nestanoveno
CaPhP-HPO ₄ _3:1o	3:1	oktylamin	15,28 (7,63)	nestanoveno
CaPhP-HPO ₄ _1:1o	1:1	oktylamin	15,32 (7,59)	nestanoveno

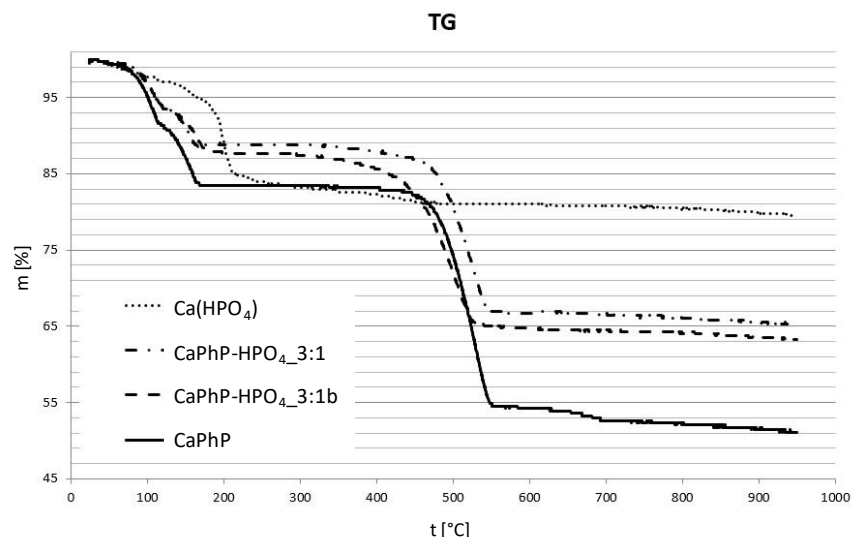
V případě, kdy byl jako báze použit roztok amoniaku, byly vyzkoušeny různé poměry reagujících kyselin při zachování výchozího poměru Ca : P 1:1. Na rozdíl od kyseliny fosforité, která tvoří stabilní strukturu jen v menším poměrném zastoupení vůči kyselině fenylfosfonové, kyselina fosforečná je schopná vytvořit stabilní strukturu i v případě poměru 1:1. Problémem při použití stejného množství kyselin je však vznik nechtěného vedlejšího produktu – apatitu, který je tvořen v nezanedbatelném množství a nepodařilo se jeho vznik omezit ani úpravou reakčních podmínek. Perspektivním poměrem se ukázal poměr 3:1 ve prospěch fenylfosfonové kyseliny, kdy vzniká produkt se vzdáleností vrstev 15,0 Å

(Obrázek 25 b) se zhruba dvoutřetinovým obsahem fenylových skupin. Připravený materiál bylo možné indexovat v monoklinické soustavě s následujícími parametry: $a = 19,3258 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $b = 11,0287 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c = 5,7158 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $\beta = 129,055 \pm 0,004^\circ$). Na základě termogravimetrické (obrázek 26) a elementární analýzy bylo určeno složení $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_{0,62}(\text{HPO}_4)_{0,38} \cdot 1,18 \text{ H}_2\text{O}$. Vzorek byl taktéž podroben EDX analýze, bylo dosaženo požadovaného poměru Ca:P 1:1. Směsný CaPhP-HPO_4 _3:1 byl testován jak z pohledu možné exfoliace, tak z pohledu jeho využití jako plniva do polymerních kompozitů. Vyhodnocení jsou uvedena v příslušných kapitolách. Při použití přebytku kyseliny fosforečné vzniká pouze čistý fosforečnan $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ se vzdáleností vrstev $7,6 \text{ \AA}$ (Obrázek 25c).



Obrázek 25 - Difraktogramy pro fenylofosfonát (a), fosfonát-fosforečnan (b) a fosforečnan (c)

Připravené vzorky byly podrobeny termické analýze (obrázek 26). Vzorek CaPhP-HPO_4 _3:1 se termicky rozkládá stejným způsobem jako fenylofosfonát vápenatý ve dvou hlavních krocích. První krok mezi $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ odpovídá dehydrataci. Ta probíhá ve dvou hůře rozlišitelných krocích. Dále je dehydratovaná forma stálá, až do zhruba $500 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy začíná poměrně rychlý rozpad organické části za vzniku $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Rozklad čistého fosforečnanu je charakteristický jen jedním hmotnostním úbytkem při zahřívání do teploty $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Produkt rozkladu je dle XRD směs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

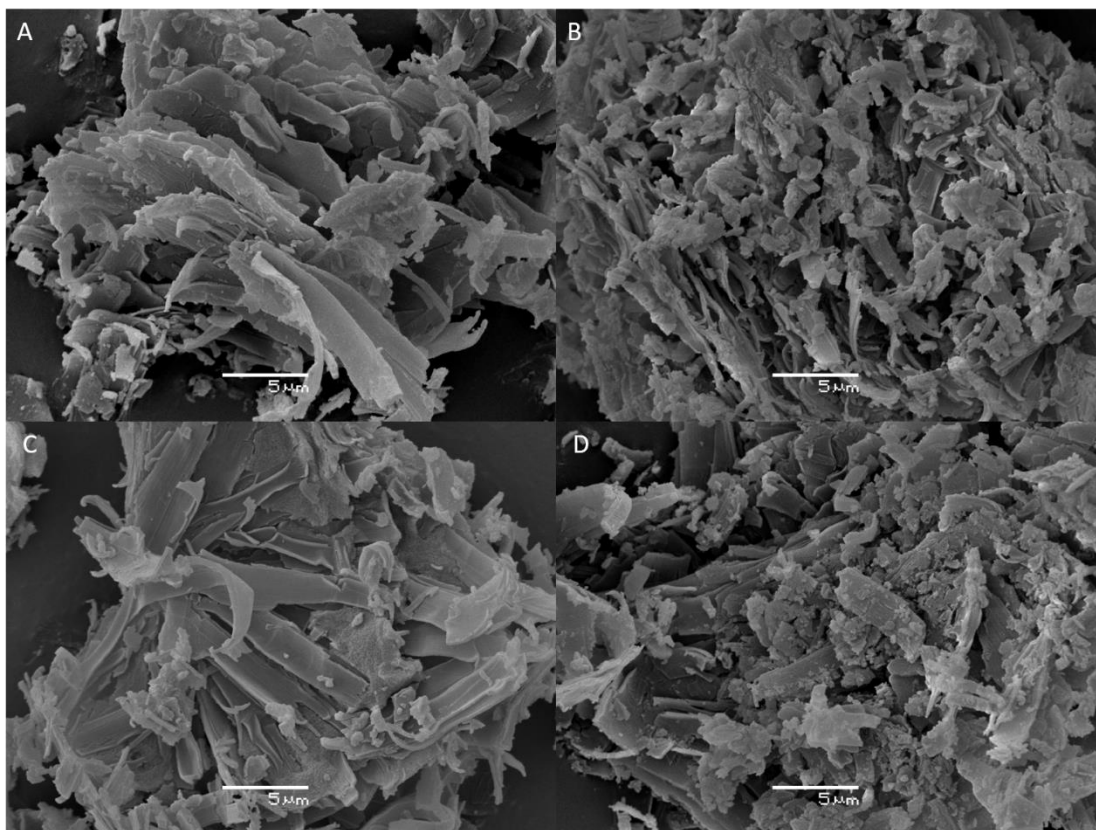


Obrázek 26 - Záznam termogravimetrické analýzy pro vzorky připravené s kyselinou fosforečnou.

I v případě CaPhP-HPO₄_3:1 byla problematická tvorba apatitu, ale pomocí úpravy reakčních podmínek byl nalezen vhodný postup pro přípravu čistého produktu. K potlačení vzniku nežádoucího znečištění byla testována syntéza fenyfosfonát-fosforečnanu vápenatého při:

- **Ohřevu reakční směsi na 50 °C**
- **Chlazení v ledové lázni**
- **Dvojnásobném zředění**

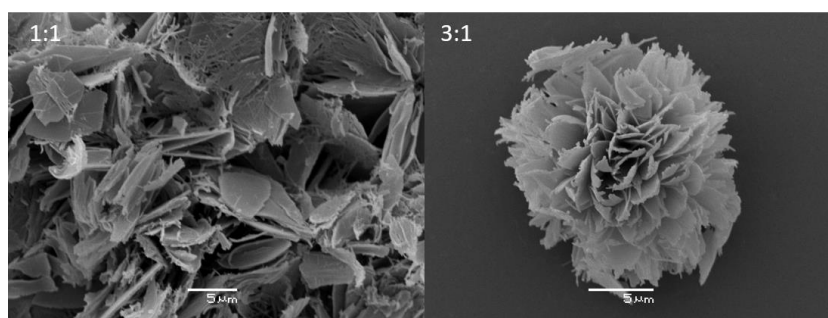
Ukázalo se, že všechny tři způsoby mají pozitivní vliv na čistotu výsledného produktu a apatit v detekovatelném množství nevzniká ani v jednom případě. Rozdíl v teplotě vede k mírné změně v morfologii připravených částic, což je zachyceno na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (obrázek 27). Částice jsou si velmi podobné, nicméně nejmenší množství menších fragmentů obsahuje vzorek připravený v chlazené lázni (C). Rozdíly se však projeví i během syntézy, kdy v zahřívaném vzorku vznikla sraženina velmi hustá a obtížně míchatelná, zatímco v chlazené lázni vzniká sraženina jemná a míchatelná dobře. Reakční směs v poloviční koncentraci byla taktéž dobře míchatelná, nicméně dle SEM snímku vzorek obsahuje nejvíce malých fragmentů.



Obrázek 27 - Morfologie částic směsného fosfonát-fosforečnanu pro různé podmínky syntézy: malé laboratorní množství (A), větší množství zahřívání (B), větší množství chlazení (C), větší množství v nižší koncentraci (D).

V případě použití butylaminu jako báze se v případě molárního poměru 3:1 ve prospěch fenylfosfonové kyseliny podařilo připravit jednofázový produkt s mezivrstvou vzdáleností 15,06 Å. Z EDX analýzy však vyplynulo, že dochází k odchýlení od zamýšleného poměru Ca:P na 3:2. Termický rozklad prakticky kopíruje vzorek připravený s použitím amoniaku (obrázek 26), s tím rozdílem, že prudký pokles hmotnosti nastává již nad 350 °C a produktem rozkladu je směs $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ s $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Oktylamin se jako báze vůbec neosvědčil. Prvním problémem byla jeho velmi špatná rozpustnost ve vodě, reakční směs tedy musela být pro jeho rozpuštění naředěna ethanolem. Druhým problémem je, že reakce vede ke vzniku směsi dvou produktů, z nichž jeden je hydrogenfosforečnan vápenatý, a pro další využití se nehodí. Morfologie vznikajících částic je ukázána na obrázku 28.



Obrázek 28 - Morfologie vzorků vzniklých s použitím oktylaminu

4.1.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy - LDH

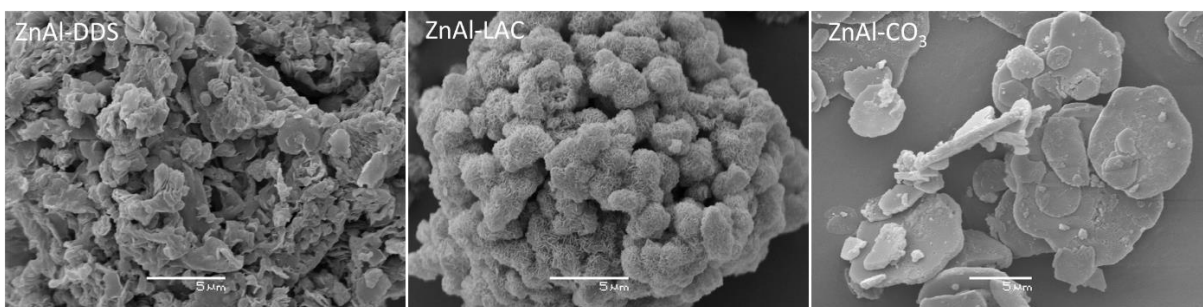
Jak již bylo zmíněno v úvodu, podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou převážně syntetického původu a je možné je připravit v mnoha různých variantách chemického složení. Obecně jsou připravovány srážením roztoků rozpustných solí příslušných kovů (v kombinaci dvoj a trojmocného kovu) v bazickém prostředí za přítomnosti aniontu, který se stane součástí struktury a vykompenzuje kladný náboj vrstev. Pro experimenty v rámci dizertační práce byla otestována příprava materiálů, ve kterých je trojmocným kovem hliník. Do kombinace k němu byly vybrány Zn, Co, Ni a Mg a jako anionty laktát (LAC) a dodecylsulfát (DDS). Výběr těchto organických aniontů se zakládal na myšlence, že tyto relativně objemné (v porovnání s anorganickými, jako je uhličitán nebo nitrát) organické anionty mohou napomoci exfoliaci, či dispergaci plniv do polymerní matrice.

Připravené materiály byly charakterizovány pomocí práškové rentgenové difrakce (vzdálenost vrstev je uvedena v tabulce 28), a dále pomocí EDX pro určení výsledného složení vrstev. Z výsledků je zřejmé, že v rámci experimentu se podařilo úspěšně připravit oba hydrotalcity typu Co-Al a Zn-Al, a dále Ni-Al-DDS. Kombinace Ni-Al s laktátem vyústila v amorfní materiál a pro kombinaci Mg-Al se tato metoda přípravy [79] ukázala jako zcela nevhodná, v kombinaci s laktátem nedošlo ke vzniku vrstevnatého materiálu vůbec a v případě použití dodecylsulfátu byl produkt pravděpodobně tvořen převážně amorfním hydroxidem hliníovým.

Tabulka 28 – Seznam připravených vzorků LDH a jejich vlastnosti.

Označení	M/M+Al	Al/M+Al	S/M+Al	Vzdálenost vrstev [Å]
ZnAl-LAC	0,602	0,398	-	14,46
ZnAl-DDS	0,608	0,392	0,396	25,85
CoAl-LAC	0,65	0,35	-	14,52
CoAl-DDS	0,62	0,38	0,40	25,65
NiAl-LAC	-	-	-	amorfní
NiAl-DDS	0,65	0,35	0,33	25,48
MgAl-LAC	-	-	-	-
MgAl-DDS	0,11	0,99	-	amorfní

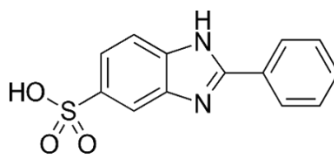
Pro další experimenty byla zvolena kombinace Zn-Al z důvodu nižší ceny vstupních surovin. Zároveň byla dále pro porovnání připravena „základní“ forma, ve které je kladný náboj vrstev kompenzován přítomností uhličitanu. Příprava uhličitánové formy je nejjednodušší a je nejméně nákladná, neboť uhličitán je přítomen v dostatečném množství v nepřevařené vodě. Ze snímků z elektronového mikroskopu je zřejmé, že přítomný aniont má nejen vliv na změnu vzdálenosti vrstev, která roste v řadě Zn-Al-CO₃ < Zn-Al-LAC < Zn-Al-DDS, ale také na morfologii vznikajících částic viz obrázek 29.



Obrázek 29 – Porovnání morfologie částic LDH s různými interkalovanými náboj kompenzujícími anionty, měřítko 5 μm

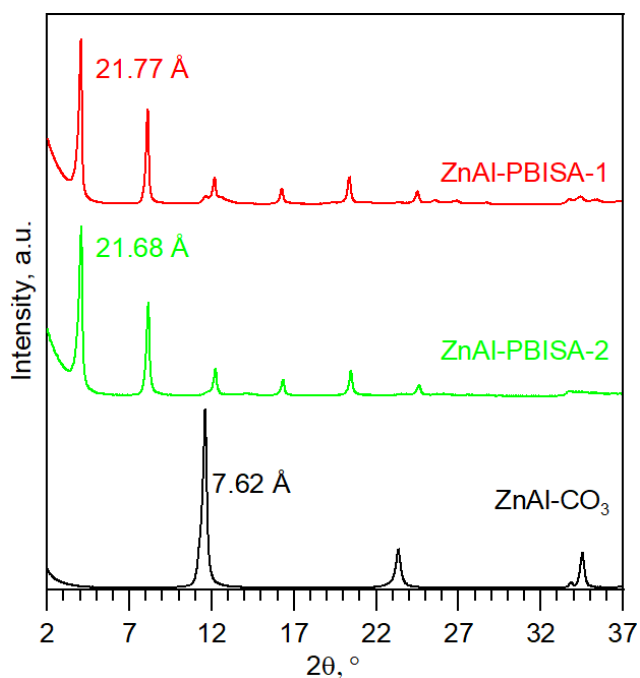
4.1.2.1 Interkalát LDH s kyselinou 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonovou (PBISA)

Pro zvýšení ochrany polymerních systémů před účinky ultrafialového záření jsou využívána aditiva na bázi organických chromoforních molekul, které jsou schopné toto záření absorbovat. Pro přípravu LDH s interkalovaným UV absorbérem byla vybrána kyselina 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonová (obrázek 30).



Obrázek 30 - Molekula použitého UV absorbéru: 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonová kyselina

Interkalát ZnAl-PBISA byl připraven jednak reakcí uhličitanové formy s kyselinou (ZnAl-PBISA-1) a také přímou syntézou (ZnAl-PBISA-2). V obou případech byla získána bílá vrstevnatá látka se vzdáleností vrstev 21,77 Å, respektive 21,68 Å, jak vyplývá z difraktogramů (obrázek 31). U interkalátu připraveného z uhličitanové formy LDH je navíc přítomno malé množství nezreagovaného hostitele.



Obrázek 31 - Záznamy difraktogramů vzorků LDH s interkalovanou kyselinou PBISA pro vzorek připravený interkalací do uhličitanové formy (ZnAl-PBISA-1), vzorek připravený přímou syntézou (ZnAl-PBISA-2) a základní uhličitanovou formu (ZnAl-CO₃).

Jak je vidět z výsledků EDX analýzy (tabulka 29), poměr Zn/Zn+Al je v případě interkalace kyseliny do uhličitanové formy hydrotalcitu stejný jako u výchozího hostitele. Rozdíl představuje množství interkalované kyseliny, kdy nejvíce je jí interkalováno při použití exfoliované formy částic ZnAl-CO₃ (ZnAl-PBISA-3), následuje vzorek připravený interkalací do uhličitanové formy a nejméně je jí zakomponováno do struktury v případě přímé syntézy. Postupnou interkalaci do již připraveného LDH tedy považuji za vhodnější.

Tabulka 29 - Výsledky EDX analýzy a předpokládané složení vzorků LDH s interkalovanou kyselinou PBISA.

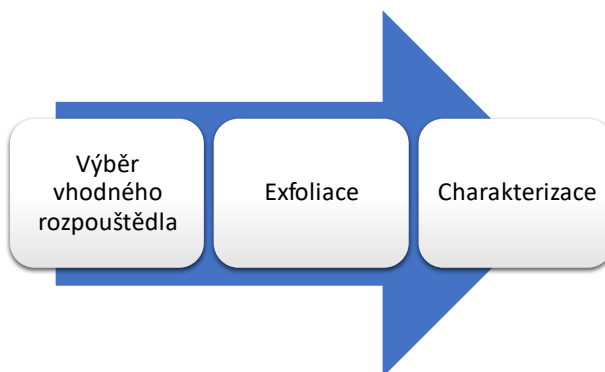
Vzorek	Poměr Zn/Zn+Al	Poměr S/Al	Složení
ZnAl-PBISA-1	0,61	0,68	$\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{S})_{0,27}(\text{CO}_3)_{0,06} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
ZnAl-PBISA-2	0,60	0,56	$\text{Zn}_{0,60}\text{Al}_{0,40}(\text{OH})_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{S})_{0,22}(\text{CO}_3)_{0,09} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
ZnAl-PBISA-3	0,61	0,74	$\text{Zn}_{0,61}\text{Al}_{0,39}(\text{OH})_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{S})_{0,29}(\text{CO}_3)_{0,05} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$

4.2 Exfoliace

Nejprve bude diskutována zavedená metodika a zevšeobecněné poznatky, poté budou v samostatných kapitolách komentovány výsledky pro konkrétní typy vrstevnatých materiálů.

Při studiu jakéhokoli jevu, či problému, je nezbytné ujasnit si dvě základní věci: co chci zkoumat a jak to mohu zkoumat. Tyto dvě zdánlivě jasné úvahy v sobě ale zahrnují nejen uvědomit si, jaké budou potřeba charakterizační metody, ale také, že je zapotřebí standardně a reprodukovatelně připravit vzorky, aby získané výsledky měly nějakou vypovídající hodnotu a bylo možné je porovnat mezi sebou. Faktorů, které mohou ovlivnit kvalitu/efektivitu exfoliace je celá řada, jak již bylo zmíněno v teoretické části této práce. V rámci udržení přijatelného množství experimentů a zároveň s ohledem na plán využít exfoliované materiály v polymerních systémech, byly všechny experimenty provedeny postupem liquid-based-exfoliation, tedy exfoliace v kapalině. Dále byla snaha o zachování co nejjednoduššího výsledného systému, byla tedy upřednostněna exfoliace mechanickým působením před chemickou exfoliací pomocí exfoliačních činidel/interkalace (s výjimkou exfoliace sulfofenylfosfonátu zirkoničitého, kde bylo ovšem možné vycházet z dlouholetých zkušeností týmu školícího pracoviště). I s těmito nastavenými pravidly však množství možných kombinací překračuje reálné časové možnosti pro provedení všech experimentů pro všechny typy studovaných materiálů. Pro zjednodušení byl tedy zvolen modelový materiál fenylfosfonát vápenatý, u nějž byly otestovány všechny vybrané způsoby exfoliace a zároveň na něm byla optimalizována metodika přípravy exfoliovaných vzorků i metodika jejich hodnocení.

Zcela stručně lze vypracovaný postup shrnout do tří kroků. Prvním je nalezení vhodného rozpouštědla pro konkrétní materiál, druhým otestování zvoleného mechanismu exfoliace a třetím charakterizace získaného materiálu (obrázek 32). V dalším textu je rozeberu podrobněji.

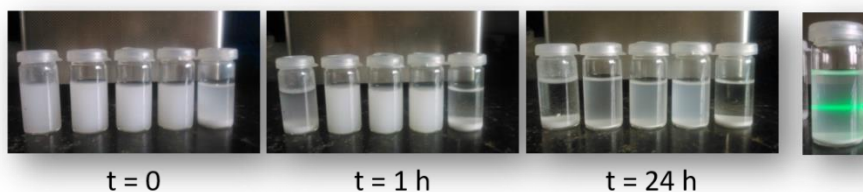


Obrázek 32 - Znáznornění postupu při přípravě exfoliovaných materiálů

4.2.1 Metoda pro nalezení vhodného rozpouštědla

Vhodným rozpouštědlem se v ideálním případě rozumí takové rozpouštědlo, které je kompatibilní s exfoliovaným materiálem do takové míry, že interakce rozpouštědlo-materiál jsou stejně preferované jako interakce materiál-materiál. Což nejen podpoří exfoliaci ve chvíli, kdy na materiál mechanicky působíme, ale zároveň dokáže získané lamely stabilizovat a materiál udržet v exfoliovaném stavu bez opětovné agregace. Teoreticky je možné předpovědět, jaké rozpouštědlo se pro daný materiál hodí ze znalosti struktury a přítomnosti funkčních skupin na povrchu materiálu dle principu „svůj k svému“, ale ve skutečnosti je tento postup příliš zjednodušující. Pro kvalitní teoretickou předpověď by byla potřebná znalost povrchové energie vrstevnatého materiálu a odpovídajících složek polárních a disperzních sil pro zkoumaná rozpouštědla. Nebo znalost tzv. Hansenových parametrů rozpustnosti nejen pro uvažovaná rozpouštědla, ale také pro vrstevnatý materiál. Pro určení povrchové energie práškového materiálu však není dostupná přímá jednoduchá metoda. Existuje sice metoda nazývaná inverzní plynová chromatografie, kde z průchodu dobře známého plynu lze určit vlastnosti náplně kolony, ale tato technika ještě není příliš rozšířená a nemáme ji na pracovišti k dispozici. Bylo zapotřebí tedy vhodnost rozpouštědel vyzkoušet prakticky.

Pro zhodnocení interakce rozpouštědlo-exfoliovaný materiál byl použit test sedimentace. „Lékovkový test“, jak je postup pracovně nazýván, probíhá s nízkou spotřebou vzorku i rozpouštědla za pomoci ultrazvukové lázně. (Detaily v experimentální části v kapitole Testování vhodných rozpouštědel, ilustrace průběhu testu na obrázky 33). Během použití ultrazvuku je práškový materiál dispergován do celého objemu rozpouštědla a probíhá exfoliace (a současně fragmentace) materiálu. Po vytažení vzorku z ultrazvukové lázně je skleněná lahvička ponechána stát a sleduje se vzhled (zákal) vzorku ihned, po 1 hodině stání a za 24 h. Ta nejvhodnější rozpouštědla udrží částice ve vznosu (patrný zákal) i po 24 hodinách. Obvykle se však objeví viditelný sediment a nad ním čirá oblast. Nyní je potřeba určit, zda v čiré oblasti jsou nebo nejsou částice. To lze zjistit na základě Tyndallova jevu. V čiré oblasti jsou částice, pokud se při prosvícení dané oblasti laserem objeví viditelný pruh. (Byl používán zelený laser o vlnové délce 525 nm). Je-li čirá oblast prázdná, jedná se o rozpouštědlo nevhodné. Je-li proužek světla jasně zřetelný, je rozpouštědlo pro exfoliaci daného materiálu použitelné.



Obrázek 33 - Ilustrační obrázek provedení lékovkového testu: Sledování sedimentace v čase a pozorování Tyndallova jevu.

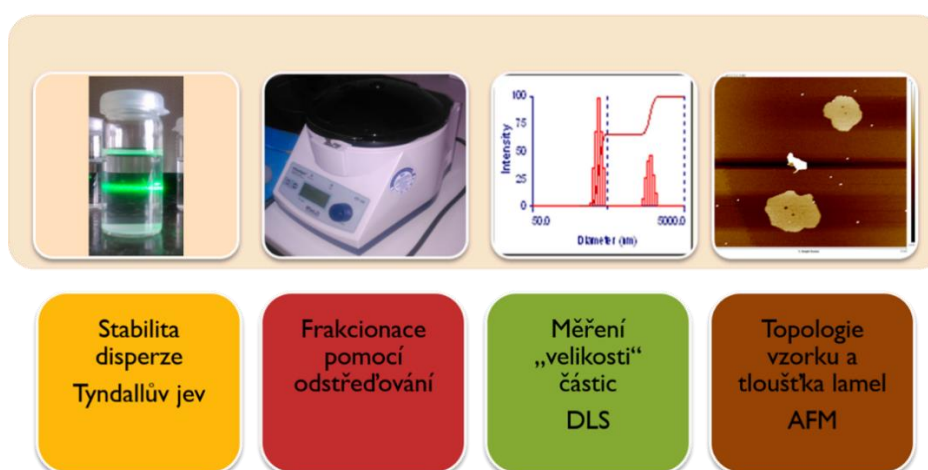
Výhody daného postupu jsou především v rychlosti získání informace a nenáročnosti provedení jak z hlediska přístrojového vybavení, tak z hlediska spotřeby materiálu. Pro celou sérii rozpouštědel se spotřeba vzorku pohybuje mírně nad 100 mg. Díky malému rozměru skleněných lahvíček je možné provést test pro více vzorků současně, což snižuje pravděpodobnost odchylek způsobených vnějšími vlivy (např. jiná teplota v ultrazvukové lázni) a urychluje vyhodnocení a výběr rozpouštědla pro hlavní testování.

4.2.2 Metodika pro hodnocení úspěšnosti exfoliace

Po selekci vhodného rozpouštědla je provedena exfoliace s použitím většího množství vzorku, aby bylo dostatečné množství materiálu pro charakterizaci získaných částic. Charakterizaci získaných materiálů považuji za stěžejní část práce, která umožní získat odpověď na otázku, který způsob exfoliace je právě pro můj daný konkrétní materiál vhodný.

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, exfoliace vrstevnatého materiálu v nejobecnějším smyslu, je proces, při kterém dochází ke snižování počtu vrstev tvořících danou částici. Bez ohledu na to, zda se jedná o částečnou exfoliaci, či kompletní delaminaci, hlavním parametrem charakterizujícím výsledné lamely je jejich tloušťka. Jsem přesvědčená, že jediná spolehlivá metoda, jak tuto tloušťku určit, je změřit topologii vzorku pomocí mikroskopie atomárních sil.

Metoda AFM je spolehlivá, ale sběr dat a jejich vyhodnocení je časově náročné, bylo tedy zapotřebí vytvořit metodu pro selekci vyloženě špatných vzorků od těch perspektivních. Z mnoha experimentů a postupného nabírání zkušeností vznikl následující sled kroků (obrázek 34):



Obrázek 34 - Schematické znázornění metodiky hodnocení exfoliace

1. **Frakcionace vzorku:** Exfoliovaný vzorek je rozdělen na tři frakce pomocí odstředování na 3000, 6000 a 9000 otáček/min po dobu 5 minut. Tímto způsobem dochází k odstranění

materiálu, u kterého neproběhla exfoliace, případně proběhla částečně. Vyšší lamely by při měření AFM jinak překážely a maskovaly lamely nižší. U odstředěných vzorků je také kontrolována přítomnost částic v supernatantu, opět pomocí zeleného laseru a Tyndallova jevu. Pokud ve vzorku odstředěném na 6000 otáček je stopa paprsku slabá a ve vzorku odtočeném na 9000 otáček není žádná, znamená to, že experiment nebyl úspěšný, vzorek žádné dobře exfoliované lamely neobsahuje a měřit AFM postrádá smysl. Může nastat falešně pozitivní výsledek testu v případě, že při pokusu o exfoliaci převládá proces destruktivní, to znamená, že částice byly rozbity na malé fragmenty. V takovém případě bude Tyndallův efekt velmi dobře znatelný, ačkoliv vzorek neobsahuje kýžené lamely.

2. **Měření „velikosti“ částic pomocí dynamického rozptylu světla:** Metoda určení velikosti částic pomocí vyhodnocení fluktuace intenzity rozptýleného záření má nespornou výhodu v rychlosti měření a v možnosti zachovat vzorek pro další analýzy. Nevýhodou je že, aby vypočtené hodnoty velikosti odpovídaly reálnému stavu, jedním ze základních požadavků na měřený vzorek je, že se tvar částic významně neliší od symetrické koule. V případě dobře exfoliovaných lamel je jedním z hlavních znaků výrazný rozdíl mezi tloušťkou desky a jejími laterálními rozměry. Stručně řečeno, čím jsou lamely exfoliované lépe, tím je větší odchylka od ideálního tvaru koule a tím méně odpovídající jsou hodnoty vyhodnocené „velikosti“ částic. Přesto může být tato metoda užitečná i pro hodnocení exfoliovaných lamel. Je možné díky ní odlišit vzorky, u nichž je Tyndallův rozptyl způsoben přítomností fragmentů rozdrobených částic, namísto přítomností exfoliovaných plošných lamel. V případě, že vzorek obsahuje spíše fragmenty, vyhodnocené velikosti se pohybují v nanometrovém měřítku a při porovnání vzorků odstředěných různou rychlostí je trend zvyšování intenzity signálu menších velikostí. U dobře exfoliovaných lamel převládá signál u velikostí v řádech mikrometrů i u vzorků odstředěných na nejvyšší otáčky. Hodnoty bohužel nelze kvantifikovat ve smyslu, že od nějaké konkrétní naměřené hodnoty se s jistotou jedná o exfoliovaný systém, ale z výsledků lze odhadnout, jaké objekty můžeme zhruba čekat při měření AFM.
3. **Charakterizace lamel pomocí AFM:** Pomocí mikroskopie atomárních sil je změřena výška, ale i tvar a laterální rozměry získaných lamel. Vzorek pro měření je připraven pomocí spin-coatingu na atomárně hladkou slídu a před měřením vysušen pro odstranění zbytků rozpouštědla. Samotné měření je vedeno v pokleповém režimu (peak-force). Z testování vyplynulo, že nejvhodnější pro měření je frakce vzorku odstředěná na 6000 otáček. V takovém případě je možné dobře nalézt jak lamely tvořené jednou vrstvou, tak i místa s vícevrstevnými lamelami, které jsou výsledkem částečné exfoliace. Odstředování však ze vzorku odstraní ty částice, u kterých exfoliace neproběhla dostatečně. Podle některých názorů měření pomocí AFM přináší pouze lokální informaci o malé části vzorku, není tedy

dostatečně vypovídající pro utváření obecných závěrů. Z tohoto důvodu měření probíhá vždy na několika rozdílných místech vzorku a počáteční skeny jsou snímány z oblasti 10 x 10 μm . V případě pochybností nebo nejasností může být daný vzorek pro měření připraven i více než jednou. Objevené jednovrstvé lamely tedy nejsou náhodný úkaz, ale skutečně vypovídají o charakteru vzorku.

Výše popsaná strategie umožnila využít techniku AFM pro zvládnutelné množství vzorků stejného druhu, bylo tedy možné rozšířit materiálovou základnu i o další typy vrstevnatých materiálů. U vybraných vzorků bylo přistoupeno i k charakterizaci pomocí **transmisní elektronové mikroskopie**. Transmisní elektronová mikroskopie je, co do přístrojového vybavení, nejsofistikovanější metoda. Kvalitních přístrojů s vysokým rozlišením (HR-TEM) na území České republiky mnoho není. Využití této zobrazovací metody naštěstí není stěžejní pro vyhodnocení exfoliačního procesu, informace získané z transmisní elektronové mikroskopie slouží spíše k popisu vlastností samotného materiálu než k vyhodnocení efektivnosti použité exfoliační metody. Ze snímků není možné určit, z kolika vrstev se zobrazená částice skládá, jaká je její reálná tloušťka, toto lze pouze odhadnout z barevného kontrastu. Velmi užitečné ale je nahlédnout na způsob uspořádání částic v jednotlivých aglomerátech, kdy náhodný překryv větších a menších lamel tzv. „house of cards“ celkem spolehlivě dokazuje, že aglomerát vznikl až během přípravy a vysoušení vzorku pro měření. Tuto informaci nelze použitím AFM ve všech případech spolehlivě potvrdit. Transmisní elektronová mikroskopie je však unikátní především v možnosti nahlédnout do vnitřní struktury materiálu. Prakticky lze zkontrolovat, že výsledný materiál si i po exfoliaci zachovává pravidelné vnitřní uspořádání, že během exfoliace nedochází k nežádoucím strukturálním změnám.

4.2.3 Exfoliace fenylofosfonátu vápenatého

Fenylofosfonát vápenatý (CaPhP) byl zvolen jako výchozí materiál pro studium procesů exfoliace. S jeho využitím byly provedeny i experimenty, které již u dalších skupin materiálů nebyly nutné, protože se ukázalo, že testované parametry na výsledek exfoliace nemají vliv. Rozhodně však tyto provedené experimenty nelze považovat za zbytečné, protože na jejich základě byla postupně vypracována metodika, která je univerzálně použitelná pro většinu vrstevnatých materiálů.

4.2.3.1 Exfoliace pomocí ultrazvukové lázně

Vůbec první vyzkoušenou metodou byla exfoliace s využitím ultrazvukové lázně. Jak již bylo zmíněno dříve, hlavní výhoda je především v dostupnosti potřebného zařízení. Další motivací je zřejmě zkušenost, protože ultrazvuk je poměrně spolehlivá metoda pro kvalitní dispergaci nanomateriálů (ačkoliv pro některé materiály ultrazvuková vana nestačí). Logickým předpokladem je, že pro přípravu 2D materiálů (nanomateriálů) by ultrazvuk také mohl fungovat.

První část experimentů byla zaměřena na hledání vhodné kombinace materiálu a rozpouštědla, při které by došlo k nejlepší dispergaci, respektive exfoliaci materiálu. V této fázi ještě nebyl používán „lékovkový test“, vzorky byly připravovány v 50 ml rozpouštědla ve 100ml kulaté baňce. Do ultrazvukové vany se tedy vešly pouze dva současně (obrázek 35).



Obrázek 35 - Fotografie exfoliace pomocí ultrazvuku

Tabulka 30 - Shrnutí výsledků testu rozpouštědel pro fenylfosfonát vápenatý

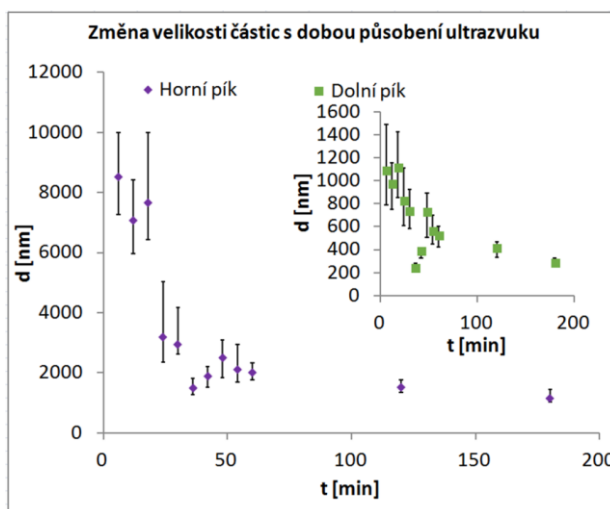
	Materiál
Rozpouštědlo	CaPhP
Destilovaná voda	+
Isopropylalkohol	++ T
Ethanol	++ T
Butanol	++ T
Aceton	-
DMF	++T
Legenda	
-	Vzorek zcela sedimentoval do 1 h od ukončení UZ
+	Zákal přetrval po 1 h stání
++	Zákal přetrval po 24 h stání
T	Po 24 h byl pozorován Tyndallův jev

Nejlepších výsledků bylo dosaženo při kombinaci fenylfosfonátu vápenatého s isopropylalkoholem. Jako dobrá rozpouštědla se jeví i další alkoholy ethanol a butanol. Nekompatibilním rozpouštědlem je

destilovaná voda a jako vyloženě nevhodný se ukázal aceton. K exfoliaci došlo i v dimethylformamidu, ale ten není vhodný pro následnou aplikaci do polymerních kompozitů, nebyl tedy dále využíván. Na základě těchto pilotních testů (shrnutí v tabulce 30) byl jako modelový systém zvolen CaPhP v isopropylalkoholu. Důvodem je bezproblémovost isopropylalkoholu z hlediska bezpečnosti a ochrany zdraví, jeho dobrá kompatibilita s polymerními systémy, nízký bod varu a také finanční dostupnost.

Chování materiálu během exfoliace a proces samotný byly studovány z hlediska několika faktorů:

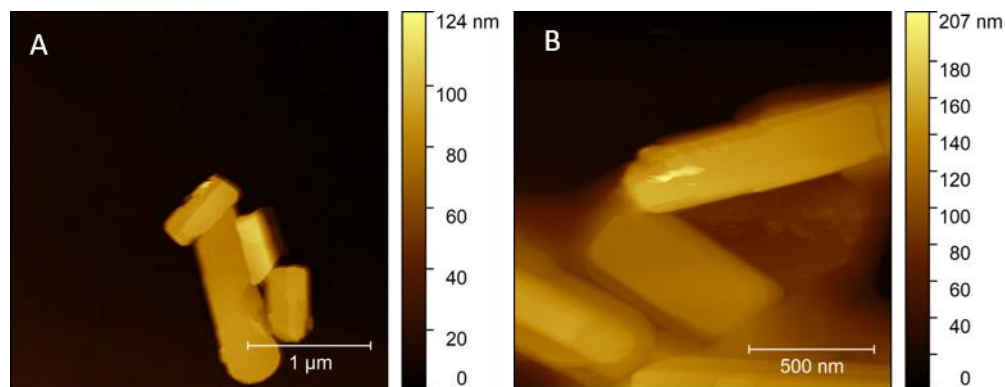
Vliv doby působení ultrazvuku na výslednou velikost částic: Vzorky byly odebírány průběžně během exfoliace v ultrazvukové lázni a měřeny pomocí DLS. Množství odebíraného vzorku bylo z hlediska objemu celého systému zanedbatelné, nemělo tedy zcela jistě žádný vliv na výsledek. Ve všech případech vycházel systém jako bimodální, funkce popisující distribuci velikostí tedy obsahovala dva oddělené píky. Maxima těchto píků se s prodlužující dobou působení ultrazvuku posouvala k nižším hodnotám velikostí částic a šířka píků se zužovala. Z grafu (obrázek 36) je patrné, že systém, který byl původně silně různorodý, se postupným působením ultrazvuku sjednocuje ve smyslu, že detekovaná distribuce velikosti částic se významně zužuje, systém však trvale vykazuje bimodální charakter. Částečně se jedná o rozrušování aglomerátů celých částic, částečně dochází též k destrukci samotných lamel. Z hlediska vývoje celého systému se zdá, že během první půl hodiny dochází k nejvýraznějšímu posunu detekovatelné velikosti částic, později už k tak výrazným změnám nedochází. Z toho vyplývá, že doba působení ultrazvuku by neměla být kratší než jedna hodina, ale už jedna hodina je dostatečná pro získání vzorku s ustálenou distribucí částic.



Obrázek 36 - Změna velikosti částic s dobou působení ultrazvuku

Vliv výchozí konzistence vzorku na úspěšnost exfoliace: Na základě zkušeností s některými druhy nanočástic, které je možné uchovat dispergované pouze v roztoku a jejich opětovná redispergace po vysušení prakticky není možná, byla porovnána exfoliace vzorku CaPhP ponechaného po syntéze ve formě pasty o sušině cca 15 % se vzorkem kompletně vysušeným. Ukázalo se, že pastovitý a sušený

vzorek opravdu vykazuje trochu odlišné chování. Po ukončení působení ultrazvuku se vzorky připravené z pasty usazují viditelně dříve než vzorky připravené ze sušeného materiálu. Rozdíl nastává i při odstředování vzorku, kdy u pastového vzorku při odstředění 5 min. při rychlosti 6000 otáček za minutu zbývá v supernatantu velmi málo materiálu. Při analýze pomocí AFM (obrázek 37) bylo zjištěno, že částice pastovité kolem sebe (po vyschnutí vzorku pro AFM) obsahují nekystalickou hmotu ve formě gelu, která znesnadňuje měření, a zároveň je možné, že napomáhá udržovat lamely společně ve větších seskupeních, což by vysvětlovalo, proč zbývá po odstředění málo materiálu. Pokud se podařilo detekovat samostatné lamely, pak původně pastovitý vzorek obsahoval lamely s menší tloušťkou. Z praktického hlediska však přítomnost nekystalické fáze není žádoucí, nadále se tedy pracovalo se vzorky, které byly po závěrečném promytí usušeny.



Obrázek 37 - Porovnání vzorků připravených ze sušeného (A) a pastového (B) materiálu. Na obrázku B jsou lamely obklopeny gelovitou fází, která je drží více u sebe.

Vliv současného použití ultrazvuku a mechanického míchání: Dále byl sledován vliv kombinace působení ultrazvuku s mícháním hřídelovým míchadlem. Nosná myšlenka tohoto pokusu byla snaha podpořit exfoliaci částic a snížit proces destrukce lamel.

Vzorky byly vystaveny působení ultrazvuku po dvojicích, kdy vždy jeden vzorek byl navíc k ultrazvuku ještě míchán mechanickým míchadlem. Pro analýzu pomocí DLS byly na základě Tyndallova jevu vybrány vzorky odtočené 5 min na 3000 otáček. Z výsledků měření DLS (viz tabulka 31) nevyplynul žádný významný rozdíl mezi vzorkem, který byl míchán, a vzorkem, který míchán nebyl. Toto experimentální uspořádání se tedy neosvědčilo a dále nebylo využíváno.

Tabulka 31 – Shrnutí experimentů exfoliace s mícháním a bez

Vzorek	Míchání	Velikost částic / max dolní pík [nm]	Velikost částic / max horní pík [nm]
CaPhP (pastovitý)	ano	1090	8432
	ne	1272	4942
CaPhP (čerstvý, sušený)	ano	357	1120
	ne	359	1534

Závěrem lze shrnout, že použití ultrazvukové vany pro fenylfosfonát vápenatý nepřineslo uspokojivé výsledky. Při procesu docházelo především k destrukci částic na menší kousky, exfoliační efekt je možné označit za vedlejší. Přesto lze i v těchto vzorcích nalézt jednovrstvé lamely – jejich zastoupení je však malé.

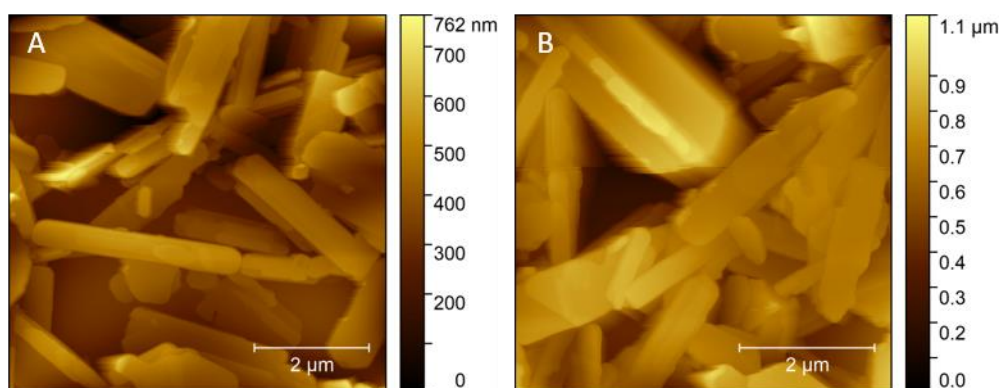
4.2.3.2 Exfoliace přečerpáváním skrz jehlu

Delaminace pomocí střížných sil byla vyzkoušena s využitím peristaltického čerpadla, které zajišťovalo cirkulaci disperze ze zásobní nádoby skrz hadičku a zúženou trysku zpět do zásobní nádoby (obrázek 38). Při testech byla zachována stejná koncentrace fenylfosfonátu vápenatého, jako při využití ultrazvuku, tedy $c = 1 \text{ g/l}$. Výkon čerpadla byl nastaven na 70 %, což při použitém průměru hadičky ID6 odpovídá průtoku 350 ml za minutu. Disperze byla kontinuálně přečerpávána 1 h, následně byl odebrán vzorek a disperze byla ponechána volně stát do dalšího dne. Disperze vykazovala výrazný mléčný zákal, který se během 24 hodin v podstatě vůbec neusadil.



Obrázek 38 - Fotografie exfoliační aparatury s peristaltickým čerpadlem

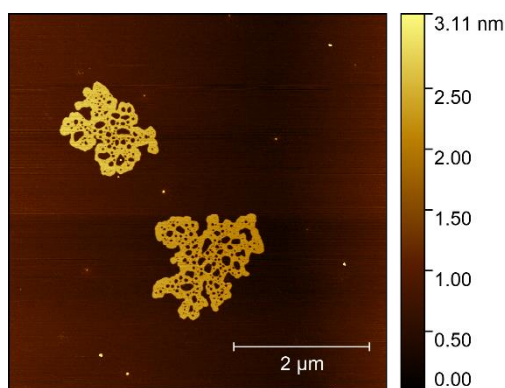
Odebraný vzorek byl odstředěn na stolní centrifuze dle klasického schématu, tedy 5 minut na 3, 6 resp. 9 tisíc otáček za minutu, u všech frakcí se projevil Tyndallův efekt, i když u vzorku odstředěného na 9000 otáček byl poměrně nevýrazný. Měření vzorků pomocí dynamického rozptylu světla přineslo v podstatě stejné výsledky pro vzorek odstředěný na 3 i na 6 tisíc otáček. Tomu odpovídají i výsledky z AFM (obrázek 39). Vzorky jsou tvořeny poměrně pravoúhlými lamelami, typickými pro vícevrstvý fenylfosfonát vápenatý, jejichž průměrná detekovaná tloušťka se s vyššími otáčkami odstředění snížila o 35 nm. Vzorek odstředěný při 9000 otáček neobsahoval žádné tyto lamely, jen malé množství fragmentů do velikosti 40 nm. Koncentrace těchto fragmentů byla však natolik nízká, že nebylo možné vyhodnotit data z DLS.



Obrázek 39 - AFM topologie částic exfoliovaných pomocí přečerpávání skrz jehlu, A - vzorek odstředěný na 3000 otáček, B - vzorek odstředěný na 6000 otáček

I v tomto případě byl hodnocen vliv času, zda s delší dobou přečerpávání dojde ke zlepšení efektivity exfoliace a bude u některých částic dosaženo kompletní delaminace. Čas byl prodloužen na 4 a 8 hodin, ale ani u vzorku odebraného po 8 hodinách nebyly nalezeny jednovrstvé lamely. Na druhou stranu je možné konstatovat, že se jedná o velice efektivní způsob dispergace lamelárních částic. Mléčný zákal byl stabilní několik dní. Druhým neméně důležitým poznatkem je fakt, že, na rozdíl od použití samotného ultrazvuku, nedochází k výraznému rozlámání částic.

Pro zvýšení efektivity delaminace byla vyzkoušena i kombinace střižných sil vznikajících při proudění kapalin a normálových sil, které převládají při použití ultrazvukové lázně. Vzorek byl připraven ve stejné koncentraci, jako při použití samotného čerpadla. Výsledný vzorek je směs vícevrstvých částic (výška desítky nanometrů) s monovrstvami (výška 1,5 – 1,7 nm). Detekované monovrstvy nicméně obsahují poměrně dost defektů (obrázek 40).

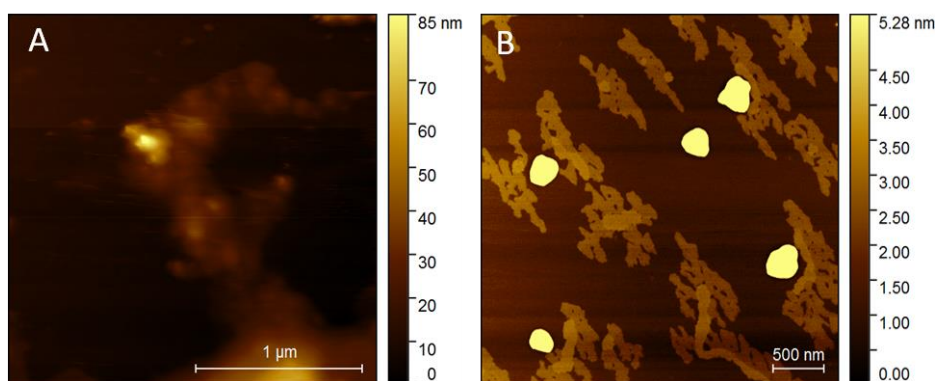


Obrázek 40 - Částice CaPhP po exfoliaci peristaltickým čerpadlem v kombinaci s ultrazvukem

4.2.3.3 Exfoliace vysokootáčkovým homogenizérem

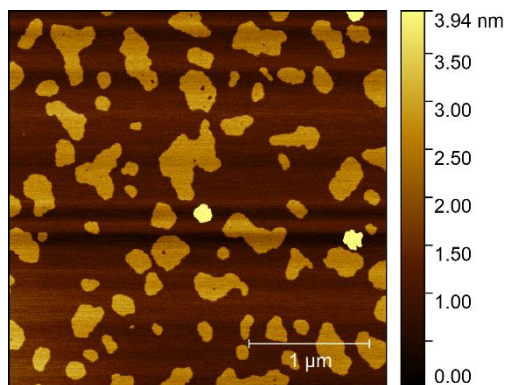
Princip fungování vysokootáčkového homogenizéru řady IKA ultraturrax® je založen na otáčení rotoru uvnitř stacionární trubice rychlostí až 25 000 otáček za minutu. Složky směsi jsou nasávány do úzké štěrbině mezi rotorem a statorem, kde jsou působením střížných sil navzájem míseny. Původním určením těchto zařízení je mísení kapalných složek a příprava emulzí. V praxi se však ukazuje, že se jedná o dobrý nástroj pro dispergaci nanočástic a v případě vrstevnatých materiálů i o vhodné zařízení pro jejich exfoliaci. Tyto homogenizéry jsou nabízeny v široké škále pracovních objemů, od malých laboratorních přístrojů na vzorky objemu mililitrů, až po průmyslové stroje s kapacitou v litrech. Velkou výhodou je vysoká účinnost těchto zařízení a s ní spojená nízká časová náročnost, kdy ke zpracování vzorku stačí řádově minuty. Využitelnost zařízení pro exfoliaci byla otestována opět na fenylfosfonátu vápenatém.

Nejprve byl sledován vliv použitých otáček a času působení při zachování stejné koncentrace částic, jako ve všech předešlých experimentech ($c = 1 \text{ g/l}$). První vzorek byl exfoliován při středním výkonu (tedy při cca 13 000 otáček/minutu) 1 hodinu. (Reálně experiment trval déle, protože laboratorní přístroj této třídy není uzpůsoben k nepřetržitému chodu a bylo nutné exfoliaci přerušovat). Následně byl připraven vzorek exfoliovaný při stejných otáčkách po dobu 5 minut a vzorek exfoliovaný při maximálním výkonu (25 000 otáček/min) taktéž 5 minut. Ze získaných výsledků vyplývá, že dlouhý čas exfoliace vede ke kompletní destrukci materiálu. Na snímcích z AFM nelze nalézt nic, co by připomínalo lamelární částice, ve vzorku jsou přítomny pouze neforemné shluky materiálu (obrázek 41A). Při zkrácení doby na 5 minut byly v obou případech detekovatelné lamely tvořené jednou vrstvou o výšce 1,6 nm s laterálními rozměry ve stovkách nanometrů (obrázek 41B). Vzhledem k tomu, že vzorek připravený při nejvyšších možných otáčkách nebyl významně jiný než vzorek připravovaný při střední rychlosti, v zájmu snížení opotřebení motoru byly následující vzorky připravovány při nižších otáčkách, tedy při 13000 rpm.



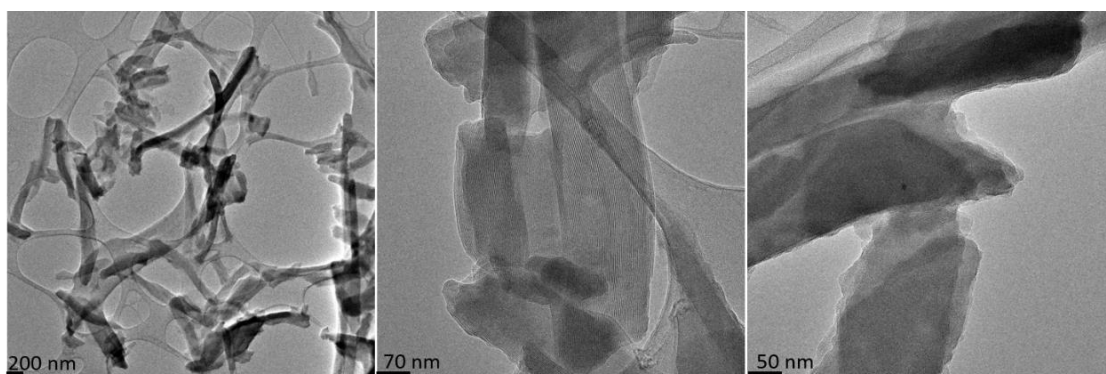
Obrázek 41 - AFM sken vzorku po exfoliaci pomocí ultraturraxu A) Zničený materiál po příliš dlouhém působení střížných sil B) Exfoliované lamely při minutovém působení

Využití vysokootáčkového homogenizéru se ukázalo jako metoda vhodná díky malé časové náročnosti. Pro potřeby přípravy kompozitů bylo nutné optimalizovat postup s ohledem na nutnost dosáhnout vyšší koncentrace disperze částic. Kompromisem mezi vyšším výtěžkem kompletně delaminovaných částic a dostatečnou koncentrací pro využití při přípravě kompozitů se ukázala koncentrace 5 g/l. Dalším faktorem ovlivňujícím množství kompletně exfoliovaných částic je celkové množství suspenze proháněné skrz dispergační nástavec. Pro používané laboratorní zařízení je nejvhodnější provádět exfoliaci v dávkách po 50 ml. Na tomto místě považuji za vhodné připomenout, že AFM analýza je prováděna u vzorků odstředěných při 6000 otáčkách po dobu 5 minut. Kompletně delaminované lamely (obrázek 42) tedy nepředstavují veškerý materiál přítomný ve vzorku. V připravené disperzi je stále přítomno značné množství částic tvořených různým počtem vrstev, které jsou během odstředění odstraněny. Z experimentů ovšem vyplývá, že průměrná výška i těchto částic se oproti výchozímu materiálu snižuje. Obsah monovrstev se dle mého názoru pohybuje kolem 10 %, což je odhad vycházející z experimentálního odpaření rozpouštědla a zvažení zbylého sedimentu. Tato metoda je bohužel zatížena značnou chybou, protože při odpařování malých objemů jsou zbytkové hmotnosti velmi malé a odpařovat velké objemy se z hlediska hodnoty získané informace nevyplatí. Překvapivě otázka reálné koncentrace monovrstev ve finálním vzorku vědeckou komunitu zabývající se exfoliací příliš netrápí. Z diskusí vedených na mezinárodních konferencích i ze studia publikovaných článků vyplývá, že pro autory podstatná je především prokázaná přítomnost monovrstev, to znamená, že zvolená kombinace metody exfoliace a vybraných podmínek pro daný typ materiálu funguje. Na druhou stranu, pokud není finální aplikace exfoliovaných materiálů podmíněna speciálními vlastnostmi, které materiál získá pouze ve formě monovrstvy (jako je tomu např. u grafenu, či MXenů), pak není důvod trvat na kompletní delaminaci a podstatný je především deskovitý charakter získaných částic a jejich poměr stran.



Obrázek 42 - Exfoliované částice CaPhP po optimalizaci procesu

K provedeným analýzám byla doplněna i transmisní elektronová mikroskopie (obrázek 43). Na snímcích lze pozorovat jednotlivé částice a lamely, které jsou seskupeny do aglomerátů. Tyto aglomeráty vznikají až při vysychání vzorku při jeho přípravě pro měření, což je zřejmé z náhodného uspořádání desek na sobě (velké překrývají malé, desky jsou pootočený do různých směrů). Díky transmisní elektronové mikroskopii bylo také potvrzeno, že si lamely zachovávají v ploše pravidelnou strukturu.



Obrázek 43 - TEM snímky exfoliovaného fenylfosfonátu vápenatého

4.2.4 Exfoliace směsných fosfonát-fosforitanů a fosforečnanů vápenatých

Z nově připravených materiálů, v nichž se mění množství fenylových skupin, byly v lékovkovém testu otestovány vzorky CaPhP- HPO_3 _1:1, CaPhP- HPO_4 _3:1 a CaPhP- HPO_4 _3:1b a také fosforitan $\text{Ca}(\text{HPO}_3)$ a fosforečnan $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$. Průběh testu je na obrázku 44 a vyhodnocení v tabulce 32. Vzorek čistého fosforitanu splnil test pro všechna uvedená rozpouštědla, a ačkoliv během 24 hodin došlo k sedimentaci materiálu, Tyndallův jev byl zcela zřetelný. U vzorku CaPhP- HPO_3 _1:1 se Tyndallův efekt projevil u alkoholů, ale vzorek nebyl kompatibilní ani s destilovanou vodou ani s acetonem. Stejně lze vyhodnotit test pro CaPhP- HPO_4 _3:1, kde zákal v alkoholech přetrval i 24 hodin po ukončení působení ultrazvuku. Na rozdíl od čistého fenylfosfonátu vápenatého, byl pro směsný materiál Tyndallův efekt pozorovatelný i v acetonu. Vzorky s butylaminem sedimentovaly prakticky ihned po vytažení

z ultrazvukové lázně, s výjimkou butanolu, kde naopak nedošlo vůbec k sedimentaci, ale ve všech rozpouštědlech kromě acetonu byl jasně zřetelný světelný pruh. Vzorky čistého fosforečnanu nebyly kompatibilní s destilovanou vodou a ethanolem, v ostatních rozpouštědlech byl jasně zřetelný laserový paprsek a prakticky nedošlo k sedimentaci. Z výsledků je zřejmé, že záměna části fenylových skupin za hydroxyly fosforečnanu nemá žádný efekt pro zvýšení kompatibility s vodným prostředím. Na příkladu ethanolu lze dokumentovat, že vhodné rozpouštědlo nelze jednoduše odhadnout ani na základě podobnosti chemického složení, ani na základě známé kompatibility s jiným systémem.

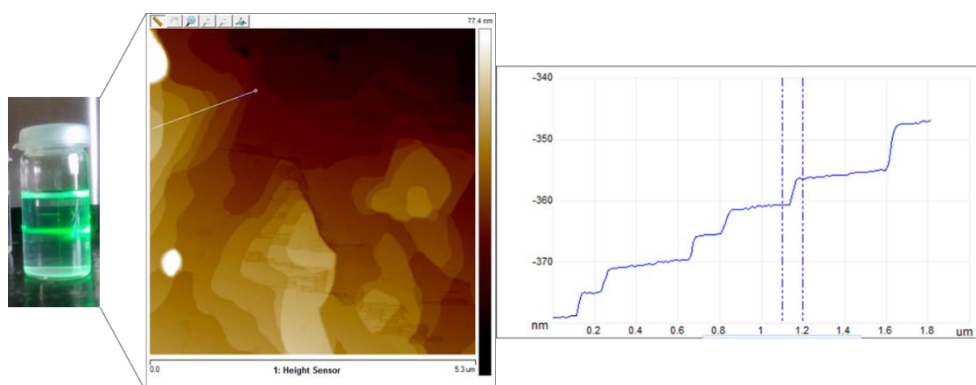
Tabulka 32 - Vyhodnocení testu rozpouštědel pro fosforitany a fosforečnany

Rozpouštědlo	Materiál				
	Ca(HPO ₃)	CaPhP- HPO ₃ _1:1	Ca(HPO ₄)	CaPhP- HPO ₄ _3:1	CaPhP- HPO ₄ _3:1b
Destilovaná voda	+T	+	-	-	T
Isopropylalkohol	+T	+T	++T	++T	T
Ethanol	+T	+T	-	++T	T
Butanol	+T	+T	++T	++T	++T
Aceton	+T	-	++T	-T	-
Legenda					
-	Vzorek zcela sedimentoval do 1 h od ukončení UZ				
+	Zákal přetrval po 1 h stání				
++	Zákal přetrval po 24 h stání				
T	Po 24 h byl pozorován Tyndallův jev				



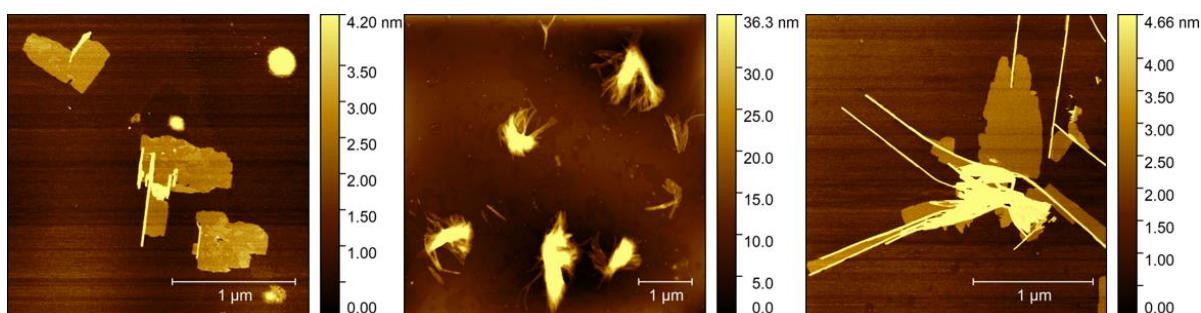
Obrázek 44 - Ilustrace průběhu lékovkového testu rozpouštědel pro směsné materiály. Pořadí rozpouštědel zleva doprava: destilovaná voda, IPA, ethanol, butanol, aceton.

Vzorky s obsahem fosforitanových skupin byly exfoliovány v isopropylalkoholu pomocí ultrazvukové lázně. U vzorku CaPhP-HPO₃_1:1 dochází ve srovnání s čistým fenylfosfonátem vápenatým k méně významné destrukci lamel. Získané částice si zachovávají pravoúhlý charakter a typická výška lamel se pohybuje mezi 1,5 – 30 nm. Laterální rozměry lamel jsou však ve srovnání se vzorky CaPhP exfoliovaného pomocí ultraturraxu menší. Při působení ultrazvuku na vzorek čistého fosforitanu vápenatého prakticky nedochází k plošné destrukci lamel. Na AFM skenech je možné detekovat lamely s výškou v jednotkách nanometrů s laterálními rozměry ve stovkách nanometrů, ale také stupňovité útvary podobné zikkuratům, které pravděpodobně odpovídají neexfoliovanému materiálu, protože lamely nejsou uspořádány náhodně, ale od větších k menším (obrázek 45).



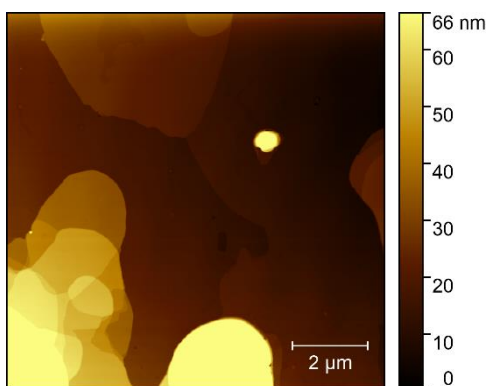
Obrázek 45 – Ilustrační obrázek delaminace fosforitanu vápenatého v acetonu při použití ultrazvukové lázně – vlevo Tyndallův efekt, uprostřed AFM sken topologie částic podobných zikkuratům, vpravo zobrazení výšky jednotlivých stupňů

Při hodnocení vzorků připravených exfoliací pomocí ultraturraxu bylo zjištěno, že metoda s použitím střižných sil pro dané materiály není vhodná. Vyhodnocení topologie vzorků pomocí AFM ukázalo, že pro fosforitan lze plošných lamel nalézt poměrně málo, zato vzorek obsahuje velké množství útvarů tvořených tenkými jehlicovitými krystaly, které připomínají téměř chuchvalce vláken (obrázek 46). Obdobná situace nastala i pro CaPhP-HPO₃_1:1.



Obrázek 46 - Fosforitan po exfoliaci pomocí ultraturraxu vlevo plošné lamely, uprostřed jehlicovité útvary, vpravo kombinace obojího.

Naopak tomu je pro vzorky obsahující skupiny fosforečnanové. Při exfoliaci v ultrazvukové lázni jsou výsledky prakticky stejné, jako pro čistý fenylfosfonát vápenatý. Exfoliace pomocí střižných sil je ale efektivnější. Vzorek čistého fosforečnanu vápenatého obsahuje po exfoliaci převážně lamely o výšce 1,8 – 2,2 nm, což odpovídá třem vrstvám, s délkou v jednotkách mikrometrů. U materiálu CaPhP-HPO₄_3:1 je vzorek po exfoliaci tvořen částicemi dvouvrstvými s laterálními rozměry v mikrometrech (obrázek 47). Jednotlivé lamely jsou dokonce větší než pro samotný fosforečnan.

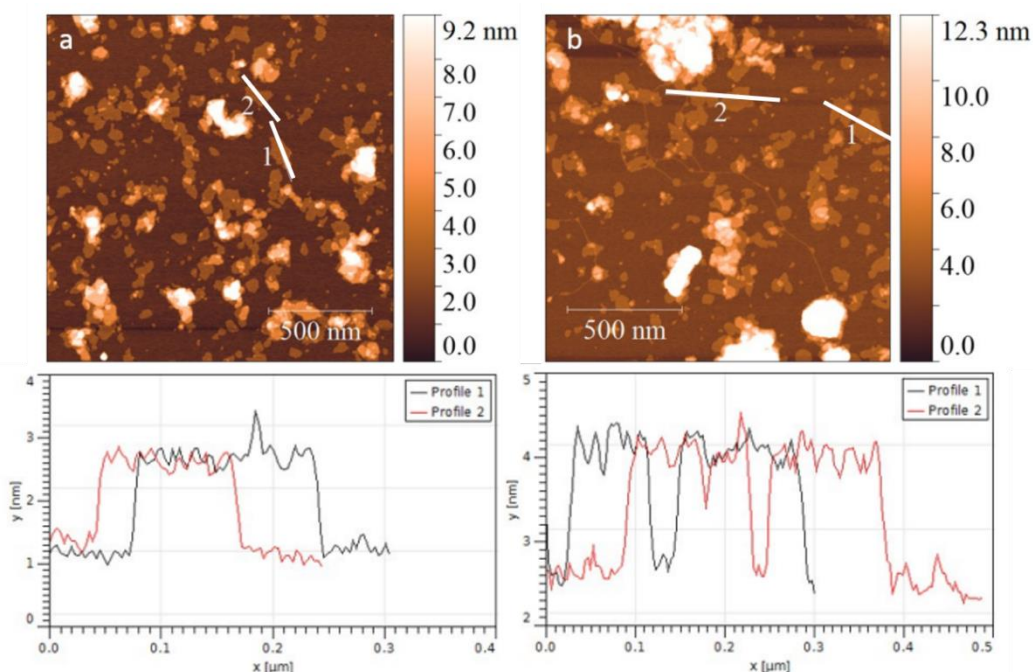


Obrázek 47 - Částice CaPhP-HPO₄_3:1 exfoliované pomocí ultraturraxu, AFM sken 10 x 10 µm

4.2.5 Exfoliace 4-sulfofenylfosfonátu zirkoničitého

U 4-sulfofenylfosfonátu zirkoničitého byl při exfoliaci zkoumán vliv množství přítomných $\text{-SO}_3\text{H}$ skupin, přidavek exfoliačních činidel do exfoliační směsi a vliv typu mechanického působení.

Vzorky s obsahem sulfo skupin 35 %, 65 % a 90 % (ZrSPhP0.7-1.8) byly exfoliovány pomocí ultrazvuku. Za stejných podmínek proběhla i exfoliace v přítomnosti aminoalkoholů, které byly zastoupeny aminoethanolem až aminohexanolem (ZrSPhP1.3_A2-A6). Tyto molekuly jsou také schopné tvořit se 4-sulfofenylfosfonátem zirkoničitým stabilní interkaláty [80]. Z vyhodnocení získaných vzorků pomocí AFM vyplývá, že všechny vzorky (ZrSPhP0.7-1.8) po exfoliaci obsahují jednovrstvé lamely a také směs částic vícevrstevných s výškou kolem 40 nm. Laterální rozměry částic jsou spíše menší (pod 200 nm). Lze tedy konstatovat, že materiál lze exfoliovat bez ohledu na množství přítomných sulfoskupin. V případě interkalátů s aminoalkoholy se předpokládá, že přítomnost aminoalkoholu s delším uhlíkatým řetězcem bude exfoliaci usnadňovat více, nepotvrdil. Mezi vzorky nebyl žádný podstatný rozdíl, jak je patrné z AFM snímků pro aminoethanol a aminohexanol (obrázek 48).



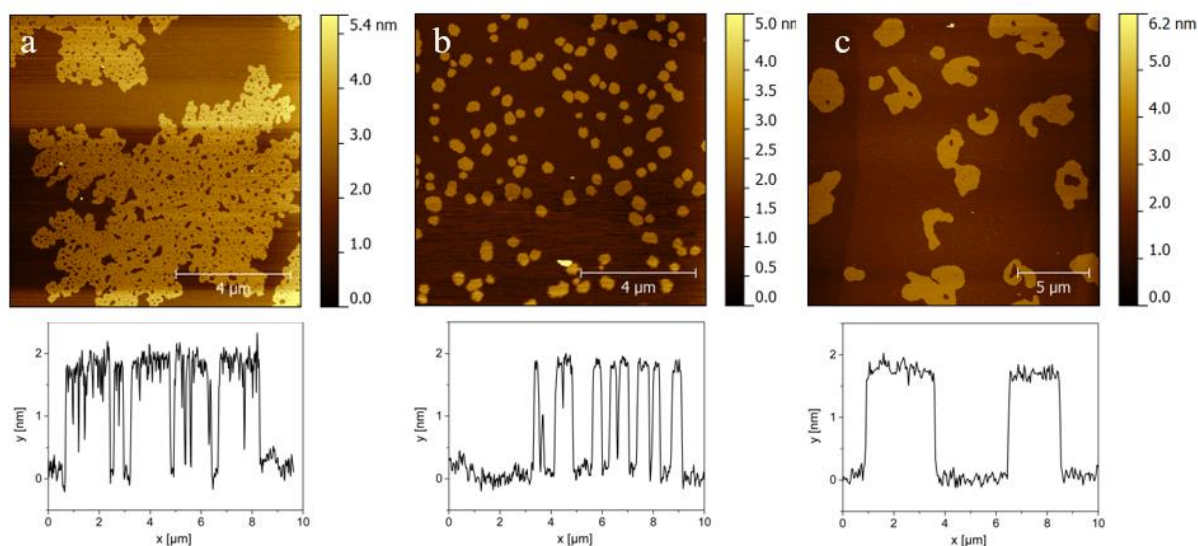
Obrázek 48 - Porovnání vzorků a) exfoliovaných s aminoethanolem (ZrSPhP1.3_A2) a b) exfoliovaných s aminohexanolem (ZrSPhP1.3_A6), [80]

Použití vysokootáčkového homogenizéru místo ultrazvuku přineslo v tomto případě lamely s větší laterální velikostí od 500 nm až po několik μm . Tyto lamely však obsahovaly mnoho defektů – díry a členité okraje (obrázek 49a). Svým vzezřením hodně připomínaly „krajku“, která vzniká při exfoliaci fenylfosfonátu vápenatého kombinací ultrazvuku a přečerpáváním skrz jehlu. Tyto defekty nebyly

přítomné u vzorku, který byl před exfoliací neutralizován pomocí HCl. Vzniklé lamely byly však opět menších laterálních rozměrů (obrázek 49b)

Použití hydroxidu tetrabutylamonného, který byl popsán jako exfoliační činidlo pro alfa-modifikaci hydrogenfosfátu zirkoničitého [81,82], se v případě sulfofenylfosfonátu neosvědčilo. Bez ohledu na použitou mechanickou metodu se nepodařilo detekovat žádné jednovrstvé lamely. Ani neutralizace kyselinou chlorovodíkovou nepřinesla žádné zlepšení. Ve vzorku nebylo možné pomocí AFM detekovat žádné lamely, pouze substanci pěnové konzistence, jejíž bubliny po dotyku měřicího hrotu popraskaly.

Nejlépších výsledků bylo dosaženo s použitím triethylaminu a ultratrraxu. V tomto případě byly vzniklé lamely prakticky bez defektů s laterálními rozměry až 5 μm (obrázek 49c). Neutralizace se na výsledných lamelách nijak neprojevila.

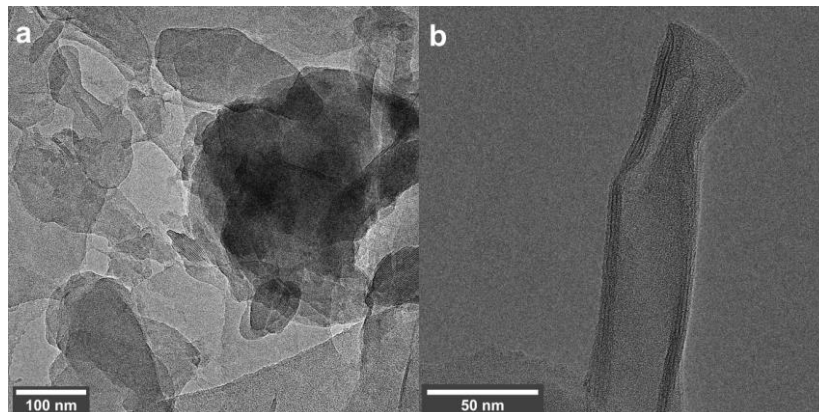


Obrázek 49 - Vzorky ZrSPhP exfoliované pomocí ultratrraxu v přítomnosti: a) aminoethanolu, b) aminoethanolu s následnou neutralizací a c) triethylaminem.

Vliv použitého rozpouštědla (voda/isopropylalkohol) není zcela zřejmý. Vzorky připravené ve vodě vypadají na AFM skenech jako aglomeráty, nicméně uspořádání jednotlivých lamel je náhodné jako v domečcích z karet (house-of-cards), což napovídá, že tyto útvary vznikají až při přípravě vzorku pro měření během jeho sušení. Tento problém se u isopropylalkoholu neprojevil, pravděpodobně z důvodu lepšího smáčení slídového substrátu.

Vzorky připravené s triethylaminem byly nasnímány také pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Na snímcích (obrázek 50) lze nalézt lamely, jejichž tvar a velikost odpovídají snímkům pořízeným pomocí AFM. Tyto lamely jsou opět náhodně navrstveny na sebe, takže předpokládáme, že aglomerovaly během přípravy vzorku. Při pečlivém zkoumání okrajů aglomerátů se podařilo nalézt některé lamely i jednotlivě. Tyto lamely mají ohnuté okraje, případně jsou některé přímo zarolované

do tvaru kornoutku. Toto chování je zaznamenáno tam, kde jsou částice ZrSPhP v přímém kontaktu s podložní karbonovou mřížkou. Pravděpodobně se tedy jedná o projev nekompatibility polárních částic s nepolárním substrátem. Tato pozorování jsou v souladu s měřeními pomocí AFM, kde pro měření nebylo možné použít uhlíkový substrát.



Obrázek 50 - TEM snímky ZrSPhP exfoliovaného v isopropylalkoholu v přítomnosti triethylaminu pomocí ultraturraxu: a) Náhodně navrstvené lamely v uspořádání „house-of-cards“, b) detail samostatné lamely na okraji zarolované do tvaru kornoutku

4.2.6 Exfoliace podvojných vrstevnatých hydroxidů

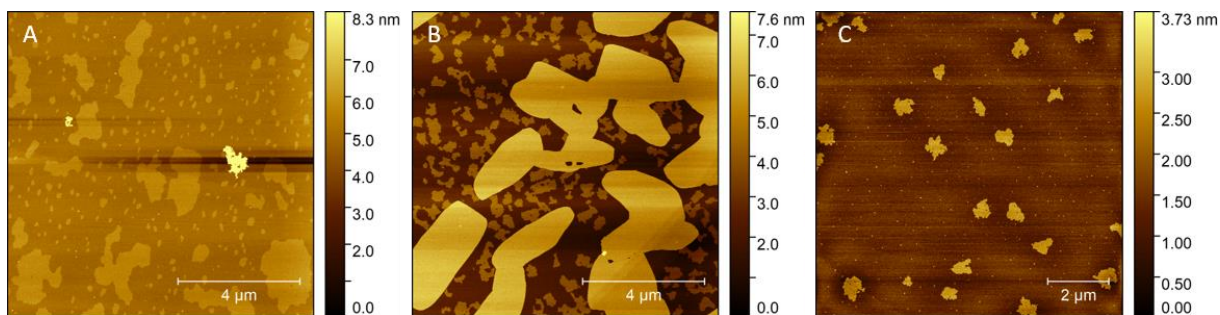
Testování rozpouštědel pro podvojně vrstevnaté hydroxidy bylo provedeno na připravených materiálech se složením zinek-hliník pro dodecylsulfátový (ZnAl-DDS), laktátový (ZnAl-LAC) a uhličitánový aniont (ZnAl-CO₃). Výsledky experimentu jsou shrnuté v následující tabulce 33. Ze získaných dat je zřejmé, že interkalovaný aniont má vliv na kompatibilitu daného materiálu s rozpouštědlem a tedy i na úspěšnost exfoliace v dané kapalině. Tato pozorování jsou v souladu s výsledky získanými při exfoliaci 4-sulfofenylfosfonátu zirkoničitého, která byla popsána výše, i s poznatkami z literatury [83]. Obecně lze shrnout, že pro exfoliaci LDH typu ZnAl jsou vhodné alkoholy, dimethylformamid a chloroform. Destilovaná voda vykazovala Tyndallův jev pro všechny tři typy LDH, nicméně ve vzorku s ZnAl-DDS se tvoří výrazné množství pěny, takže tato kombinace se neosvědčila. Oba organické anionty mají pozitivní vliv na kompatibilitu s ethylacetátem, kde uhličitánová forma zcela sedimentovala ihned po vytažení z ultrazvukové lázně. Přesně naopak tomu je u acetonu, který byl vhodný pouze pro uhličitánovou formu LDH.

Na základě získaných dat z testu rozpouštědel a z předchozích poznatků exfoliace CaPhP, byla exfoliace provedena v isopropylalkoholu pomocí vysokootáčkového homogenizéru Ultraturrax. Hodnocení proběhlo dle metodiky popsané výše. Ve všech případech došlo ke snížení počtu vrstev pro jednotlivé částice (obrázek 51). V případě interkalovaného dodecylsulfátu se naměřená výška výsledných lamel pohybovala mezi 0,7 a 1,1 nm, což odpovídá jedné vrstvě materiálu a značí to, že během procesu došlo

k deinterkalaci, která podpořila kompletní exfoliaci. Plošná velikost částic je však velmi různorodá. V případě interkalovaného laktátu s nejvyšší pravděpodobností nedochází ke kompletní exfoliaci na monovrstvy, ale typicky se vyskytují lamely s tloušťkou 3,5 nm, což by mělo odpovídat dvěma vrstvám. Dvěma vrstvami by měly být tvořeny i exfoliované částice uhličitánové formy, jejichž tloušťka 1,6 nm je v podstatě u všech detekovaných lamel stejná. Poměrně homogenní je i tvar a velikost získaných částic, které jsou sice mnohem menší než částice s interkalovaným laktátem, ale nevyskytují se zde výrazně navzájem tvarově odlišné částice.

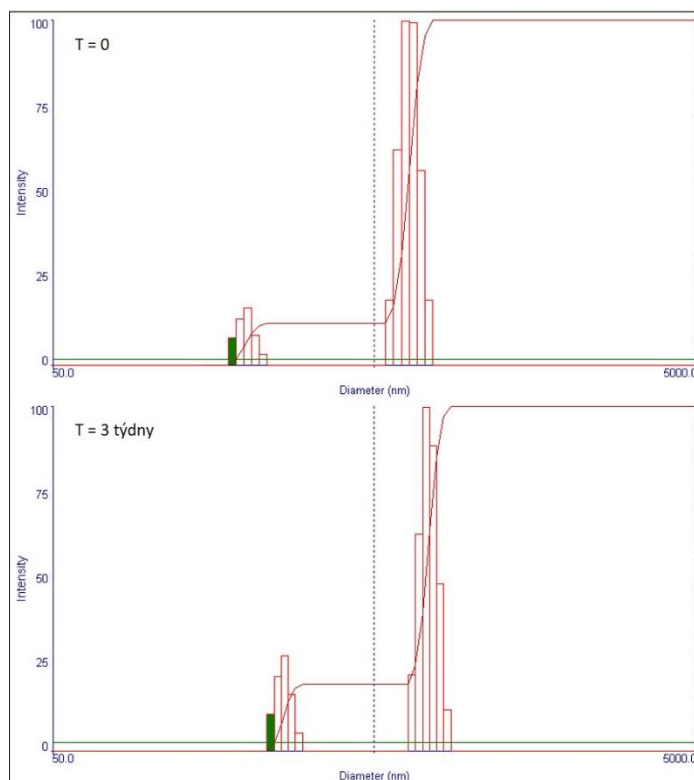
Tabulka 33 - Vyhodnocení testu vhodných rozpouštědel pro LDH

	Materiál		
Rozpouštědlo	ZnAl-DDS	ZnAl-LAC	ZnAl-CO ₃
Destilovaná voda	T*	+T	+T
Isopropylalkohol	++T	+T	+T
Ethanol	++T	+T	+T
Butanol	++T	+T	+T
Aceton	-	-	+T
Ethylacetát	+T	+T	-
Cyklohexanon	Slabý T	-	+T
Dimethylformamid	+T	+T	+T
Toluen	-	-	-
Chloroform	+T	+T	+T
Legenda			
-	Vzorek zcela sedimentoval do 1 h od ukončení UZ		
+	Zákal přetrval po 1 h stání		
++	Zákal přetrval po 24 h stání		
T	Po 24 h byl pozorován Tyndallův jev		
* Vzorek nesedimentoval ale na povrchu se tvořilo množství pěny			



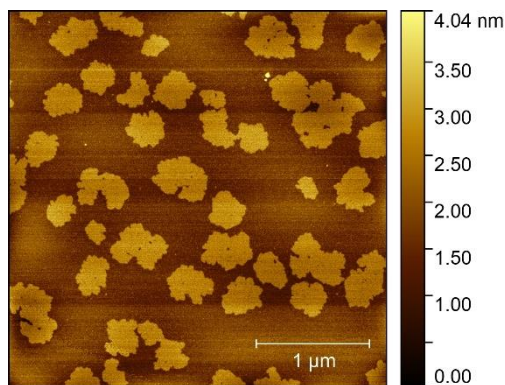
Obrázek 51 - Exfoliované částice ZnAl-DDS (A), ZnAl-LAC (B) a ZnAl-CO₃ (C); snímky z AFM, sken 10 x 10 μm

S uhličitanovou formou exfoliovaných částic se pracovalo nejvíce, vzorek byl tedy hodnocen i z hlediska dlouhodobé stability. Měření velikosti částic v čase pomocí DLS ukázalo, že naměřené hodnoty se prakticky nemění ani po třech týdnech (obrázek 52), kdy bylo sledování ukončeno.



Obrázek 52 - Záznam výsledku měření velikosti exfoliovaných částic ZnAl-CO₃ v isopropylalkoholu. Měřeno pomocí DLS ihned po přípravě vzorku a po třech týdnech stání při laboratorní teplotě.

Vzorek ZnAl-LAC byl exfoliován také metodou v ultrazvuku, aby se zjistilo, zda je možné tímto způsobem dosáhnout kompletní delaminace na monovrstvy, což nebylo dosaženo pomocí ultraturraxu. Otestována byla destilovaná voda i isopropylalkohol. Při působení ultrazvuku v destilované vodě dochází k delaminaci na homogenní lamely s výškou 5 nm, což odpovídá třem vrstvám, s laterálními rozměry částic 2 μm (obrázek 53). V isopropylalkoholu na proti tomu za stejných podmínek dochází k výrazné fragmentaci lamel a isopropylalkohol v kombinaci s ultrazvukem rozhodně nelze pro daný materiál doporučit.



Obrázek 53 - Lamely ZnAl-LAC získané exfoliací ultrazvukem ve vodě.

4.3 Příprava a charakterizace nanokompozitů

4.3.1 Nanokompozity s fosfonáty

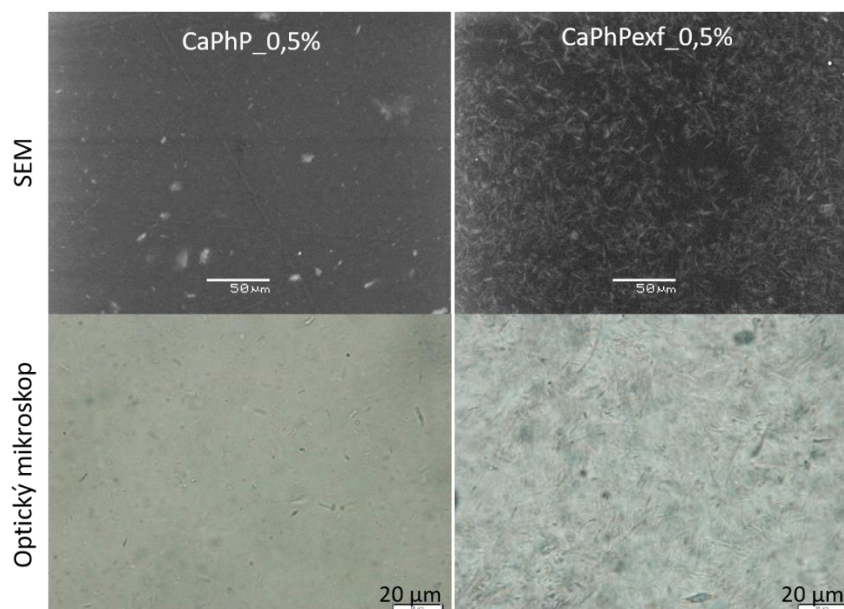
Fenylfosfonát vápenatý je svým hybridním organicko-anorganickým charakterem a zároveň vrstevnatou strukturou velmi slibný materiál pro uplatnění v polymerních kompozitech. Jako modelový systém byl vybrán vysokosušinový epoxid CHS-520 vytvrzovaný Jeffaminy (difunkční polyetheramin) s předpokladem, že by přítomnost fenylových skupin mohla pozitivně ovlivnit kompatibilitu plniva s matricí. Částice fenylfosfonátu vápenatého doposud nebyly využity jako plnivo polymerních kompozitů, proto byly prvotní testy zaměřené především na způsob a kvalitu dispergace plniva v matrici a na vliv přítomnosti plniva na základní vlastnosti kompozitu. Fenylfosfonát vápenatý byl zpracován jak v podobě neexfoliovaného mikroplniva, tak ve formě exfoliovaných lamel. Stejným způsobem byly zpracovány i lamely získané exfoliací směsného fosfonát-fosforečnanu vápenatého a samotného vrstevnatého fosforečnanu vápenatého. Dále byl učiněn předpoklad, že přítomnost vrstevnatého fenylfosfonátu vápenatého v polymerní matrici by na základě zvýšeného bariérového efektu a také díky přítomnosti fosforu, měla vést ke snížení hořlavosti systému. Tento jev byl otestován nejen u epoxidu, ale také u polyurethan-akrylátového zátěru na textilní tkanině. 4-sulfofenylfosfonát zirkoničitý nebyl pro přípravu kompozitů využit, neboť jsou vstupní suroviny pro jeho přípravu výrazně dražší.

4.3.1.1 Kompatibilita plniv s polymerní matricí

Částice všech typů fenylfosfonátů vápenatých bylo možné do vysokosušinového epoxidu CHS-520 úspěšně zpracovat za vzniku stabilní pasty. Zásadní rozdíl však představovala náročnost zpracování mikročásticové a exfoliované formy. V případě standardních částic CaPhP bylo pro získání homogenní disperze v epoxidu nezbytné použít techniku dispergace pomocí třecího tráválce a zároveň bylo potřeba využít dispergační aditivum. Získaná pasta však byla hladká, bez viditelných aglomerátů a stabilní bez viditelné sedimentace více než 6 měsíců. V případě exfoliovaných částic bylo dostatečné pro získání

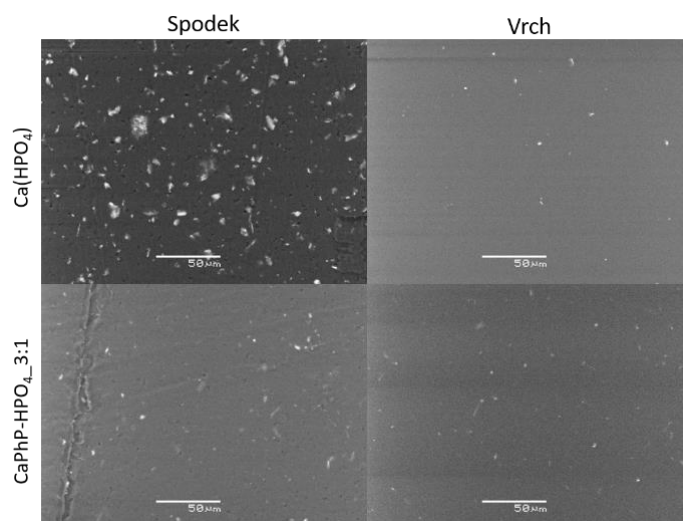
homogenní disperze míchání klasickým dispergačním kotoučem při relativně nízkých otáčkách (350 rpm) a dispergační aditivum nebylo potřeba. Stejně se při dispergaci chovaly částice fosfonáty-fosforečnanu a fosforečnanu s tím rozdílem, že u fosforečnanu docházelo časem k částečné tvorbě sedimentu, který bylo ale možné opětovně rozmíchat bez použití přístrojového vybavení.

Pro hodnocení distribuce částic v polymerní matrici byly použity vzorky ve formě volných filmů o mokré tloušťce 200 μm a 400 μm , které byly nasnímány pomocí optického a elektronového mikroskopu. Ze snímků vzorků CaPhP je patrné, že částice v exfoliované i neexfoliované formě jsou rovnoměrně distribuovány a v objemu je možné nalézt tyčinkové útvary s délkou několik mikrometrů. Že se skutečně jedná o částice plniva, bylo potvrzeno pomocí prvkové analýzy EDX, kdy byl detekován vápník a fosfor. Význam exfoliace je dobře patrný při porovnání snímků vzorků se stejným procentním plněním (na obrázku 54 vzorky s 0,5 hm.%). Množství individuálních částic je u vzorku s exfoliovanými lamelami na první pohled vyšší než u vzorku s neexfoliovaným materiálem.



Obrázek 54 - Porovnání vzorků filmů s mikročásticovým (vlevo) a exfoliovaným (vpravo) plnivem

V případě materiálů s vyšším obsahem hydroxylových skupin CaPhP-HPO₄_3:1 a fosforečnanu dochází k rozdílnému chování při zasychání vzorků. Zatímco pro CaPhP-HPO₄_3:1 je rozdíl mezi množstvím detekovatelných lamel na spodní a vrchní straně fólie (spodní strana je při přípravě na polypropylenové podložce) malý, u částic fosforečnanu je již významný. Během zasychání filmu dochází k migraci těchto částic k podkladu. Popsaný rozdíl je zachycen na snímcích SEM na obrázku 55.

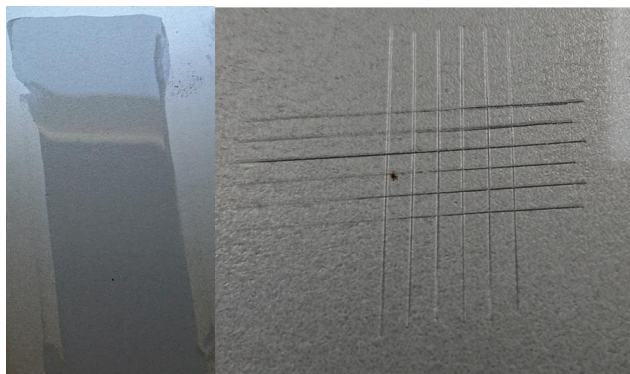


Obrázek 55 – Porovnání množství částic plniva na spodní a vrchní straně fólie s exfoliovaným fosforečnanem a CaPhP-HPO₄_3:1. U částic fosforečnanu dochází během zasychání k významné sedimentaci částic.

4.3.1.2 Vlastnosti kompozitu

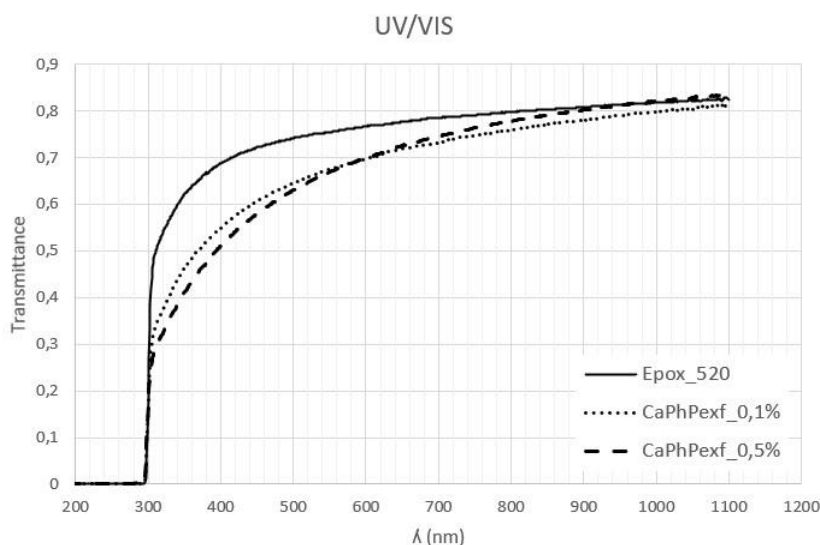
Přítomnost částic fenylfosfonátu vápenatého v epoxidu CHS-520 má pozitivní vliv na rozlivové vlastnosti systému. Při přípravě volných filmů štěrbinovým aplikátorem na polypropylenovém substrátu bylo možné vynechat komerční rozlivové aditivum BYK-3550 již při 1 % ním plnění mikročásticovou formou a při 0,1 % ním plnění exfoliovanou formou. Kvalitní rozliv vykazovaly i vzorky plněné směsným fosfonát-fosforečnanem (CaPhP-HPO₄_3:1). Připravené volné filmy z plněných systémů byly homogenní v tloušťce, nelámaly se ani netrhaly, na rozdíl od fólií samotného epoxidu, které jsou poměrně křehké. Filmy připravené s exfoliovanou formou částic jsou ale tenčí, než by odpovídalo dané mokré tloušťce, což znamená, že v systému zůstává malé množství neodpařeného isopropylalkoholu, který vytěká až při zasychání filmu.

Vliv částic na adhezi systému k různým typům substrátů byl otestován pro sklo, dřevo, plech a hydroizolační fólii (PVC) a vyhodnocen pomocí tzv. mřížkové zkoušky, kdy se hodnotí, zda je možné lak sloupnout pomocí adhezivní pásky s definovanou lepivostí z plochy, která je narušena navzájem kolmými řezy (viz detail pro plech na obrázku 56). Přítomnost částic nezhorsila adhezi epoxidového systému ke sklu, dřevu ani plechu, kde všechny vzorky včetně samotného epoxidu zkoušce vyhověly. Na druhou stranu přítomnost částic nezlepšila adhezi k hydroizolační fólii, kde byl náťah natolik nesouvislý, že mřížková zkouška nebyla provedena.



Obrázek 56 Ilustrace použití exfoliovaného fenylfosfonátu vápenatého v epoxidu CHS-520. Vlevo nátaž na kovovém plechu, vpravo detail mřížky po provedení mřížkového testu.

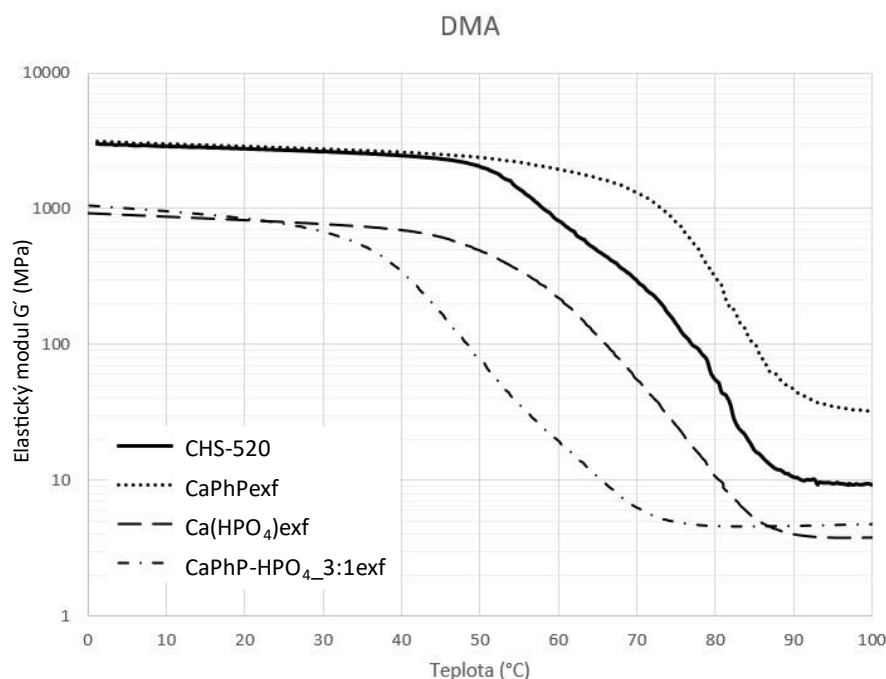
Vliv plniva na optické vlastnosti připravených fólií byl proměřen pomocí UV/VIS spektroskopie. Absorpční pás samotného fenylfosfonátu vápenatého (kolem 270 nm) se nachází v oblasti pod absorpční hranou samotné polymerní matrice (300 nm), nelze proto jeho přítomnost identifikovat. Z poklesu transmitance je však jasně patrný rozptyl záření na částicích plniva. U exfoliované formy částic není výrazný rozdíl mezi propustností fólií s různým procentem plnění. Na obrázku 57 je pro ilustraci záznam z měření fólií s 0,1 hm.% exfoliovaných částic a 0,5 hm.%. Při vlnové délce 550 nm je pokles transmitance oproti neplněnému systému o přibližně 10 %.



Obrázek 57 - Záznam měření optické propustnosti epoxidových fólií plněných exfoliovaným CaPhP.

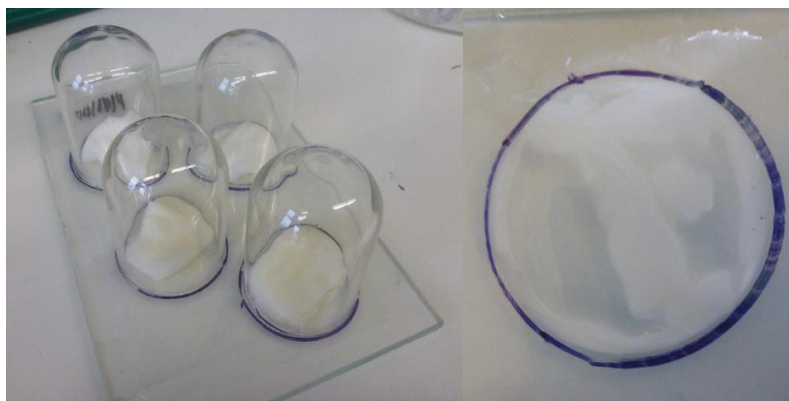
Připravené kompozity byly dále zhodnoceny z hlediska dynamicko-mechanických vlastností. V případě fenylfosfonátu vápenatého při půl procentním plnění dochází k posunu T_g k vyšším hodnotám u mikročásticové i exfoliované formy. Mikročásticové plnivo v plnění 0,5 hm.% mírně snižuje hodnotu elastického modulu v teplotním rozmezí mezi 0 °C a 45 °C (2599 MPa oproti 2700 MPa), zatímco exfoliované částice ji při stejném hmotnostním plnění mírně zvyšují (2800 MPa). Žádný pozitivní efekt

při 0,5 hm.% se neprojevil ani v případě směsného fenylfosfonátu-fosforečnanu CaPhP-HPO₄_3:1 ani v případě fosforečnanu. Jejich exfoliovaná forma snižuje hodnotu elastického modulu při 23 °C přibližně na polovinu oproti samotnému epoxidu a i teplota T_g je posunuta k nižším hodnotám, jak je patrné z grafického záznamu měření na obrázku 58.



Obrázek 58 - Grafický záznam změny elastického modulu s teplotou pro vzorky epoxidu CHS-520 plněného exfoliovanými fosfonáty (0,5 hm.%) v porovnání s neplněným systémem.

Vliv plniva na odolnost filmu vůči působení chemických látek byl testován dle metodiky popsané v normě ČS EN ISO 2812-3:2007: stanovení odolnosti kapalinám, metoda s použitím savého materiálu. Na testované vzorky byl přiložen čtvereček buničiny, který byl namočen v 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové (respektive NaOH) a dané místo bylo zakryto skleněným kloboučkem. Doba působení kapalin byla 1 h a 24 h. Po zvolené době působení byly kloboučky i vatové čtverečky odstraněny a oblast působení byla vysušena čistým vatovým čtverečkem. Standardní neplněná fólie vydrží beze změny působení zásady, odolnost kyselinám je horší a po 24 hodinách působení HCl se fólie kroutí a křehne. U fólií plněných mikročásticovou formou CaPhP po jedné hodině působení NaOH nebyly patrné žádné změny, po 24 hodinách bylo dobře znatelné místo dotyku ochranného kloboučku s fólií. U HCl byl patrný lehký zákal už po 1 h působení a po 24 hodinách bylo místo dotyku zřetelně bíle zakalené a fólie se v daném místě kroutila. U exfoliované formy byl výsledek stejný. Lze tedy konstatovat, že ke zvýšení odolnosti nedošlo a naopak dochází k negativním vizuálním změnám materiálu. Záznam z průběhu zkoušky a detail fólie s bílým zákalem je na obrázku 59.



Obrázek 59 - Ukázka provedení testu chemické odolnosti (vlevo) a detail na bílý zákal fólie vzniklý po 24 hodinách působení 0,1M roztoku HCl (vpravo).

4.3.1.3 Testování hořlavosti

Látky obsahující ve své struktuře fosfor jsou zkoumány z hlediska využití jako retardéry hoření polymerních systémů jakožto environmentálně příznivější alternativa k halogenovaným sloučeninám [84], které jsou sice účinné, ale při hoření vytváří zdravotně závadné látky. Fenylfosfonát vápenatý obsahuje ve své struktuře nejen fosfor, ale i vázané molekuly vody, zároveň by se měl příznivě projevit bariérový efekt daný jeho vrstevnatým charakterem.

První byla otestována aplikace do vysokosušivého epoxidu CHS-520. Připraveny byly vzorky s exfoliovaným i neexfoliovaným plnivem v koncentraci 0,5 % s očekáváním pozitivního vlivu exfoliace na zvýšení bariérového efektu a následným snížením hořlavosti systému. Vzorky byly analyzovány dle ISO 4589-2, bylo tedy určeno limitní kyslíkové číslo, které udává, kolik procent kyslíku musí být v okolní atmosféře, aby zapálený vzorek stále hořel. Výsledky ukázaly, že exfoliace neměla žádný pozitivní vliv na snížení hořlavosti systému, dokonce kyslíkové číslo bylo nižší než pro standardní neplněný epoxid. V případě neexfoliovaných částic se slabý efekt projevil, byl proto připraven i vzorek s 5 % plněním, kde došlo k vzestupu kyslíkového čísla z 19 na 21. Pro uplatnění v praxi je však tento efekt nedostatečný.

Druhá aplikace byla otestována v zátěrovém systému pro úpravu textilií. V tomto případě bylo možné dosáhnout násobně vyšší koncentrace plniva. Zátěrový systém na bázi polyuretan akrylátu byl nanesen na netkanou PES textilií. Test proběhl dle normy ISO 3795 s tím rozdílem, že pro test bylo využito zařízení PYROSTOP, které má mírně odlišné konstrukční prvky, a především hořák je napojený na propan-butan a nikoliv na zemní plyn. Vzorek s plnivem snížil rychlost hoření oproti samotnému zátěru zhruba o čtvrtinu z 231 mm/min na 176 mm/min.

4.3.2 Nanokompozity s podvojnými vrstevnatými hydroxidy

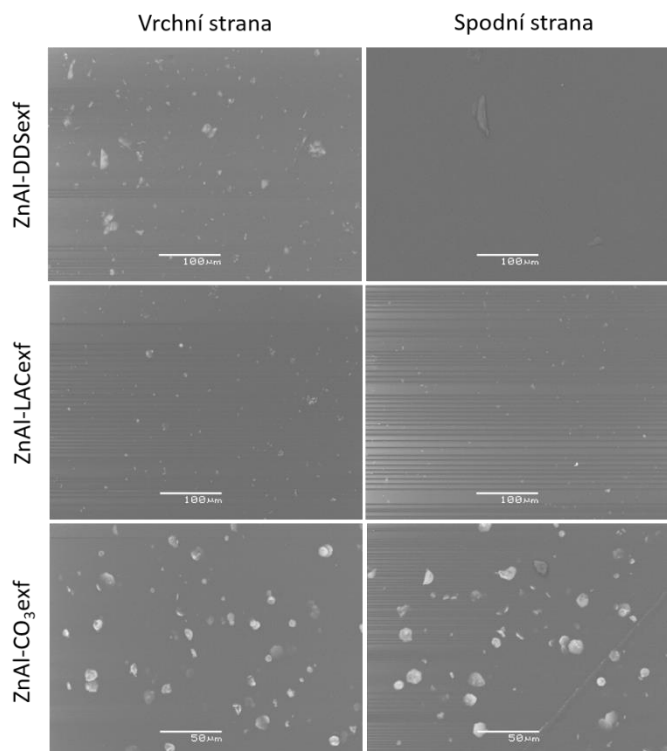
Podvojně vrstevnaté hydroxidy byly testovány ve vysokosušinovém epoxidu CHS-520 stejně jako výše zmíněné fenylfosfonáty. Dále byl využit vodou ředitelný epoxidový systém CHS-200 V, a také polyurethan-akrylátový lak LV-CC 220.

4.3.2.1 *Kompatibilita plniv s polymerní matricí*

Vysokosušinový epoxid CHS-520

Kvalitně dispergovat hydrotalcity do vysokosušinové epoxidové polymerní matrice se ukázalo jako netriviální problém. Technika dispergace pomocí třecího tříválce, která je vhodná pro vrstevnatá plniva s flexibilnější vrstvou jako jsou například fosfonáty nebo grafen, je pro LDH používaného typu zinek-hliník zcela nevhodná. Lamely jsou pro dispergaci tímto způsobem příliš křehké. Na tříválci připravená polymerní pasta vysokosušinového epoxidu při vizuálním hodnocení splňuje požadavky: je hladká, neobsahuje žádné viditelné aglomeráty a lze ji ředit čistým epoxidem pro získání požadované koncentrace LDH v systému. Při použití přístrojové zobrazovací techniky se však ukázalo, že částice v získané pastě jsou rozdrobeny a rozbity na malé fragmenty, což vede ke ztrátě hlavní výhody vrstevnatých plniv – jejich plošného charakteru.

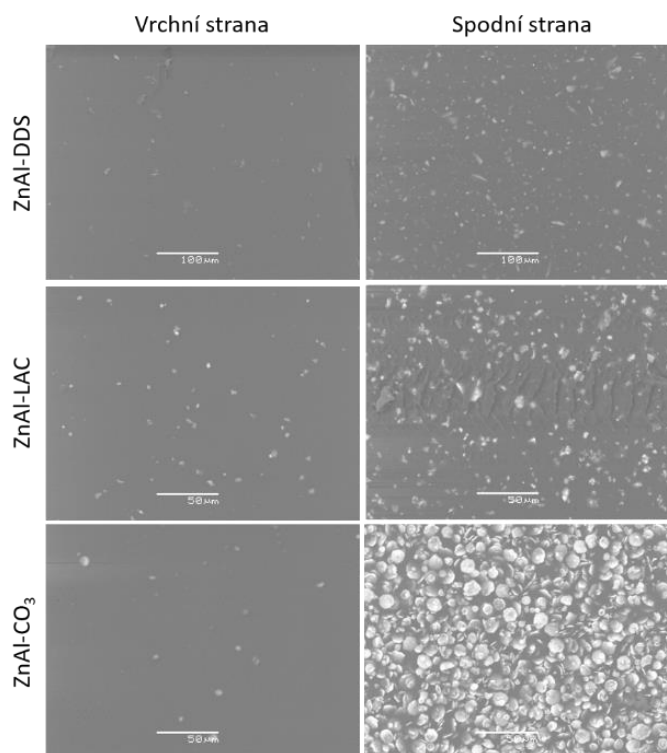
Dispergace práškových hydrotalcitů do vysokosušinového systému probíhala pouze za pomoci mechanického míchadla vybaveného dispergačním kotoučem při vyšších otáčkách (600 ot/min). V tomto případě si částice zachovávají svůj původní charakter, nicméně především pro LDH s laktátem (ZnAl-LAC) je samotný dispergační kotouč nedostatečný a v připravených vzorcích zůstanou i okem viditelné aglomeráty částic. Dalším problémem je přílišné napětí vzorků během dispergace, které se nepodařilo odstranit ani při použití odpěňovacího aditiva. Provedené pokusy lze stručně shrnout tak, že z hlediska kompatibility bylo v případě mikročásticové formy dosaženo nejlepších výsledků u vysokosušinového epoxidu s uhličitánovou formou LDH. Naproti tomu při použití exfoliovaných lamel bylo možné částice plniva do vysokosušinového epoxidového systému zapracovat. Plošná distribuce částic plniva v polymerní matrici byla homogenní, jak je patrné ze snímků pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem (obrázek 60). Při porovnání vrchní a spodní strany filmu pro ZnAl-DDSexf byl však znatelný rozdíl mezi množstvím jednotlivých částic, více jich je na vrchní straně.



Obrázek 60 - SEM analýza fólií epoxidu CHS-520 s exfoliovanými LDH. Porovnání množství detekovaných částic na spodní a vrchní straně fólie.

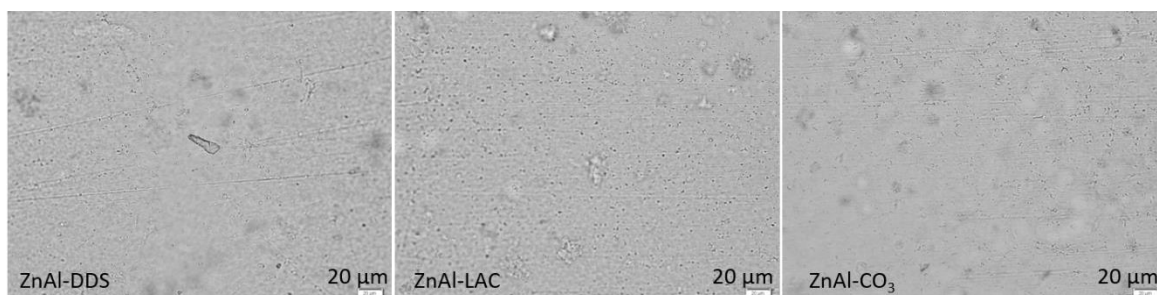
Vodou ředitelný epoxid CHS-200 V

Do vodou ředitelného systému CHS-200 V bylo možné zapracovat mikročasticové plnivo pomocí dispergačního kotouče při použití nižších otáček (350 rpm) tak, že materiál viditelně nesedimentoval. Přítomnost plniv navíc výrazně snížila tekutost systému. Během přípravy filmů štěrbinovým aplikátorem ale byly detekovány aglomeráty. U ZnAl-LAC byly aglomeráty tak velké, že po vytvrzení filmu hmatatelně vystupovaly z hmoty. Naopak vzorek s uhličitánovou formou okem viditelné aglomeráty neobsahoval. Oproti standardu byl patrný pouze lehký mléčný zákal fólie. Dle SEM analýzy lze konstatovat, že laterální distribuce částic byla dobrá, ale během vytvrzování došlo k sedimentaci plniva a prakticky veškeré detekovatelné částice jsou na spodní straně fólie (obrázek 61).



Obrázek 61 - Distribuce částic LDH v epoxidu CHS-200 V, porovnání množství částic na vrchní a spodní straně.

V případě exfoliovaných částic došlo během jejich zpracování k výraznému naředění systému, protože na rozdíl od vysokosušivého epoxidu, nebylo možné vodný systém zahřát pro odpaření isopropylalkoholu. Nedošlo ale k žádné viditelné aglomeraci ani sedimentaci. Připravené fólie se však vyznačovaly velmi špatným odvodem náboje a nebylo možné pořídit kvalitní snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu. K distribuci částic lze tedy pouze konstatovat, že vzorky neobsahovaly žádné výrazně větší aglomeráty částic, které by bylo možné pozorovat okem, nebo pomocí optického mikroskopu (obrázek 62).

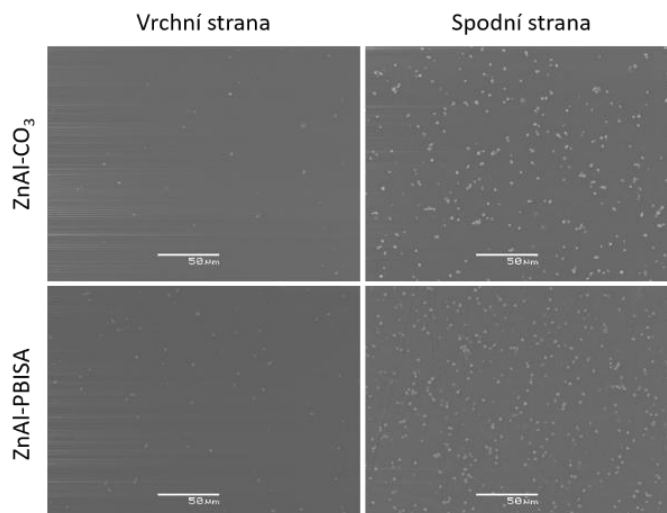


Obrázek 62 – Snímky fólií plněných LDH pořízených optickým mikroskopem.

Polyuretan-akrylátový lak LV CC 220

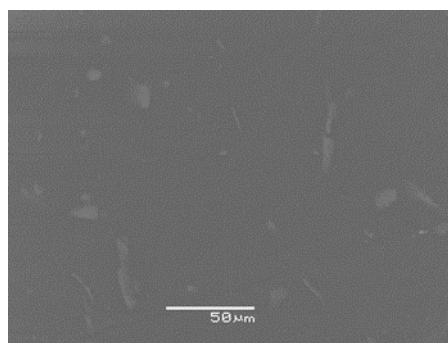
V případě polyuretan-akrylátového laku LV CC 220 byla zpracována mikročásticová forma ZnAl-CO₃, ZnAl-PBISA-1 a pro porovnání i samotná PBISA. V obou případech hydrotalcitů se plnivo podařilo

dispergovat bez viditelných aglomerátů. Při stání vzorku se objevila částečná sedimentace, ale úsadu bylo možné opětovně rozmíchat bez použití přístrojového vybavení. Laterální distribuce částic byla v obou případech homogenní, opět je ale možné nalézt více plniva na spodní straně filmu. Pro částice ZnAl-PBISA-1 je rozdíl mezi vrchní a spodní stranou menší (obrázek 63).



Obrázek 63 - Fólie polyuretan-akrylátového laku LV CC 220 s LDH, porovnání množství částic na vrchní a spodní straně filmu.

V případě zpracování samotné PBISA je rozložení částic v ploše nehomogenní. Místy se tvoří shluky částic, zatímco na jiném místě částice nejsou detekovatelné vůbec (obrázek 64).



Obrázek 64 - Částice PBISA (světlá místa) ve fólii.

4.3.2.2 Vlastnosti kompozitů

Vysokosušinný epoxid CHS-520

Používané podvojné vrstevnaté hydroxidy, na rozdíl od fenylfosfonátu vápenatého, nemají žádný pozitivní vliv na rozliv vysokosušinného epoxidového systému CHS-520. Pro získání vzorků volných filmů bylo tedy nezbytné využít rozlivové aditivum. Připravené fólie byly křehké a lámavé, ale v případě exfoliované formy plniv byl tento jev mírně potlačen.

Mikročásticová forma plniv neprokázala dostatečnou kompatibilitu plniv s matricí, vliv na dynamicko-mechanické vlastnosti byl sledován pouze u exfoliované formy. Z naměřených hodnot (tabulka 34) vyplývá, že přítomnost exfoliovaných částic ovlivňuje teplotu skelného přechodu epoxidu. Vyšší Tg bylo dosaženo pro dodecylsulfát v plnění 1 % i 0,5 % (ZnAl-DDSexf_0,5%, ZnAl-DDSexf_1%) a pro 0,5 %-ní plnění laktátové formy (ZnAl-LACexf_0,5). V případě vyššího obsahu laktátové formy došlo naopak ke snížení Tg. V případě ZnAl-CO₃exf došlo ke snížení Tg pro obě připravené koncentrace. Nejvyšší hodnoty elastického modulu bylo dosaženo pro 0,5%-ní plnění uhličitanovou formou, nejnižší pak pro 0,5 %-ní plnění ZnAl-LAC.

Tabulka 34 - Vyhodnocení měření DMA pro vzorky vysokosušivého epoxidu CHS-520 plněného exfoliovanými částicemi LDH. Řazeno dle vzrůstající hodnoty elastického modulu G' při 23 °C.

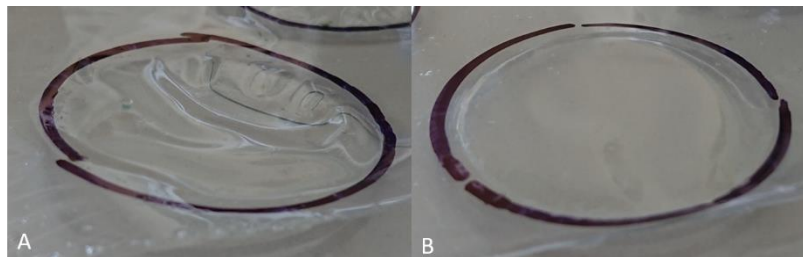
Vzorek	G' (MPa)	Tg (°C)
ZnAl-LACexf_0,5%	2042	75
ZnAl-DDSexf_0,5%	2251	73
Standard	2288	70
ZnAl-DDSexf_1%	2400	77
ZnAl-LACexf_1%	2519	62
ZnAl-CO ₃ exf_0,5%	2608	67
ZnAl-CO ₃ exf_1%	2656	63

Vliv plniva na odolnost filmu vůči působení chemických látek byl testován dle metodiky popsané v normě ČS EN ISO 2812-3:2007: stanovení odolnosti kapalinám, metoda s použitím savého materiálu. Na testované vzorky byl přiložen čtvereček buničiny, který byl namočen v 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové (respektive NaOH) a dané místo bylo zakryto skleněným kloboučkem. Doba působení kapalin byla 1 h a 24 h. Po zvolené době působení byly kloboučky i vatové čtverečky odstraněny a oblast působení byla vysušena čistým vatovým čtverečkem. Na žádné z plněných fólií se neprojevil negativní změny, standard se po 24 hodinách působení HCl v místě dotyku smršťoval a kroutil.

Vodou ředitelný epoxid CHS-200 V

Fólie připravené z vodou ředitelného systému CHS-200V s neexfoliovaným plnivem byly homogenní v tloušťce, nelámaly se ani netrhaly. Přítomnost částic nezhoršila jinak dobrou adhezi k podkladu. Vzhledem k přítomnosti aglomerátů a výrazné sedimentaci plniva během vytvrzování, které jsem zmínila v předchozím textu, nebyly hodnoceny mechanické vlastnosti. Byl však proveden test odolnosti filmu vůči působení chemických látek dle metodiky popsané výše. Neplněná fólie epoxidu CHS-200 V se zkroutila v místě dotyku obou kapalin již po 1 hodině působení, u plněných systémů došlo po 1 hodině

ke zkroucení vlivem působení zásady také u všech vzorků. Naopak u kyseliny plněné fólie odolaly s výjimkou ZnAl-LAC_5%, která se po 24 hodinách působení HCl také zkroutila. Na obrázku 65 je pro ilustraci detail standardní fólie po 24 hodinách působení HCl a stejné místo pro vzorek E2_ZnAl-DDS, kde ke změně vlastností nedošlo.

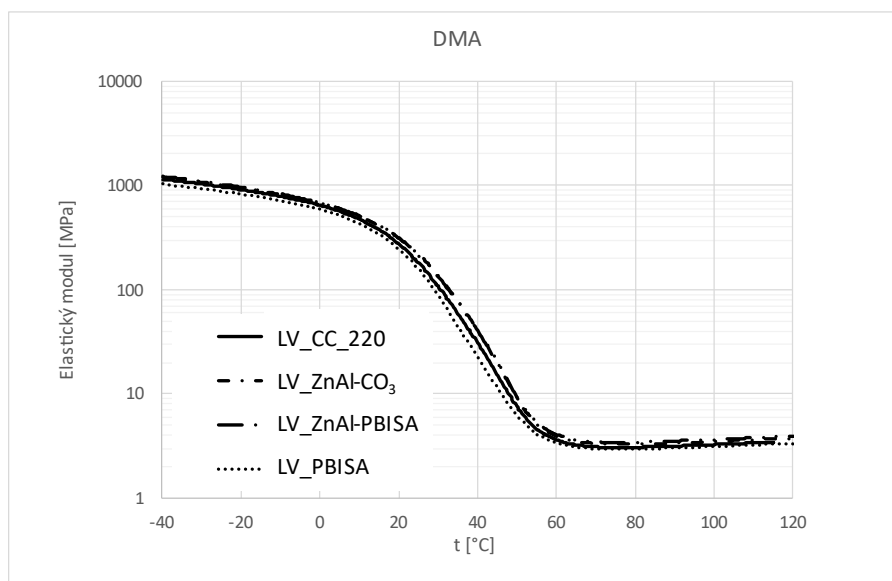


Obrázek 65 - Detail epoxidové fólie CHS-200 V po 24 h působení HCl, A) Standard, B) E2_ZnAl-DDS_5%

Problémem vzorků připravených s exfoliovaným plnivem byla jejich nízká tloušťka, protože při použití vodného systému nebylo možné odpařit přebytečný isopropylalkohol a došlo tedy k významnému snížení obsahu sušiny. Fólie se nepodařilo sloupnout z podkladové polypropylenové destičky bez jejich roztržení. Vlastnosti těchto vzorků tedy nebyly hodnoceny.

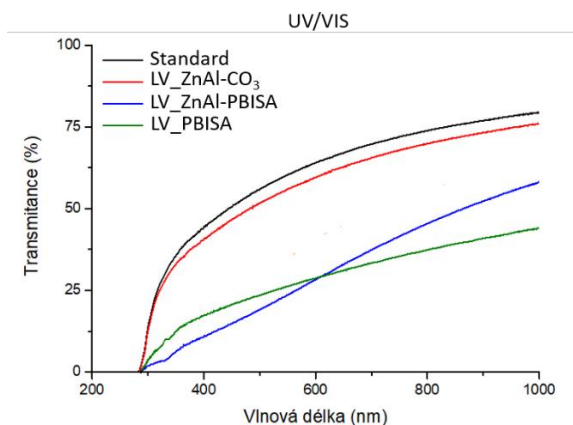
Polyuretan-akrylátový lak LV CC 220

Polyuretan-akrylátový lak LV CC 220 si i při použití plniv zachoval dobré rozlivové vlastnosti. Připravené fólie byly homogenní v tloušťce a ohebné. Při testování adheze k různým substrátům byl náťah kvalitní i na skle a hydroizolační fólii, kde byl také proveden test odolnosti vůči vodě, ve kterém plněné vzorky uspěly, protože nedošlo k žádným negativním změnám. Při měření dynamicko-mechanických vlastností připravených fólií lze konstatovat, že přítomnost plniva má na dynamicko-mechanické vlastnosti pouze minimální vliv (obrázek 66).



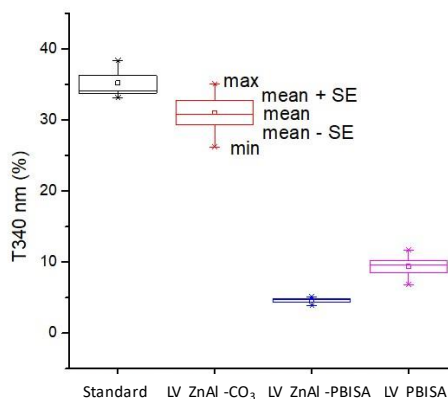
Obrázek 66 – Grafický záznam měření změny elastického modulu pro vzorky v laku LV_CC_220.

Optické vlastnosti byly změřeny pomocí UV-Vis HP 8453 v rozmezí 190 – 1100 nm s uložením vzorku na detektor pro minimalizaci vlivu rozptylu na pevných částech vzorku pro 5 různých míst fólie. Optická propustnost vzorků se výrazně lišila (obrázek 66). Největší propustnost vykazoval standard a fólie plněná uhličitanovou formou LDH. Vzorky LV_ZnAl-PBISA a LV_PBISA měly nízkou propustnost typickou pro rozptyl na opticky nehomogenních částech, v našem případě plnivu. Na vzorku LV_ZnAl-PBISA byl detekovatelný náznak absorpčního pásu v oblasti kolem 340 nm.



Obrázek 67 - Spektrální závislost optické propustnosti plněných fólií polyuretan-akrylátového laku

Pro možnost porovnat propustnost na jednotlivých vlnových délkách byly porovnány průměry propustnosti mezi jednotlivými vzorky. Statistický graf je uveden pro 340 nm, kde je náznak absorpčního pásu (obrázek 67). Z naměřených dat plyne, že u vzorku LV_ZnAl-PBISA dochází k nejvyšší absorpci záření vlnové délky 340 nm. Propustnost je na úrovni jedné desetiny oproti standardu. Za povšimnutí také stojí malé odchylky od střední hodnoty, což značí, že vlastnosti fólie jsou na všech měřených místech prakticky stejné, což je v souladu s pozorovanou homogenní distribucí plniva v systému. Vyvinutý UV absorbér vykazuje tedy vyšší absorpci záření v porovnání se samotnou organickou molekulou PBISA a zároveň podstatně zlepšuje její kompatibilitu s polyuretan-akrylátovým lakem LV CC 220.



Obrázek 68 - Porovnání optické propustnosti fólií při 340 nm.

5. Závěr

Předkládaná dizertační práce byla zaměřena na studium exfoliace vrstevnatých materiálů ze skupiny organofosfonátů kovů a podvojných vrstevnatých hydroxidů a možnosti jejich využití v polymerních kompozitech. Součástí práce byla syntéza studovaných materiálů. Byly připraveny a charakterizovány nové vrstevnaté materiály na bázi fenylfosfonátu vápenatého, ve kterých byla část fenylových skupin nahrazena vodíkem fosforitanu či hydroxylovou skupinou fosforečnanu s obecným vzorcem $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_x(\text{HPO}_3)_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_x(\text{HPO}_4)_{1-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tyto materiály vznikají, pokud je při přípravě použita směs fenylfosfonové a fosforité, respektive fosforečné kyseliny. Poměr kyselin musí být ve prospěch kyseliny fenylfosfonové, v opačném případě dochází ke vzniku více fází, případně k nežádoucím reakcím a tvorbě apatitu. Dále byly připraveny a charakterizovány podvojně vrstevnaté hydroxidy typu zinek-hliník, u kterých byl kladný náboj vrstev kompenzován uhličitánem (ZnAl-CO_3), dodecylsulfátem (ZnAl-DDS), laktátem (ZnAl-LAC) a 2-fenyl-5-benzimidazolsulfonátem (ZnAl-PBISA).

Stěžejní částí práce byl výzkum procesu exfoliace vrstevnatých materiálů pro přípravu lamel s tloušťkou v řádu nanometrů. Především byla vyvinuta jednoduchá metodika pro výběr vhodného rozpouštědla a systematický způsob hodnocení úspěšnosti procesu exfoliace na základě charakterizace exfoliovaných materiálů pomocí pozorování Tyndallova efektu a měření distribuce velikostí částic pomocí DLS, zabraňující zahlcení mikroskopie atomárních sil, což je jediná charakterizační technika, která přináší důkaz o přítomnosti vrstev s nanometrovou tloušťkou. Studována byla exfoliace pomocí ultrazvuku a exfoliace působením střižných sil. Ukázalo se, že pro některé materiály je efektivnější a vhodnější použít ultrazvuk, zatímco pro jiné je dobrých výsledků dosaženo pouze střižnými silami. Vyhodnocení pro jednotlivé materiály je uvedeno v příslušné části výsledků. Podstatným zjištěním je, že vhodnou metodu nelze vybrat pouze na základě podobnosti základní struktury materiálu, ale roli hrají i přítomné funkční skupiny.

Exfoliované materiály bylo možné připravit v dostatečném množství pro přípravu polymerních kompozitů. Byla ověřena kompatibilita a zpracovatelnost do vysokosušiny epoxidu CHS-520, vodou ředitelného systému CHS-200 V a dále do polyuretan-akrylátového laku LV CC 220. V případě fenylfosfonátu vápenatého a fosfonát-fosforečnanu vápenatého dochází k pozitivnímu ovlivnění aplikačních vlastností, především rozlivu a nivelace při nanášení vysokosušiny epoxidu. Fenylfosfonát vápenatý díky obsahu fosforu ve struktuře také působí na snížení hořlavosti a lze jej využít jako synergické aditivum do nátěrových systémů či kompozitů pro snížení hořlavosti. V případě podvojných vrstevnatých hydroxidů nedochází k pozitivnímu ovlivnění aplikačních vlastností vysokosušiny epoxidu, nicméně se přítomnost ZnAl-DDS pozitivně projevila na zvýšení odolnosti kyselinám u vodou ředitelného systému. Pro zvýšení UV stability bylo vyvinuto plnivo ZnAl-PBISA , které

umožnilo homogenní distribuci fotoabsorbující molekuly v polyuretan-akrylátovém laku LV CC 220. U podvojných vrstevnatých hydroxidů je nutné zdůraznit, že vyvinutý proces exfoliace je pro zapracování těchto plniv do polymerních systémů stěžejní, neboť při použití běžných dispergačních technik není možné plnivo zapracovat tak, aby nedošlo k rozdrobení lamel na menší fragmenty.

6. Publikační činnost

6.1 Odborné články

K. Kopecká, L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, P. Knotek, K. Zetková Layered calcium phenylphosphonate: a hybrid material for new generation of nanofillers Beilstein J. Nanotechnol. 9, 2018, 2906–2915; DOI:10.3762/bjnano.9.269

K. Kopecká, K. Melánová, L. Beneš, P. Knotek, M. Mazur, V. Zima, Exfoliation of layered mixed zirconium 4-sulfophenylphosphonate phenylphosphonates, Dalton Trans. 49 (2020) 3816–3823. <https://doi.org/10.1039/c9dt03883c>

M. Řezníček, D. Měřínská, M. Ovsík, M. Staněk, A. Dočkal, K. Kopecká, Influence of Nano-Filler Type on Technological Processing and Resulting Mechanical Properties, Mater. Sci. Forum. 952 (2019) 180–187. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.952.180>.

J. Navrátil, Z. Olmrová Zmrhalová, L. Beneš, J. Kašparová, K. Prouzová, V. Podzemná, T. Plecháček, Č. Drašar, Thermoelectric Properties of FeSb₂Te Based Ternary Skutterudites with Mo Nanoinclusions, Mater. Today Proc. 8 (2019) 592–599. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.058>.

M. Novotná, P. Knotek, T. Hanzlíček, P. Kutálek, I. Perná, K. Melánová, E. Černošková, K. Kopecká, TiO₂ Modified Geopolymers for the Photocatalytic Dye Decomposition, Crystals. 11 (2021) 1511. <https://doi.org/10.3390/cryst11121511>.

M. Srb, Y. Milasheuskaya, R. Jambor, K. Kopecká, P. Knotek, Low-Temperature Sn Nanoparticles Synthesis by Means of Tin(II) N,N-Complexes Reduction ChemistrySelect, 2021, vol. 6, no. 16, s. 3926-3931. ISSN: 2365-6549

6.2 Přednášky

K. Prouzová, L. Beneš, P. Knotek, K. Melánová, K. Zetková, Preparation of epoxy resin nanocomposite with layered calcium phenylphosphonate as a filler Workshop on Layered Materials, Třešť Castle, Česká republika, **1. – 5. 9. 2017**, přednáška, Book of Abstracts, OP09, ISBN: 978-80-87351-45-1

K. Prouzová, K. Melánová, L. Beneš, K. Zetková, V. Zima and P. Knotek, Layered Organophosphonates as Suitable Starting Materials for Production of Nanosheets via Top-down Approach, ANM 2018 International conference on Advanced nanomaterials Aveiro, Portugalsko, **18. – 20. 7. 2018**, přednáška Abstract book ID 216

K. Kopecká, K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, K. Zetková, P. Knotek, Preparation and exfoliation of new layered calcium phosphonates containing phosphate and phosphite groups, 7th International Workshop on Layered Materials, Kraków-Tomaszowice, Polsko, **9.-13. 9. 2018**, Přednáška, Book of Abstract p. 25, ISBN 978-83-950918-1-0

K. Kopecká, L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, P. Knotek, K. Zetková, Exfoliation via shear force – its suitability for various types of layered materials, Workshop Advances in low-dimensional materials, Liblice, Česká republika, **18. – 21. 9. 2018**, přednáška

V. Zima, K. Melánová, K. Kopecká, L. Beneš, P. Knotek Exfoliation of layered metal organophosphonates. 20th International Symposium on Intercalation Compounds, **2 - 6. 6. 2019**, Campinas, Brazil, přednáška
<http://siscone.com.br/uploads/ISIC2019/20190313031415000000408.pdf>

K. Kopecká, L. Beneš, K. Melánová, P. Knotek, V. Zima, K. Zetková, Nanoparticles as fillers for polymer nanocomposites: their preparation from layered precursors.; Workshop on layered materials, Liblice, Czech Republic **2. – 6. 9. 2019**, přednáška, Op07

6.3 Postery

K. Prouzová, L. Beneš, V. Zima, K. Melánová, P. Knotek, K. Zetková Exfoliation of Layered Phenylphosphonates of Alkaline-Earth Metals 19th International Symposium on Intercalation Compounds, Assisi, Itálie, **28. 5. – 1. 6. 2017**, poster, book of Abstracts p. 133

K. Prouzová, K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, P. Knotek, K. Zetková, Layered calcium Phenylphosphonate as a Filler for Polymer Nanocomposites, NANOCON 2017, Brno, Česká Republika **18. – 20. 10. 2017**, poster sborník str. 112, ISBN: 978-80-87294-78-9

L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, P. Knotek, K. Kopecká, Preparation of layered nanoparticles functionalized with sulfo groups by exfoliation of zirconium sulfophenylphosphonate, Workshop Advances in low-dimensional materials, Liblice, Česká republika, **18. – 21. 9. 2018**, poster

K. Kopecká, L. Beneš, K. Melánová, P. Knotek, V. Zima, K. Zetková, Layered double hydroxides: synthesis, exfoliation and dispersion in polymer systems. NanoOstrava 2019, 6th Nanomaterials and Nanotechnology meeting, **13. – 16. 5. 2019**, Ostrava. poster, P6, str. 19, ISBN: 978-80-248-4290-5

K. Melánová, K. Kopecká, L. Beneš, P. Kutálek, V. Zima Zn-Al layered double hydroxide intercalated with 2-phenyl-5-benzimidazolesulfonic – preparation, characterization and use as a filler for polymers, Po11, **8. – 11. 9. 2020**, Liblice, Česká republika, poster

6.4 Užitečný vzor

K. Kopecká, K. Zetková, V. Zima, K. Melánová, P. Knotek, L. Beneš, Fotoprotektivní aditivum zejména do nátěrových hmot a zalévacích pryskyřic. Praha. Úřad průmyslového vlastnictví 34817

7. Seznam literatury

- [1] M. Yi, Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>.
- [2] K.S. Novoselov, Graphene: materials in the Flatland (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 50 (2011) 6986–7002. <https://doi.org/10.1002/anie.201101502>.
- [3] R. Ma, T. Sasaki, Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5082–5104. <https://doi.org/10.1002/adma.201001722>.
- [4] A. Jawaid, J. Che, L.F. Drummy, J. Bultman, A. Waite, M.-S. Hsiao, R.A. Vaia, Redox Exfoliation of Layered Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano* 11 (2017) 635–646. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06922>.
- [5] H. Gao, S. Shori, X. Chen, H.-C. zur Loye, H.J. Ploehn, Quantitative analysis of exfoliation and aspect ratio of calcium niobate platelets, *J. Colloid Interface Sci.* 392 (2013) 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.079>.
- [6] G. Cunningham, M. Lotya, C.S. Cucinotta, S. Sanvito, S.D. Bergin, R. Menzel, M.S.P. Shaffer, J.N. Coleman, Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly between Compounds, *ACS Nano* 6 (2012) 3468–3480. <https://doi.org/10.1021/nn300503e>.
- [7] J. Kang, V.K. Sangwan, J.D. Wood, M.C. Hersam, Solution-Based Processing of Monodisperse Two-Dimensional Nanomaterials, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 943–951. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00643>.
- [8] C.N.R. Rao, H.S.S. Ramakrishna Matte, U. Maitra, Graphene Analogues of Inorganic Layered Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13162–13185. <https://doi.org/10.1002/anie.201301548>.
- [9] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M.G. Kanatzidis, M.S. Strano, J.N. Coleman, Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* 340 (2013) 1226419–1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- [10] L. Niu, J.N. Coleman, H. Zhang, H. Shin, M. Chhowalla, Z. Zheng, Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation, *Small* 12 (2016) 272–293. <https://doi.org/10.1002/sml.201502207>.
- [11] C. Backes, T.M. Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D. Hanlon, J.N. Coleman, Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation, *Chem. Mater.* 29 (2017) 243–255. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03335>.
- [12] C. Backes, B.M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B.R. Davies, P. Zhao, D. Hanlon, E.J.G. Santos, M.I. Katsnelson, W.J. Blau, C. Gadermaier, J.N. Coleman, Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation, *ACS Nano* 10 (2016) 1589–1601. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07228>.
- [13] V. Štengl, J. Henych, M. Slušná, P. Ecorchard, Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 167. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-167>.
- [14] H. Tao, Y. Zhang, Y. Gao, Z. Sun, C. Yan, J. Texter, Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials – an update, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 921–960. <https://doi.org/10.1039/C6CP06813H>.
- [15] E. Varrla, K.R. Paton, C. Backes, A. Harvey, R.J. Smith, J. McCauley, J.N. Coleman, Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender, *Nanoscale* 6 (2014) 11810–11819. <https://doi.org/10.1039/C4NR03560G>.
- [16] J.M. Tour, Scaling up exfoliation, *Nat. Mater.* 13 (2014) 545–546. <https://doi.org/10.1038/nmat3961>.
- [17] L. Liu, Z. Shen, M. Yi, X. Zhang, S. Ma, A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces, *RSC Adv.* 4 (2014) 36464–36470. <https://doi.org/10.1039/C4RA05635C>.

- [18] K.R. Paton, J. Anderson, A.J. Pollard, T. Sainsbury, Production of few-layer graphene by microfluidization, *Mater. Res. Express.* 4 (2017) 025604. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5b24>.
- [19] Disperser_Brochure_IWS_EN_wop_screen.pdf, https://www.ika.com/ika/pdf/flyer-catalog/Disperser_Brochure_IWS_EN_wop_screen.pdf (accessed April 25, 2019).
- [20] Technologie, Exakt.. <http://www.exaktcz.cz/treci-trivalce/technologie> (accessed April 25, 2019).
- [21] S.A. Solin, Novel properties of intercalated layered solids: from graphite to sheet silicates, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 293–303. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(84\)85087-7](https://doi.org/10.1016/0304-5102(84)85087-7).
- [22] U. Costantino Novel Layered Materials: phosphates, Ion Exchange, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, 2000, 1595-1610, ISBN 9780122267703, <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/03941-7>
- [23] F. Bergaya, Handbook of Clay Science, Elsevier, (2013), ISBN: 0080982581
- [24] B.P. Sahoo, D.K. Tripathy, Introduction to Clay- and Carbon-Based Polymer Nanocomposites: Materials, Processing, and Characterization, in: D.K. Tripathy, B.P. Sahoo (Eds.), Prop. Appl. Polym. Nanocomposites, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017: pp. 1–24. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53517-2_1.
- [25] K.C. Etika, L. Liu, L.A. Hess, J.C. Grunlan, The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites, *Carbon.* 47 (2009) 3128–3136. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.031>.
- [26] L. Kulhánková, J. Tokarský, P. Peikertová, L. Ivánek, K. Mamulová Kutlárková, P. Čapková, Structure and properties of polyaniline/montmorillonite nanocomposites prepared under various conditions, *Mater. Technol.* 29 (2014) 301–306. <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000161>.
- [27] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.-H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.
- [28] V. Rives, Layered Double Hydroxides: Present and future, Nova Science Publishers, 2001, ISBN: 1590330609.
- [29] F. Gao, Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications, Elsevier Science & Technology, Cambridge, 2012. ISBN: 9780857096241
- [30] G.R. Williams, D. O'Hare, Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3065. <https://doi.org/10.1039/b604895a>.
- [31] F. Leroux, C. Taviot-Gueho, Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies *J. Mater. Chem.*, 2005,15, 3628-3642 <https://doi.org/10.1039/B505014F>.
- [32] A. Clearfield, Recent advances in metal phosphonate chemistry, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 ,(1996), 268-278 [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80094-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80094-5)
- [33] A. Clearfield, Recent advances in metal phosphonate chemistry II, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 495–506. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00151-1).
- [34] J. Svoboda, V. Zima, L. Beneš, K. Melánová, M. Vlček, Synthesis and Characterization of New Calcium Phenylphosphonates and 4-Carboxyphenylphosphonates, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 9968–9976. <https://doi.org/10.1021/ic051606x>.
- [35] L. Beneš, K. Melánová, J. Svoboda, V. Zima, Intercalation behavior of calcium phenylphosphonate dihydrate $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{PO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 66 (2010) 279–284. <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9614-x>.
- [36] V. Zima, J. Svoboda, K. Melánová, L. Beneš, New strontium phenylphosphonate: synthesis and characterisation, *Solid State Sci.* (2006) 6.
- [37] L. Beneš, K. Melánová, J. Svoboda, V. Zima, Intercalation behavior of barium phenylphosphonate, *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010) 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.029>.
- [38] M. Wilke, S. Bach, T.E. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, F. Emmerling, Divalent metal phosphonates – new aspects for syntheses, in situ characterization and structure solution, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 232 (2017). <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1971>.

- [39] V. Zima, J. Svoboda, K. Melánová, L. Beneš, M. Casciola, M. Sganappa, J. Brus, M. Trchová, Synthesis and characterization of new zirconium 4-sulfophenylphosphonates, *Solid State Ion.* 181 (2010) 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.03.034>.
- [40] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [41] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*. 49 (2008) 3187–3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>.
- [42] L.A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri, Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), *Polym. Adv. Technol.* 18 (2007) 1–37. <https://doi.org/10.1002/pat.852>.
- [43] H. He, L. Ma, J. Zhu, R.L. Frost, B.K.G. Theng, F. Bergaya, Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues, *Appl. Clay Sci.* 100 (2014) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.008>.
- [44] T. Hayakawa, M. Minase, K. Fujita, M. Ogawa, Green Synthesis of Organophilic Clays; Solid-State Reaction of Acidic Clay with Organoamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6325–6330. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03344>.
- [45] K. Melánová, L. Beneš, J. Svoboda, V. Zima, M. Pospíšil, P. Kovář, Alkaline-earth metal phenylphosphonates and their intercalation chemistry, *Dalton Trans.* 47 (2018) 2867–2880. <https://doi.org/10.1039/C7DT03728G>.
- [46] K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, R. Vahalová, M. Kilián, Intercalation of Poly(oxyethylene) Compounds into the MOXO_4 ($M = \text{V, Nb}$; $X = \text{P, As}$) Host Lattice, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2173–2178. <https://doi.org/10.1021/cm991012q>.
- [47] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>.
- [48] A.A. Azeez, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review, *Compos. Part B Eng.* 45 (2013) 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012>.
- [49] E.P. Giannelis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater.* 8 (1996) 29–35. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080104>.
- [50] S.-L. Bee, M.A.A. Abdullah, S.-T. Bee, L.T. Sin, A.R. Rahmat, Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review, *Prog. Polym. Sci.* 85 (2018) 57–82. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.003>.
- [51] P. LeBaron, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4).
- [52] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.
- [53] M.J. Mochane, S.I. Magagula, J.S. Sefadi, E.R. Sadiku, T.C. Mokheba, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals*. 10 (2020) 612. <https://doi.org/10.3390/cryst10070612>.
- [54] Q. Wang, D. O'Hare, Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124–4155. <https://doi.org/10.1021/cr200434v>.
- [55] T.-C. Yang, K.-C. Hung, T.-L. Wu, T.-M. Wu, J.-H. Wu, A comparison of annealing process and nucleating agent (zinc phenylphosphonate) on the crystallization, viscoelasticity, and creep behavior of compression-molded poly(lactic acid) blends, *Polym. Degrad. Stab.* 121 (2015) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.012>.
- [56] Y. Yang, C. Liu, H. Wu, R. Li, Preparation and characterization of films based on zirconium sulfophenyl phosphonate and chitosan, *Carbohydr. Res.* 345 (2010) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.10.012>.

- [57] C. Chen, Z. Guo, S. Ran, Z. Fang, Synthesis of cerium phenylphosphonate and its synergistic flame retardant effect with decabromodiphenyl oxide in glass-fiber reinforced poly(ethylene terephthalate), *Polym. Compos.* 35 (2014) 539–547. <https://doi.org/10.1002/pc.22693>.
- [58] Y. Cui, S. Kumar, B. Rao Kona, D. van Houcke, Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 63669–63690. <https://doi.org/10.1039/C5RA10333A>.
- [59] S. Sinha Ray, Barrier Properties, in: *Clay-Contain. Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2013: pp. 227–241. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59437-2.00006-5>.
- [60] B. Tan, N.L. Thomas, A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 595–612. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.026>.
- [61] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>.
- [62] Y. Gao, J. Wu, Q. Wang, C.A. Wilkie, D. O'Hare, Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 10996. <https://doi.org/10.1039/c4ta01030b>.
- [63] A. Edenharter, P. Feicht, B. Diar-Bakerly, G. Beyer, J. Breu, Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide, *Polymer.* 91 (2016) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.020>.
- [64] S. Elbasuney, Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy, *Powder Technol.* 277 (2015) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.044>.
- [65] X. He, W. Zhang, R. Yang, The characterization of DOPO/MMT nanocompound and its effect on flame retardancy of epoxy resin, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 98 (2017) 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.03.020>.
- [66] Y.-A. Chen, E.-C. Chen, T.-M. Wu, Organically modified layered zinc phenylphosphonate reinforced stereocomplex-type poly(lactic acid) nanocomposites with highly enhanced mechanical properties and degradability, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 7770–7778. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9348-7>.
- [67] X. Yue, C. Li, Y. Ni, Y. Xu, J. Wang, Flame retardant nanocomposites based on 2D layered nanomaterials: a review, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 13070–13105. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03841-w>.
- [68] A.C. Bouali, M. Serdechnova, C. Blawert, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review, *Appl. Mater. Today.* 21 (2020) 100857. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100857>.
- [69] M.A. Zadeh, J. Tedim, M. Zheludkevich, S. van der Zwaag, S.J. Garcia, Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D-anionic and 3D-cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci.* 135 (2018) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.018>.
- [70] V. Kalous, L. Felzl, J. Loub, Pavlíček, Procházka, Vohlídal, *Metody chemického výzkumu, SNTL/Alfa, Praha, 1987.*
- [71] P. Šulcová, L. Beneš, *Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, 2002.*
- [72] *Metody charakterizace materiálů, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2012.*
- [73] R. Kubínek, K. Šafářová, M. Vůjtek, *Elektronová mikroskopie, 1st ed., Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2011.* fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie.
- [74] M. Vůjtek, M. Mašláň, R. Kubínek, *Nanoskopie, 2012th ed., Univerzita Palackého, Olomouc, 2012.*
- [75] R. Kubínek, M. Vůjtek, M. Mašláň, *Mikroskopie skenující sondou, Univerzita Palackého, Olomouc, 2003.*
- [76] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649. <https://doi.org/10.1039/c2cs35442j>.

- [77] M. Wilke, I. Akhmetova, K. Rademann, F. Emmerling, Mechanochemical synthesis of cerium(IV)-phosphonates, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 13733–13741. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2507-x>.
- [78] A.H. Mahmoudkhani, V. Langer, Layered calcium phenylphosphonate: Synthesis and properties, *Solid State Sci.* 3 (2001) 519–525. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01161-X](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01161-X).
- [79] K. Melánová, L. Beneš, V. Zima, M. Vlček, Preparation of chloride, nitrate and sulfate forms of hydrotalcit-like compounds by modified urea method, *Sci. Pap. Univ. Pardubice Sér. A.* 2002 103–110.
- [80] K. Kopecká, K. Melánová, L. Beneš, P. Knotek, M. Mazur, V. Zima, Exfoliation of layered mixed zirconium 4-sulfophenylphosphonate phenylphosphonates, *Dalton Trans.* 49 (2020) 3816–3823. <https://doi.org/10.1039/c9dt03883c>.
- [81] Y. Zhou, R. Huang, F. Ding, A.D. Brittain, J. Liu, M. Zhang, M. Xiao, Y. Meng, L. Sun, Sulfonic Acid-Functionalized α -Zirconium Phosphate Single-Layer Nanosheets as a Strong Solid Acid for Heterogeneous Catalysis Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 7417–7425. <https://doi.org/10.1021/am5008408>.
- [82] H. Ding, A. Ahmed, K. Shen, L. Sun, Assembly of exfoliated α -zirconium phosphate nanosheets: Mechanisms and versatile applications, *Aggregate.* n/a (n.d.) e174. <https://doi.org/10.1002/agt2.174>.
- [83] F. Payet, C. Bouillet, F. Leroux, C. Leuvrey, P. Rabu, F. Schosseler, C. Taviot-Guého, G. Rogez, Fast and efficient shear-force assisted production of covalently functionalized oxide nanosheets, *J. Colloid Interface Sci.* 607 (2022) 621–632. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.213>.
- [84] Š. Petrová, P. Soudek, T. Vaněk, Retardanty hoření a jejich použití a vliv na životní prostředí, *Chem Listy.* (2015) 109. 679–686