

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Polymerní nanokompozity v kabelové technice

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ondřej MICHAL**
Osobní číslo: **E12B0125P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Polymerní nanokompozity v kabelové technice**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

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


1. Uveďte stručný přehled polymerních materiálů používaných v kabelové technice.
2. Charakterizujte polymerní nanokompozity a možnosti jejich použití.
3. Popište polymerní nanokompozity na bázi vrstvených silikátových jíílů a možnosti jejich použití v kabelové technice.

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Rozsah pracovní zprávy: **20 - 30 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:


1. **BUCHLOVSKÝ, E., HOUŽVIC?KA, F., GREŠÍK, P.:** Výroba kabelů a vodičů. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1986
2. **DUCHÁČEK, Vratislav.** Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
3. **OKAMOTO, Masami.** Polymer/layered silicate nanocomposites. Shrewsbury: Rapra Technology, 2003, 166 p. Rapra review reports, v. 14, no. 7. ISBN 1-85957-391-6.
4. **Internetové zdroje**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Ondřej Veselý**
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2014**
Termín odevzdání bakalářské práce: **8. června 2015**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Škočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Tato bakalářská práce pojednává o polymerních nanokompozitních materiálech, které v současné době patří mezi zkoumané a perspektivní materiály. Tyto materiály mají, díky svým vlastnostem, veliký potenciál v kabelovém průmyslu. Práce je rozdělena na tři hlavní části. V první části je shrnutí konvenčně používaných polymerních materiálů v kabelové technice. Druhá část práce podává ucelený přehled o kompozitních a nanokompozitních materiálech s polymerní maticí a jejich současné použití v praxi. Poslední část se zabývá výrobou, vlastnostmi a použitím polymerních nanokompozitních materiálů na bázi vrstvených silikátových jíílů a možnosti jejich aplikací v kabelové technice.

Klíčová slova

Polymer, kompozit, nanokompozit, nanotechnologie, kabel, izolace, plášť, vrstvený silikát, plnivo.

Abstract

This bachelor thesis discusses the polymer nanocomposite materials, which currently ranks among the researched and promising materials that can be used in various applications. The work is divided into three main parts. In the first part is a summarization of the conventional polymeric materials used in cable technology. The second part of the thesis should give a comprehensive overview of the composites, nanocomposites with polymer matrix and their current use in practice. The last part deals with the production, properties, the use of polymeric nanocomposite materials based on layered silicate clays and their analysis for their possible applicability in cable technology.

Key words

Polymer, composite, nanocomposite, nanotechnology, cable insulation, jacket, layered silicate, filler.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 3.6.2015

Ondřej Michal

Poděkování

Tímto bych chtěl velmi poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Ondřeji Veselému za jeho odborné vedení, podnětné připomínky, poskytnutí materiálů pro zpracování a hlavně velkou trpělivost v průběhu psaní celé bakalářské práce.

Obsah

OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	10
ÚVOD	12
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY V KABELOVÉ TECHNICE	13
1.1 OBECNĚ	13
1.2 POLYVINYLCHLORID (PVC)	14
1.3 POLYETYLEN (PE)	14
1.4 ZESÍTĚNÝ POLYETYLEN (XLPE)	15
1.5 POLYPROPYLEN (PP)	15
1.6 POLYAMID (PA)	16
1.7 POLYTETRAFLUORETYLEN (PTFE)	16
1.8 ETYLEN-VINYL ACETÁT (EVA)	17
1.9 BUTADIENSTYRENOVÝ KAČUK (SBR)	17
1.10 ETYLENPROPYLEN-DIENOVÝ KAČUK (EPDM)	18
1.11 POLYCHLOROPREN (CR)	18
1.12 SILIKONOVÉ KAČUKY (MQ, MVQ, MPVQ, MPQ)	19
2 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	20
2.1 KOMPOZITNÍ MATRICE	20
2.2 KOMPOZITNÍ PLNIVO	21
3 NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	22
3.1 POLYMERNÍ NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	22
3.1.1 Vrstvené polymerní nanokompozity	23
3.1.2 Vlákenné polymerní nanokompozity	23
3.2 POUŽITÍ POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	24
3.2.1 Ochranné nátěry	25
3.2.2 Plynové a chemické bariéry	25
3.2.3 Automobilový průmysl	26
3.2.4 Elektronika	26
4 POLYMERNÍ NANOKOMPOZITY NA BÁZI VRSTVENÝCH SILIKÁTOVÝCH JÍLŮ	27
4.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI VRSTVENÝCH SILIKÁTOVÝCH JÍLŮ	27
4.1.1 Druhy vrstvených silikátů	28
4.1.2 Organicky modifikované vrstvené silikáty	29
4.2 STRUKTURA POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ	30
4.3 METODY PŘÍPRAVY NANOKOMPOZITŮ S VRSTVENÝMI SILIKÁTY	30
4.3.1 In Situ polymerační metoda	30
4.3.2 Metoda pomocí rozpouštědla	31
4.3.3 Metoda tavené směsi	31
4.4 POLYMERNÍ NANOKOMPOZITY	32
4.4.1 Vinylové polymery	32
4.4.2 Kondenzační polymery	33
4.4.3 Polyolefiny	34
4.4.4 Speciální polymery	34
4.4.5 Biodegradabilní polymery	35
4.5 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ	35
4.5.1 Mechanické vlastnosti	35
4.5.2 Teplota průhybu při zatížení (HDT)	38
4.5.3 Tepelná stabilita	38
4.5.4 Oheň retardující schopnosti	39
4.5.5 Biodegradabilita	39
4.5.6 Elektrické vlastnosti	40
4.6 POUŽITÍ V KABELOVÉ TECHNICE	43

ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	48

Seznam symbolů a zkratk

ATH	Aluminium trihydrát
CMC	Keramická matrice
CR	Polychloropren
DMA	Dynamická mechanická analýza
EMA	Etylmetylakrylát
EPDM	Etylenpropylen-dienový kaučuk
EPR	Etylenpropylenový kaučuk
EVA	Etylen-vinylacetát
HDT	Teplota průhybu při zatížení
HDPE	Polyetylen s vysokou hustotou
LDPE	Polyetylen s nízkou hustotou
MDPE	Polyetylen se střední hustotou
MMC	Kovová matrice
MMT	Montmorillonit
MQ,MVQ,MPVQ,MPQ	Silikonový kaučuk
NC	Nanokompozit
NBR	Nitrilový kaučuk
NVC	N-vinylcarbazole
OMMT	Organicky modifikovaný Montmorillonit
PA	Polyamid
PANI	Polyanilin
PBS	Polybutylen sukcinát
PC	Polykarbonát
PCL	Polykaprolakton
PE	Polyetylen
PEO	Polyetylen oxid
PLA	Poly(lactic acid)
PMC	Polymerní matrice
PNVC	Poly(N-vinylcarbazole)
PP	Polypropylen
PPY	Polyfenylsulfid
PTFE	Polytetrafluoretylen

PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
SBR	Butadienstyrenový kaučuk
TGA	Termogravimetrická analýza
XLPE	Sesítěný polyetylen
l	Délka [m]
d	Průměr [m]
S	Povrch [m^2]
V	Objem [m^3]
E, E_m, E_f, G	Youngův modul pružnosti [Pa]
ξ	Geometrie plniva
ϕ_f	Objemový podíl plniva [-]
R_w	Úbytek materialu [%]
M_w	Molární hmotnost [g/mol]
$tg \delta$	Ztrátový činitel [-]

Úvod

Polymerní nanokompozitní materiály představují v současné době perspektivní materiály, které lze použít v různých odvětvích průmyslu. Jejich vlastnosti předčí i současné konvenční materiály v řadě aplikací. Polymerní nanokompozity na bázi vrstvených silikátů v posledních deseti letech upoutaly pozornost vědců i inženýrů. Hlavním důvodem o vyšší zájem tkví především ve zlepšených materiálových vlastnostech oproti čistým polymerům či konvenčním kompozitům. První pokusy o přípravu těchto nanokompozitů jsou známy na základě více než půl století starého patentu. V té době ovšem výsledný nanokompozit nepřinesl uspokojující výsledky. Sice došlo k zlepšení mechanických vlastností ovšem při značném obsahu plniva. Tento neúspěch byl zapříčiněn převážně nekvalitní disperzí nanonočástic v polymeru mající za následek zlepšení tuhosti, nikoliv pevnosti či tvrdosti. Hlavního průlomu v přípravě těchto nanokompozitů dosáhla v roce 1985 společnost Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., která provedla organofilní modifikaci vrstvených silikátů. Tato modifikace měla za následek lepší přijímání a disperzi vrstveného silikátu v polymerní matici. Tento milník zapříčil další zájem o tyto materiály a jejich následnou aplikaci v různých odvětvích průmyslu.

Tato bakalářská práce přibližuje tyto nové materiály s vrstvenými silikáty a jejich využití pro elektrotechnický průmysl a to převážně pro průmysl kabelový, kde tyto materiály představují dobrou a relativně levnou volbu pro opláštění kabelů a vodičů. Práce shrnuje polymerní materiály nejčastěji používané v kabelové technice. Dále podává ucelený přehled o nanokompozitních materiálech a o výrobě, vlastnostech a použití polymerních nanokompozitních materiálů na bázi vrstvených silikátových jíílů.

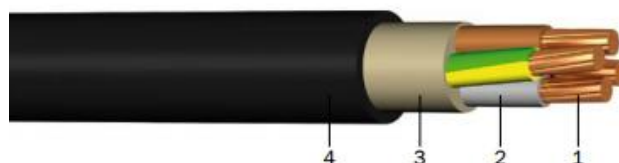
1 Polymerní materiály v kabelové technice

1.1 Obecně

Kabely slouží pro přenos elektrické energie, jak v podobě silové elektřiny, tak v podobě elektrických signálů, sloužící pro přenos informací v telekomunikačních či ovládacích obvodech. V kabelové technice musíme jednotlivým vodičům zabránit ve vzájemném zkratu a zajistit bezpečnost lidí před dotykem živých částí. Zde přichází důvod vodiče nějakým způsobem izolovat, aby se zajistila tato základní funkčnost. Abychom zajistili odolnost kabelů vůči vnějším vlivům, zavádí se dodatečné opláštění, které zajistí potřebnou ochranu v závislosti na prostředí, v kterém bude daný kabel uložen. V dnešní době jsou právě polymery nejrozšířenějším materiálem pro izolaci a opláštění vodičů. [1]

Kromě klasických holých či izolovaných vodičů jednožilových, existují další typy kabelů, jako kroucená dvojlinka, multikabely, koaxiální kabely a optické kabely. Kroucené dvojlinky jsou složeny z páru izolovaných vodičů vůči sobě zkroucených. Tento typ se používá převážně pro přenos signálu. Multikabely jsou tvořené několika vzájemně izolovanými vodiči, které slouží většinou pro ovládací obvody. Koaxiální kabel je speciální typ, který využívá dvou asymetrických vodičů pro odstínění. Optické kabely, které používají světelný tok pro přenos signálu, jsou používány především pro datový přenos. [2]

Primární funkce polymerů v kabelové technice je zajištění nevodivého prostředí mezi jednotlivými vodiči. Další funkci zastává jako materiál pro opláštění, zajišťující odolnost kabelu proti nepříznivým vlivům prostředí. Za typické vlivy můžeme považovat vliv chemikálií, vlhkosti, teploty atd. [2]

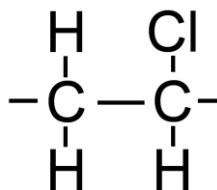


Obr. 1.1: CXKE zemní kabel (převzato z [5])
1- Cu jádro, 2- XLPE izolace, 3- obal, 4- HDPE plášť

1.2 Polyvinylchlorid (PVC)

Jedná se o jeden z nejrozšířenějších polymerů vůbec. Přestože se může vyrábět suspenzní i emulzní polymerací, ve výrobě převládá právě suspenzní postup. Při suspenzní polymeraci se zavádí jako iniciační prostředek peroxid a následně se stabilizuje pomocí polyvinylalkoholu nebo metylcelulózy. Pro kabelový průmysl se vyrábí měkčený PVC též nazývaný Novoplast. Vzniká přidáním až 35% změkčovadel, jako jsou estery kyseliny ftalové, fosforečné či adipové. [3][4]

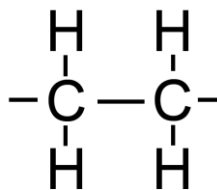
Mezi jeho hlavní výhody patří nízká cena, dobrá chemická odolnost a špatná hořlavost. Měkne při hodnotách teplot přesahujících 180 °C. Právě díky těmto vlastnostem patří PVC k nejvíce používaným typem izolačního materiálu pro samotné vodiče i kabely. Provozní teplota se u takových kabelů pohybuje mezi 5 – 70 °C. [3][4] Nevýhodou použití PVC je jejich vysoká toxicita při hoření. Právě při hoření vznikají některé toxické látky, jako chlorovodík, vysoce toxické polychlorované dibenzofurany a dibenzodioxiny. [11]



Obr. 1.2: Konstituční vzorec PVC [16]

1.3 Polyetylen (PE)

Patří mezi jednoduché polymery vyráběné polymerací etylenu. Dle technologie výroby se rozděluje polyetylen podle hustoty, která značí stupeň krystalinity, a to na polyetylen vysokou hustotou (HDPE), s nízkou hustotou (LDPE) a se střední hustotou (MDPE). Mezi hlavní nevýhody tohoto polymeru patří snížená odolnost vůči nepolárním a některým polárním rozpouštědlům při zvýšené teplotě. Naopak při běžných teplotách je odolný proti vodní páře, mrazu, kyselinám, soli a polárním rozpouštědlům. Má výbornou tepelnou stálost -120 až 90 °C. V kabelové technice se používá především k opláštění nízkonapěťových kabelů určených pro větší mechanické namáhání. [3][4] Při nedokonalém hoření vznikají některé toxické látky, jako oxid uhelnatý nebo karcinogenní benzen. [12]



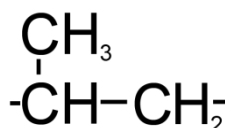
Obr. 1.3: Konstituční vzorec PE [16]

1.4 Zesítěný polyetylen (XLPE)

Existují tři chemické cesty, jak tento zesítěný polyetylen získat: síťování pomocí peroxidu, pomocí azo sloučenin a síťování silany. Sesíťením rozumíme vznik nových vazeb v polymeru, které se projeví změnou jejich vlastností. Výsledkem je, že materiál má zvýšenou chemickou odolnost a lepší mechanické vlastnosti. Díky síťování se zvyšuje i tepelná odolnost, která dosahuje hodnot 120 – 150 °C. [2] Díky těmto výhodám se používá pro izolaci převážně zemních silových a telekomunikačních kabelů. [5] XLPE je stále relativně dobře hořlavý materiál jako PE, ale díky síťování je silně eliminována schopnost tečení. [12]

1.5 Polypropylen (PP)

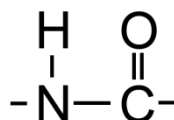
Polypropylen se dnes vyrábí převážně nízkotlakým způsobem podobným jako u polyetyleny. Polypropylen má nepolární strukturu, ale díky míře krystalinity, pohybující se mezi 60-75%, je neprůhledný. Teplota tání se u tohoto polymeru pohybuje v rozmezí 160 až 190 °C. Na rozdíl od polyetyleny má menší odolnost vůči horším přírodním podmínkám (mráz, vítr, oxidace). Naopak se vyznačuje pevností, tvrdostí a odolností vůči oděru. [4] Díky těmto vlastnostem se polypropylen používá, jako izolační materiál ve vysokoteplotních aplikacích. [5] Tepelný rozklad nastává při 250 °C. Vzniká přitom bílý dým, který obsahuje uhlovodíky. Nevznikají při hoření žádné halogenderiváty, jako u PVC. Tato vlastnost polypropyleny se využívá pro kabely v málo větraných prostorech. [12]



Obr. 1.4: Konstituční vzorec PP [16]

1.6 Polyamid (PA)

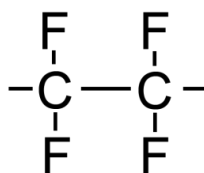
Tento polymer se připravuje převážně polykondenzací diaminů a dikarbonových kyselin. Vlastnosti tohoto polymeru závisí na výchozích monomerech. [3] Vyznačuje se vysokou houževnatostí, tvrdostí a dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Pro zlepšení mechanických vlastností se při výrobě přidávají také skelná vlákna, která zvýší pevnost i tuhost výsledného produktu. Mezi polyamidy patří Nylon 6 a Nylon 66 [8] Má vysokou teplotu tání, pohybující se v rozmezí 215 až 250 °C. Snadno navlhne, tudíž se používá jen jako mechanická ochrana kabelů. [3] Při teplotní degradaci vznikají plyny, jako H₂O, CO₂ nebo NH₃. Pokud bude teplota přesahovat 800 °C, vzrůstá míra výskytu CO a HCN, které jsou vysoce toxické. [12]



Obr. 1.5: Konstituční vzorec vazby obsažené v každém PA (převzato a upraveno z [16])

1.7 Polytetrafluoretylen (PTFE)

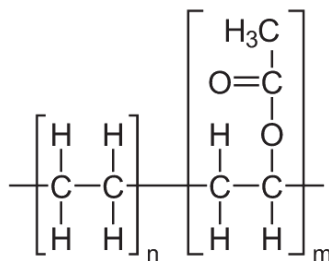
Jedná se o polymer, který v makromolekulách místo vodíkových atomů, obsahuje atomy fluoru a jeho obchodní název je Teflon. Polymerace probíhá ve vodní disperzi, a to hlavně díky produkci vysokých teplot při samotné polymeraci. Pokud bychom teplo neregulovali, došlo by k explozivní reakci. Samotný PTFE má velmi dobrou chemickou odolnost jak proti rozpouštědlům, tak například halogenům, kyselině dusičné aj. Má velmi vysokou tepelnou odolnost, kdy měkne až při 327 °C a znatelný rozklad nastává při hodnotách 400 °C. Je extrémně odolný povětrnosti a je mrazuvzdorný. Touto vlastností předčí i silikonový kaučuk. Naopak je méně odolný proti všem změkčovadlům. [8] Použití PTFE v kabelovém průmyslu nachází u vysokonapěťových vodičů, koaxiálních kabelů či u termočláňkových kompenzačních vedení. [9] Při teplotní degradaci dochází pouze k depolymerizaci, kdy se uvolňuje tetrafluoretylen, hexafluoretylen a významně fluorovodík. [12]



Obr. 1.6: Konstituční vzorec PTFE [16]

1.8 Etylen-vinyl acetát (EVA)

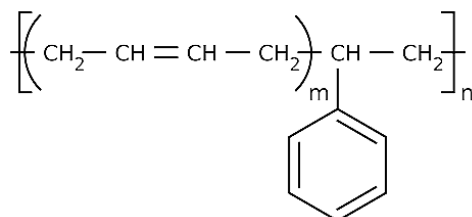
Připravují se radikálovou vysokotlakou polymerací. Tlaky v této polymeraci přesahují hodnoty 140MPa při teplotě 180 až 250 °C. Jaké vlastnosti bude výsledný materiál mít, závisí na procentuálním obsahu vinylacetátové složky. Ve výsledku je to průhledný materiál vyznačující se vysokou pevností. Pokud bychom zvyšovali obsah vinylacetátu, zlepšují se vlastnosti jako průtažnost a rázová houževnatost. Ovšem tvrdost a tvarová stálost se s přibýtkem této složky zmenšuje. Pro výrobu kabelů se používá EVA s procentuálním obsahem vinylacetátu mezi 40 až 70%. [8] Bohužel díky vinylacetátové složce nemá dobré dielektrické vlastnosti, takže se nehodí pro telefonní či televizní vedení, kde se vyskytují vysoké frekvence signálu. Díky jeho polární struktuře lze snadno začlenit oheň retardující aditiva. [7] Používají se převážně pro teplotně odolné izolované vodiče do 110 °C. [5]



Obr. 1.7: Konstituční vzorec EVA (převzato z [16])

1.9 Butadienstyrenový kaučuk (SBR)

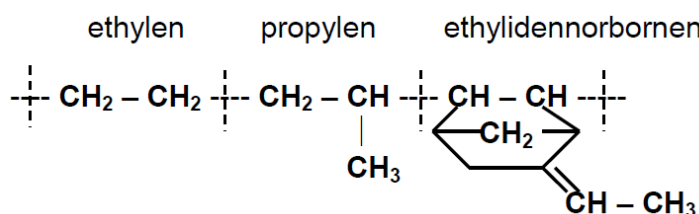
Vyrábějí se radikálovou emulzní polymerací butadienu a styrenu za teplot kolem 5 °C. Existuje několik druhů tohoto kaučuku, který se rozlišuje podle podílu styrenu. Jeho vlastnosti se nejvíce blíží přírodnímu kaučuku: vysoká pevnost, vysoká elasticita. [8] Pracovní teplota se pohybuje mezi -50 °C až 110 °C. Má špatnou odolnost vůči oxidačním činidlům či ozonu. Dále je méně odolný proti vlhkosti většině olejů. [10] Tento polymer se spíše používá pro výrobu pneumatik, ale nachází i uplatnění pro opláštění vodičů. [5]



Obr. 1.8: Konstituční vzorec SBR (převzato z [16])

1.10 Etylenpropylen-dienový kaučuk (EPDM)

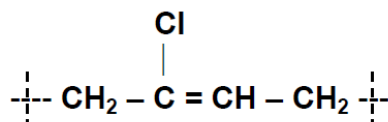
Vyrábí se pomocí roztokové polymerace za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. Až 40-50% EPDM se skládá z propylenu. Obsahuje v řetězci nekonjugované dieny, např. 1,4-hexadien. Tím vznikají postranní vazby, díky kterým lze EPDM síťovat nejen pomocí peroxidů ale i síry. [8] Toto má za následek zvýšenou odolnost proti chemikáliím a stárnutí. Dobře také odolává vysokým teplotám, dlouhodobě 126 až 150 °C. Má dobrou odolnost vůči vodě, ozonu a povětrnosti. [4] Díky výborným elektroizolačním schopnostem se využívá k opláštění kabelů pro nízká a střední napětí. [5] EPDM obsahuje hydroxit hlinitý, který funguje jako ekologické zhašedlo. Díky tomu při hoření vzniká oxid hlinitý a vodní pára. [10]



Obr. 1.9: Konstituční vzorec EPDM (převzato z [15])

1.11 Polychloropren (CR)

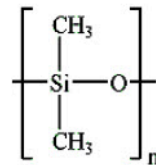
Také nazývaný Neopren. Polymerace chloroprenu probíhá samovolně při běžné teplotě a bez žádných inhibitorů. Vyrábí se převážně emulzní polymerací. Používají se dva druhy stabilizace molekulové hmotnosti: síra a tetramethylthiuramdisulfidem nebo thioly. [4] Vyznačuje se vysokou pevností, odolností proti rozpouštědlům, odolností proti povětrnosti či ozonu nebo ohni. Jeho teplotní rozsah se pohybuje mezi -50 až 120 °C. [8] Používá se jako plášťový materiál pro flexibilní kabely. [5] Při hoření se chová podobně jako PVC. Jelikož obsahuje v molekule chlor, při hoření se právě chlor a chlorovodík vyskytují ve zplodinách. Při hoření se také uvolňuje vysoce toxický fosgen, který poškozuje dýchací orgány. [12]



Obr. 1.10: Konstituční vzorec CR (převzato z [15])

1.12 Silikonové kaučuky (MQ, MVQ, MPVQ, MPQ)

Polykondenzací hydrolyzovaných dichlorsilanů vznikají polysiloxany, taktéž nazývány silikony. Dvojnásobnou polymerací získáme právě zmiňované silikonové kaučuky. [4] Jejich mechanické vlastnosti jsou poměrně špatné. Naopak se projevují stálou pevností v rozsahu teplot - 60 až 180 °C. Vyznačují se zvýšenou odolností vůči horším povětrnostním podmínkám, ozonu či hoření a mají výborné elektroizolační vlastnosti. Ovšem díky jejich relativně vysoké ceně jsou používány převážně jen pro tepelně namáhané kabely. [4][5] Hoří žlutým plamenem při teplotách kolem 500 °C, kdy produkuje hustý dým, v kterém jsou přítomny saze.[12]



Obr. 1.11: Konstituční vzorec MPQ (převzato a upraveno z [16])

2 Kompozitní materiály

Zprvu je potřebné vysvětlit problematiku kompozitů, než přejdeme do škály nanometrů. Obecně lze říci, že kompozit je heterogenní materiál, skládající se minimálně ze dvou složek neboli fází. Jednotlivé fáze mají své vlastní chemické a fyzikální vlastnosti, které ve výsledném materiálu požadujeme. První fáze je nespojitá a zajišťuje především mechanické vlastnosti, jako pevnost, tuhost, a proto se jí říká plnivo. Druhá fáze je spojitá, má za úkol držet tvar výsledného materiálu a říká se jí matrice (pojivo). Kompozitní materiály charakterizuje tzv. synergismus, který zapříčiní, že výsledný materiál má lepší vlastnosti než, kdybychom pouze vzali v úvahu vlastnosti jednotlivých složek a prostě je poměrově sečetli. Tato vlastnost dává velikou perspektivu do budoucnosti, jelikož můžeme stále přicházet na nové materiály, se stále lepšími vlastnostmi, pouhou kombinací jednotlivých složek. Výsledné vlastnosti ovšem nejvíce ovlivňuje kvalita rozhraní mezi matricí a plnivem. [13]

Na základě rozměrů plniva použitého do kompozitního materiálu, rozdělujeme materiály na makrokompozitní, mikrokompozitní a nanokompozitní. Makrokompozitní materiály mají rozměr plniva v příčném směru $10^0 - 10^2$ m a jsou používané převážně ve stavebnictví. Typickým příkladem může být železobeton, skládající se z betonu a zpevňujících železných tyčí. Mikrokompozitní materiály jsou prozatím nejvíce používaným kompozitním materiálem. Rozměry plniv se pohybují v rozmezí $10^0 - 10^2$ μm . Nanokompozitní materiály mají rozměr plniva v jednotkách nanometrů a je to materiál zkoumaný a vyvíjený v posledních dvou desetiletích. [14]

2.1 Kompozitní matrice

Matrice používané v kompozitních materiálech rozdělujeme podle použitého materiálu dle [13] na kompozity:

- s kovovou matricí (MMC)
- s polymerní matricí (PMC)
- s keramickou matricí (CMC)

Kovová matrice je charakteristická svojí houževnatostí a pevností. Mezi zástupce kovů patří např. slitiny hliníku, hořčíku nebo titanu. Pro vyšší tepelně odolné aplikace

např. nikl a pro elektrotechniku stříbro či měď. Polymerní matrice je charakteristická svou malou hustotou, která nachází uplatnění v leteckém průmyslu. Mezi zástupce polymerů v kompozitech patří převážně reaktoplasty (epoxidové pryskyřice aj.). Nevýhodou je jejich nízká tepelná odolnost. Keramická matrice je charakteristická svou tvrdostí, lehkostí a tepelnou odolností, ale jsou křehké. Může být jak oxidické, tak neoxidické povahy. [13]

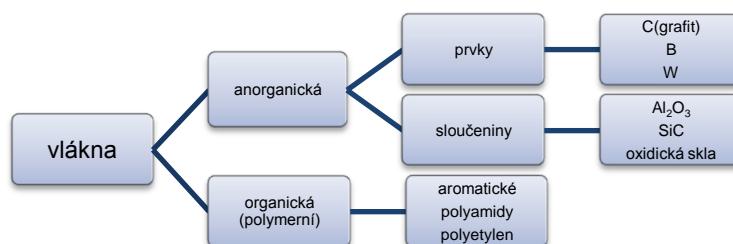
2.2 Kompozitní plnivo

Hlavní dělení kompozitních plniv je dle geometrického tvaru plniva a to na částicová, vláknová a vrstvená plniva. [13]



Obr. 2.1: Typy kompozitních plniv (převzato z [13])

Vláknová plniva jsou charakteristická svou vysokou pevností v tahu. Pevnost kompozitu právě s vláknovým plnivem výrazně převyšuje i pevnost konvenčních materiálů. U polymerů je příčinou vysoké pevnosti orientace pevných vazeb ve směru osy vláken a proto se vláknová plniva používají pro zlepšení pevnosti, tuhosti či houževnatosti výsledného kompozitu. Vlákna mohou být organické i anorganické povahy, jejichž rozdělení ukazuje Obr. 2.2. [13]



Obr. 2.2: Rozdělení vláknových plniv [13]

Částicová plniva nemají jeden rozměr útvaru výrazně převyšující rozměry ostatní. Dále se v praxi setkáváme s částicemi kulovitěho, destičkového či tyčinkového tvaru. Vložením různých částic můžeme vylepšit jak fyzikální, mechanické, tak i chemické vlastnosti. Oproti vláknovému plnivu nijak výrazně nezlepšují lomovou odolnost matrice. [13]

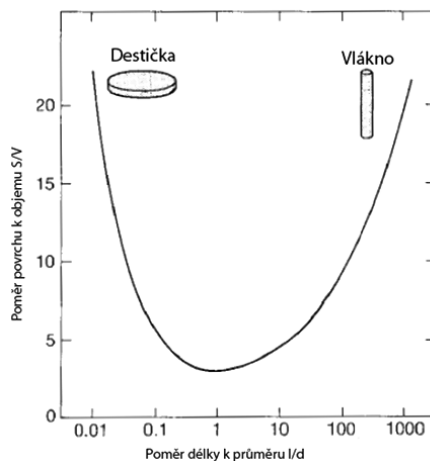
3 Nanokompozitní materiály

Nanokompozitní materiál je takový, který obsahuje plnivo s alespoň jedním rozměrem v rozmezí 10^0 - 10^2 nm. Při rapidním snížení rozměrů plniva bez zásahů do materiálu jako takového, můžeme dosáhnout u materiálu nových vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří vodivost, izolační vlastnosti, elasticita, pevnost, změna zbarvení aj. Díky využití plniv s rozměry v řádech nanometrů dochází na rozhraní plniva a matrice ke zdokonalení vzájemné vazby. [17]

Tato skutečnost je hlavním důvodem mající za následek zlepšení vlastností výsledného kompozitního materiálu. Rapidní zlom ve vývoji nanokompozitních materiálů nastal v roce 1991, kdy Sumio Iijima objevil uhlíková nanovlákná, která jsou jedny z nejrozšířenějších plniv v nanokompozitních materiálech a to hlavně díky objevu zpracování uhlíkových nanovláken předem do kompozitních materiálů a jejich použitím v textilním průmyslu. [17] [18]

3.1 Polymerní nanokompozitní materiály

Pro výrobu polymerních nanokompozitních materiálů se používají různé druhy polymerních materiálů, jako termoplasty, reaktoplasty či elastomery. Stejně byly testovány různé druhy nanoplňiv. Pro polymerní nanokompozity se zde omezíme pouze na dva druhy plniv. Převážnou část vyztužujících materiálu zaujímají vláknová plniva. Mezi vláknová plniva patří už zmiňované uhlíkové nanotrubičky. Dalším druhem jsou vrstvená plniva, u kterých jsou hlavním zástupcem vrstvené silikátové jíly. [17] Rozdíly v tvarech těchto dvou plniv ilustruje Obr. 3.1.



Z grafu je patrná následná závislost:

$l/d \ll 1$ – vrstvené útvary (destičky)

$l/d \gg 1$ – vlákna

Obr. 3.1: Závislost ukazující hranici pro klasifikaci vláken a vrstvených útvarů (převzato a upraveno z [17])

3.1.1 Vrstvené polymerní nanokompozity

Vrstvené polymerní nanokompozity se skládají ze soustavy střídajících se tenkých vrstev. Tloušťka jednotlivých vrstev je zásadní pro výsledné vlastnosti materiálu a většinou se pohybuje pod 10 nm. Pro vývoj vrstvených polymerních nanokompozit se člověk nechal inspirovat přírodou. [17] [19]

Mezi přírodně vytvořený nanokompozit patří perleť, která má dle [17] takovéto složení:

95 % aragonit (uhličitan vápenatý)

5% flexibilní biopolymer (konchiolin – perlový protein)

Celá struktura perleti je složena z miliónů vrstev uhličitanu vápenatého, které jsou spojené biopolymerem. Je několikanásobně pevnější než nylon a tvrdostí se podobá silikonu. V Tab. 3.1 je uvedeno chemické složení vrstvených plniv, které se mohou použít s polymerní matricí. Mezi nejvýznamnější zástupce patří jíly a vrstvené silikáty, u kterých je nejvíce používán Montmorillonit (MMT). [18]

Tab. 3.1: Příklady vrstvených plniv [18]

Chemická povaha	Příklady
Prvek	grafit
Chalkogenidy kovů	$(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$, MoS_2
Oxidy uhlíku	Oxid grafitu
Fosfáty kovů	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$
Jíly a vrstvené silikáty	Montmorillonit , hectorit, saponit, fluoromica, fluorohectorit, vermiculit, kaolinit, magadiit.
Vrstvené dvojitě hydroxidy	$\text{M}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; M = Mg, Zn

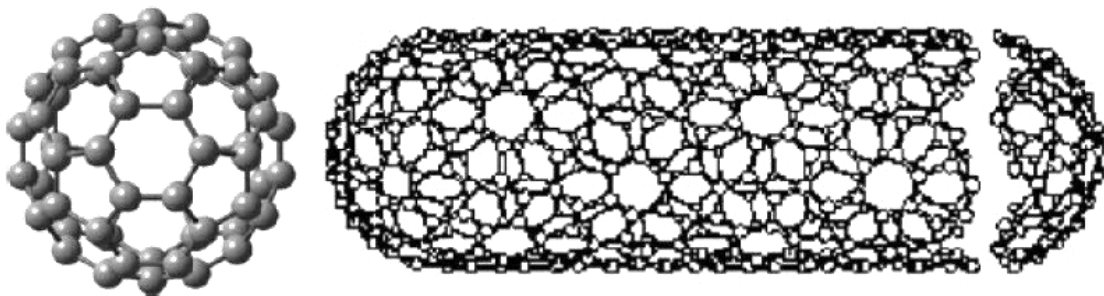
3.1.2 Vláknové polymerní nanokompozity

Zde mluvíme převážně o uhlíkových nanovlákních, které obsahují fullereny ve tvaru trubic (fulleren je jeden z alotropických modifikací uhlíku). Uhlíková nanotrubička je složena pouze z uhlíkových atomů a jejím základem je uhlíková plocha tvořená šestiúhelníky ve tvaru válce (např. Fulleren C_{60}). Nanotrubičky se vyrábějí v poměru

délky k průměru (poměr stran) o hodnotě $132 \cdot 10^6:1$. Tato hodnota ukazuje veliký rozdíl oproti vrstveným typům, které mají tuto hodnotu <1 . [17-19]

Výzkumy bylo zjištěno, že materiál s plnivem z uhlíkových nanovláken vykazuje výborné mechanické vlastnosti, mezi které patří například modul pružnosti až 1000 GPa a pevnost v tahu blíží se 200 GPa. Těmito vlastnosti předčí i ocel a přitom je hmotnostně lehčí než hliník. V závislosti na struktuře může materiál z uhlíkových nanotrubic vykazovat vodivé (blíží se hodnotám supravodivosti) či polovodivé vlastnosti. [18][19]

Právě díky těmto vlastnostem se perfektně hodí jako plnivo pro nanokompozitní materiály a tím rozšiřuje možnosti použití těchto materiálů pro různé odvětví průmyslu. [18]



Obr. 3.2: vlevo: Fulleren; vpravo: uhlíková nanotrubiice (převzato z [17])

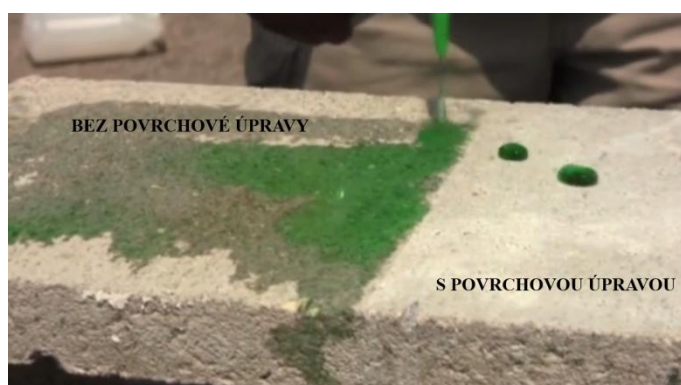
3.2 Použití polymerních nanokompozitních materiálů

Díky svým unikátním vlastnostem se nanokompozitní materiály s polymerní maticí používají už v několika sférách průmyslu. Zástupce můžeme najít v průmyslu obalovém, automobilovém, elektrotechnickém či v leteckém. [18] Dále je shrnutý seznam aplikací polymerních nanokompozitů v jednotlivých sférách průmyslu dle [17]:

- automobilový (palivové nádrže, nárazníky, karosérie)
- stavebnictví (ochranné nátěry na fasády)
- letectví (oheň retardující prvky)
- elektronika a elektrotechnika (desky, el. součástky, paměti)
- obalový průmysl (potravinové obaly)

3.2.1 Ochranné nátěry

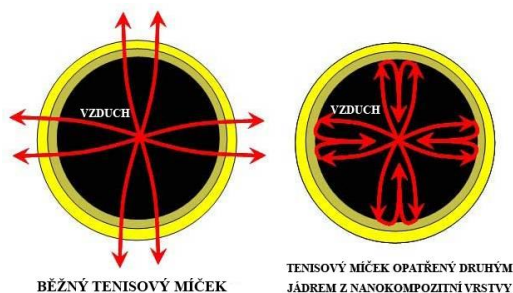
Jedná se o nátěrové vrstvy, které mají superhydrofobní a olejořobní účinky. To v praxi znamená, že samotný nátěrový materiál dokáže odpuzovat veškeré tekutiny od svého povrchu. Navíc zlepší chemickou a mechanickou odolnost výrobků, na kterých je nanesen. Výrobek je následně odolný vůči korozi, oděru, mrazu a má samočisticí účinky. Tyto nátěry jsou založeny na epoxid/jíl nanokompozitních materiálech. [17] Hydrofobní nátěry zabraňují tvorby bakterií a díky tomu začínají být perspektivním materiálem v lékařství. [22]



Obr. 3.3: Ukázka účinku povrchové úpravy nanokompozitním nátěrem [20]

3.2.2 Plynové a chemické bariéry

Nanokompozitní materiály, které obsahují butylkaučuk, SBR, EPDM, EVA jsou používány pro plynové bariéry. Tyto nanokompozity mohou zadržet plyn, jako CO_2 , O_2 , N_2 a chemikálie, mezi které patří toluen, HNO_3 , H_2SO_4 a HCL . Díky těmto vlastnostem se běžně aplikují v rukavicích používaných pro manipulaci s chemikáliemi v lékařství. [21][17]



Obr. 3.4: Ukázka míčku s dvojím jádrem (převzato a upraveno z [23])

Pro obalový průmysl nachází uplatnění v ochraně a prodloužení čerstvosti potravin, jako maso a mléčné výrobky. Dále pak v lékařství pro krevní balíčky a krevní ampulky. [17] Pro sportovní využití našla společnost Wilson uplatnění ve svých dvoujádrových tenisových míčcích. Jádro těchto míčků funguje, díky nanokompozitnímu obalu (butylkaučuk/jíl), jako vzduchová bariéra a tím zachovává vnitřní tlak v jádře stálý. To zajistí ochranu proti oděru o více než 20% oproti běžným míčkům a díky zachování vnitřního tlaku v jádře, mají lepší aerodynamické vlastnosti. Další aplikace polymerních nanokompozit ve sportu jsou nanokompozitní nátěry pro závodní automobily (lepší aerodynamika), sportovní oblečení, plavky či běžecká obuv. [17] [23]

3.2.3 Automobilový průmysl

Zde nachází uplatnění převážně v gumárenském průmyslu. Používají se převážně styren-butadienové/jíl a přírodní kaučuky/jíl nanokompozity. Důvod pro použití jílových nanokompozitních materiálů jsou jejich dobré mechanické vlastnosti, abrazivní schopnosti, dobré tepelné vlastnosti, malá hustota a tím i menší hmotnost oproti běžně vyráběným pneumatikám. [17]

3.2.4 Elektronika

Použití jílu společně s vodivými polymery dosáhneme zlepšení vodivých, mechanických i chemických vlastností. Tyto nanokompozitní materiály najdou uplatnění v několika různých oborech elektrotechniky jako: solární panely, desky plošných spojů, baterie, mikročipy, tranzistory, rozptylky pro LCD panely, CD či skla s nastavitelnou průhledností. [17]

4 Polymerní nanokompozity na bázi vrstvených silikátových jílu

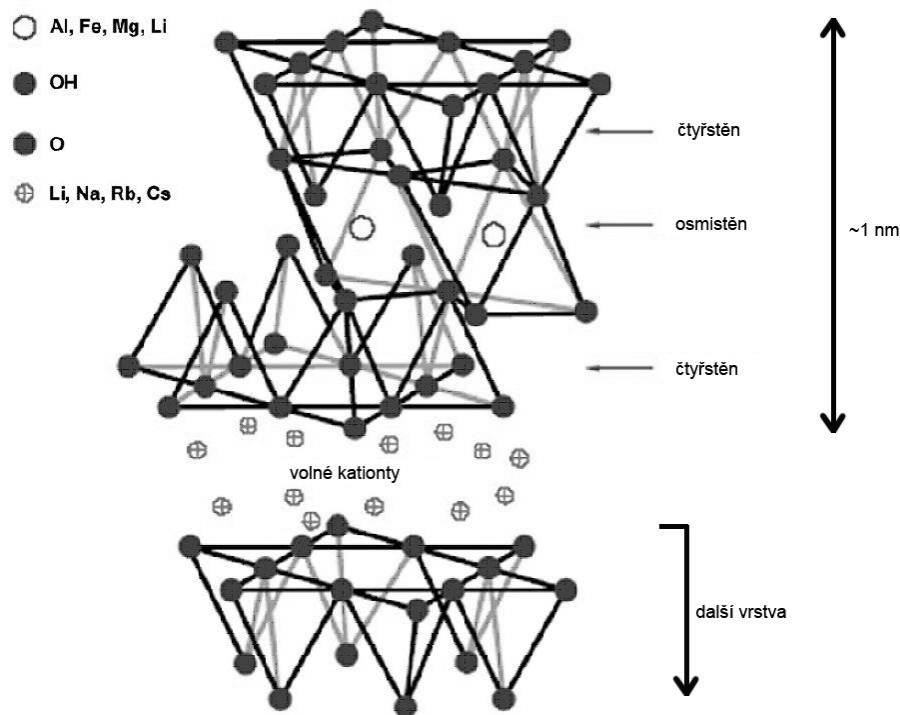
4.1 Struktura a vlastnosti vrstvených silikátových jílu

Vrstvené silikátové jíly používané jako plniva patří do skupiny fylosilikátů. Mají krystalickou strukturu složenou z osmistěnných vrstev hliníkového či hořečnatého hydroxidu, které jsou vázány za pomoci společných kyslíkových atomů mezi dvěma vrstvami oxidu křemičitého. Tloušťka výsledné vrstvy se pohybuje kolem 1 nm a její délka je 30 nm a více, v závislosti na použitém silikátu. Skládáním těchto vrstev docílíme vzniku pravidelných van der Waalsových mezer mezi jednotlivými vrstvami, které se nazývají mezivrstvy nebo galerie. [24][25]

Dle [24] mají vrstvené silikáty dva možné typy struktury:

- čtyřstěnná substituovaná
- osmistěnná substituovaná

V případě čtyřstěnného substituovaného silikátu se na povrchu vrstvených silikátů nachází negativní náboj a tím mnohem snadněji interaguje s polymerní matricí na rozdíl od osmistěnného substituovaného silikátu. [24]



Obr. 4.1: Struktura vrstveného silikátu (převzato a upraveno z [24])

Důvodem pro použití vrstevných silikátů právě s polymery byly jejich dvě nejvýznamnější vlastnosti. První je schopnost částic silikátu se rovnoměrně rozptýlit do jednotlivých vrstev. Druhou vlastností je úprava jejich povrchu pomocí výměny iontů na kladný či záporný. Spojením těchto vlastností nalezneme jeden důležitý údaj o vrstvených silikátech: stupeň disperzity (rozptyl). Tato vlastnost určuje, jak se daný polymer spojí s vrstveným silikátem a jaké bude mít výsledné vlastnosti. [24][25]

4.1.1 Druhy vrstvených silikátů

V průmyslové sféře patří Montmorillonit, Hectorit a Saponit mezi hlavní zástupce vrstvených silikátů. Z těchto tří je nejvýznamnější právě první jmenovaný, který představuje relativně levný a dostupný materiál. [24]

Tab. 4.1: Používané vrstvené silikáty[24]

2:1 fylosilikáty	Chemický vzorec*	KVK mmol(+)*100g-1	Délka částice (nm)
Montmorillonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

*M = monovalentní kationt, x = stupeň izomorfni substituce (mezi 0,3-1,3)

Montmorillonit (MMT) patří do skupiny smektitů a podle struktury je zařazen mezi 2:1 fylosilikáty. Vyskytuje se jako zrnitý, celistvý či zemitý agregát a je běžnou součástí jílovitých hornin a půd. Je bílý, narůžovělý nebo světle zelený. Vzniká zvětráním hornin v alkalickém prostředí. Absolutní tvrdost MMT se pohybuje mezi 1–2 a hustota mezi 2–3 g.cm⁻³. Sorpční schopnosti montmorillonitu se využívají například při průmyslovém čištění, při odbarvování či změkčování vody. [29]



Obr. 4.2: Fotografie Montmorillonitu (převzato z [30])

MMT je derivát pyrophyllitu. Skládá se ze dvou čtyřstěnných vrstev oxidu křemičitého, které mezi sebou mají osmistěnnou vrstvu obsahující hliník a společně sdílejí své kyslíkové atomy, čímž je zajištěná vzájemná vazba. Tyto celistvé vrstvy se následně opakují a formují celkovou podobu MMT. Díky izomorfní substituci má, na rozdíl od pyrophyllitu, určitý náboj v závislosti na daném substituentu. Všechny celistvé vrstvy jsou k sobě vázány pomocí slabých van der Waalsových sil. To má za následek pronikání vody do mezivrstvy, která způsobuje její rozšiřování či smršťování. Dále se molekuly vody vážou na jílové částice, což má za následek výměnu volných kationtů mezi vrstvami a dochází tak k rapidnímu snížení propustnosti. Jak moc se mezivrstvy rozšíří, závisí na druhu a výměnu připravených kationtů v mezivrstvě.[28]

4.1.2 Organicky modifikované vrstvené silikáty

Původní vrstvený silikát obsahuje hydratované Na^+ či K^+ ionty. V tomto stavu je mísitelný pouze s hydrofilními polymery jako je polyetylen oxid (PEO) či polyvinyl alkohol aj. Proto, aby bylo možné vrstvené silikáty mísit i s nehydrofilními polymery, musíme zavést místo hydrofilního povrchu silikátu, povrch organofilní (afinita k organickým sloučeninám). Toho se docílí za pomoci povrchově aktivní látky, převážně alkylamoniových nebo alkyfosfoniových kationtů. Tyto kationty snižují povrchovou energii anorganického hostitele a vedou ke vzniku většího rozložení vrstev. Dále poskytují funkční skupiny, které mohou reagovat s polymerní maticí nebo v některých případech iniciovat polymeraci monomerů. Tímto je upevňována soudržnost mezi anorganickou silikátovou vrstvou a polymerní maticí. [24][25][28]

Pro zjištění orientace a uspořádání alkylového řetězce se používá rozptyl rentgenových paprsků (WAXD). Podle hustoty měření, teploty a délky alkylových řetězců se uložení řetězců dělí na paralelní nebo radiální v mono či duo silikátových vrstvách. Později bylo dokázáno, že alkylové řetězce mohou měnit své skupenství z kapalného na pevné v závislosti na změně délky řetězce a teploty. To je zapříčiněno relativně malými energetickými rozdíly mezi trans a gauche konformacemi. [24]

4.2 Struktura polymerních nanokompozitů

Vrstvené silikáty mají tloušťku vrstvy pohybující se kolem 1 nm a velký poměr stran (viz. kap. č. 3.1). V závislosti na síle mezifázových interakcí mezi polymerem a vrstveným silikátem, dělíme výsledné polymerní nanokompozity dle [24] do tří skupin:

- **Interkalované nanokompozity** mají zabudovanou polymerní matici do vrstveného silikátu v pravidelném krystalickém uspořádání a to nehledě na poměr silikátu a polymeru. Vlastnosti těchto nanokompozitů se podobají vlastnostem keramických materiálů.
- **Flokulované nanokompozity** se podobají nanokompozitům interkalovaným. Rozdílem je, že některé ze silikátových vrstev jsou spojeny k sobě a tvoří tzv. vločky.
- **Exfoliované nanokompozity** mají jednotlivé silikátové vrstvy nepravidelně uspořádané v polymerní matici. Vzájemná vzdálenost jednotlivých silikátových vrstev závisí na procentu použitého plniva.



Obr. 4.3: Typy struktur výsledných nanokompozitů (převzato a upraveno z [24])

4.3 Metody přípravy nanokompozitů s vrstvenými silikáty

4.3.1 In Situ polymerační metoda

Tato metoda se používala jako první metoda pro přípravu nanokompozitních materiálů na bázi PA/jíl. Princip této metody je velice jednoduchý. Organicky modifikovaný vrstvený silikát se nechá nabobtnat v kapalném monomeru tak, že monomer může následně proniknout do prostoru mezivrstvy silikátu. Následně je spuštěn proces polymerace pomocí tepla, radiace, difúze nebo katalyzátoru, který je zaveden do mezivrstvy během iontové výměny před bobtnáním. Polymerace následně

vytvoří dlouhé řetězce polymeru uvnitř vrstveného silikátu. Tímto vznikne interkalovaný nanokompozit. Touto metodou lze připravit nanokompozity jak z termoplastických, tak reaktoplastických materiálů. [24][25]

4.3.2 Metoda pomocí rozpouštědla

Jiným názvem metoda interkalační polymeru nebo monomeru v rozpouštědle. Vrstvený silikát se nejdříve nechá nabobtnat v rozpouštědle (většinou voda, chloroform či toluen) a zároveň se v něm rozpustí polymer. Poté co se rozpuštěný polymer smíchá s vrstveným silikátem, polymerní řetězce vytlačí a nahradí rozpouštědlo v mezivrstvě silikátu. Po odstranění rozpouštědla (např. pomocí odpaření) zůstává interkalovaná struktura, která dává podobu finálnímu polymernímu nanokompozitu. [24][25]

4.3.3 Metoda tavené směsi

Tato metoda je založena na vytlačování taveniny nanoplňiva spolu s polymerem. Dochází k zahřátí směsi polymeru a organicky modifikovaného vrstveného silikátu nad teplotu měknutí polymeru. Při zahřívání se polymerní řetězce rozptylují mezi vrstvy silikátu. Z ekonomického hlediska je tato metoda efektivnější než ostatní metody. Díky nepřítomnosti rozpouštědla je tato metoda i více preferovanější volba pro svou malou závadnost vůči životnímu prostředí. Metoda je kompatibilní i se současnými průmyslovými procesy, jako jsou extrudéry (pro výrobu opláštění) či speciální mixéry. [24][25]

Tato metoda nepřináší žádné omezení finálního produktu, jelikož lze parametry výroby přizpůsobit na míru každému polymeru. Právě parametry jako teplota, doba setrvání taveniny, délka a pozice směsné komory, design výtlačného šroubu, poměr plniva a matrice mají vliv na kvalitu rozptýlu nanoplňiva a tím i výsledné kvality nanokompozitu. [24][25]

4.4 Polymerní nanokompozity

V následujících podkapitolách jsou uvedeny postupy, které byly použity při experimentální přípravě nanokompozitních materiálů s vrstvenými silikáty v závislosti na použité polymerní matici. Stručný výčet používaných polymerních matic dle [26]:

Vinylové polymery – např. PVA, poly (N-vinyl pyrrolidone), poly (vinyl pyridine), poly (ethylene glycol), poly (ethylene vinyl alcohol) aj.

Kondenzační polymery – např. Nylon 6 a další polyamidy, PCL, PC, PEO, polyamidy aj.

Polyolefiny – PP, PE, kopolymery jako EVA, EPDM, poly(1-butane) aj.

Speciální polymery – heterocyklické polymery jako PPY, poly (N-vinylcarbazole), polyanilien, liquid crystal polymer aj.

Biodegradabilní polymery – PLA, poly (butylene succinate), polyhydroxy butyrate, aliphatic polyester aj.

4.4.1 Vinylové polymery

4.4.1.1 Polystyren/jíl nanokompozit

Tento nanokompozit byl nejdříve připravován In-situ metodou, kdy byl modifikovaný vrstvený silikát rozptýlen a nabobtnán v různých rozpouštědlech mícháním v dusíkové atmosféře. Následně byl zaveden azobisisobutyronitril s monomerem a zahájena polymerizace při 80°C po dobu 5 hodin. Výsledné kompozity byly izolovány srážením koloidní suspenze v metanolu, vyfiltrovány a usušeny. Tímto vznikl interkalovaný PS/MMT nanokompozit. Metoda tavené směsi byla poprvé zavedena pro přípravu tohoto nanokompozitu. Nejdříve se PS smíchalo s organicky modifikovaným MMT, následně byl stlačen a ve vakuu ohřát na teplotu 165°C. Po 25 hodinách byla pozorována interkalovaná struktura nanokompozitu. [24]

4.4.1.2 Polyvinylalkohol/jíl nanokompozit

Tento nanokompozit byl vytvořen pomocí suspenze MMT/voda, kde byl PVA rozpuštěn. Pro suspenzi byla použita destilovaná voda a Na^+ -MMT. Tato suspenze byla míchána po dobu jedné hodiny a následně třiceti minut vystaven ultrazvuku. Poté byl za stálého míchání přidán nízko viskózní, plně hydrolyzovaný ataktický PVA a vystaven teplotě 90°C pro jeho rozpuštění a znovu vystaven ultrazvuku po dobu 30 minut. Výsledné nanokompozitní vrstvy byly odlévány v peci při 40°C další dva dny. [24]

4.4.2 Kondenzační polymery

4.4.2.1 Polyamid/jíl nanokompozit

Poprvé byl vytvořen nanokompozit s polymerní matricí Nylon 6, který by připraven za pomoci In-situ metody. Touto metodou byl vytvořen také první komerčně užívaný nanokompozit Nylon6/C18-MMT za pomoci dvojitého šroubového extrudéru. Tyto nanokompozity byly vytvořeny obsahující nanočástice MMT od 1 hm. % do 18 hm. %. Následně dle měření bylo zjištěno, že pokud držíme obsah plniva pod 10 hm. %, získáme exfoliovaný nanokompozit a pokud přesáhneme tuto hranici, máme nanokompozit interkalovaný. [24]

Dále bylo testováno použití organicky modifikovaného MMT pro zlepšení vlastností výsledného nanokompozitu. Tyto nanokompozity byly připraveny metodou tavené směsi v mini extrudéru za teploty o 10°C přesahující bod tání polymeru a to přibližně 3-5 minut při rychlosti šroubu pohybující se kolem 200-300 ot/min. Výsledkem byl nanokompozit s vylepšenou houževnatostí. [24]

4.4.2.2 Polyetylen oxid/jíl nanokompozit

Pro vytvoření tohoto nanokompozitu byla nejdříve vybrána metoda pomocí rozpouštědla, kdy se pro interkalování PEO do modifikovaného MMT použilo různých polárních rozpouštědel (voda/metanol, metanol/acetonitril). Následně byla vyzkoušena i metoda tavené směsi, kde byl připraven nanokompozit PEO s organicky modifikovaným vrstveným silikátem. Při této metodě bylo zjištěno, že interkalace je přímo závislá na době tepelné přípravy směsi, což má za následek zlepšení iontové vodivosti PEO/ Na^+ -MMT nanokompozitu. [24]

4.4.3 Polyolefiny

4.4.3.1 Polypropylen/jíl nanokompozit

Pro tento nanokompozit bylo využito metody In-situ, ale následně i metody tavené směsi. Při metodě tavené směsi byla směs tavena v dvojitém šroubovém extrudéru při teplotě 200°C. Touto metodou byly připraveny nanokompozity s nanoplňivem s různým hmotnostním procentem (2, 4 a 7.5 hm. %). Tyto nanokompozity byly pojmenovány PPCN2, PPCN4, PPCN7.5, kde poslední číslo značí obsah nanoplňiva. U PPCN2 byla měření zjištěna exfoliovaná struktura, u PPCN4 neuspořádaná interkalovaná struktura a u PPCN7.5 plně uspořádaná interkalovaná struktura. Z toho je patrné, že struktura výsledného nanokompozitu je závislá na obsahu nanoplňiva. [24]

4.4.3.2 Polyetylen/jíl nanokompozit

Pro vytvoření tohoto nanokompozitu byla nejdříve využita metoda In-situ, kdy byl do ošetřeného MMT přidán etylen a následně byla spuštěna polymerace. U toho nanokompozitu byly pozorovány špatné mechanické vlastnosti v závislosti na druhu použitého nanoplňiva. Toto se dalo alespoň částečně vylepšit přidáním vodíku při polymeraci. Následně bylo využito i metody tavené směsi, kdy se použil maleinanhydrid s polyetylenem. To jakou měl výsledný nanokompozit strukturu záleželo na obsahu vody v polyetylenu a délce řetězců organicky modifikovaného nanoplňiva. [24]

4.4.4 Speciální polymery

4.4.4.1 Polyanilin/jíl nanokompozit

Pro přípravu PANI/MMT nanokompozitu byly použity příměsi kyseliny dodecylbenzen sulfonové a kafr sulfonové. Příprava probíhala metodou rozpouštědla, kdy se MMT nechal rozpustit v kapalném médiu a následně byl vystaven ultrazvuku. Příměsi kyselin se nechali rozpustit společně s ANI monomerem v destilované vodě v poměru 1:1 a poté byly přimíchány do rozpuštěného nanoplňiva při teplotě 25°C. Výsledný nanokompozit vykazoval interkalovanou strukturu. [24]

4.4.4.2 Poly(N-vinylcarbazole)/jíl nanokompozit

Tento nanokompozit byl připraven přímou polymerací NVC v přítomnosti MMT bez přítomnosti žádného iniciačního prostředku. Polymerace v tavenině (při 70°C) nebo v rozpouštědle (benzen, 50°C) vedlo vždy k PNVC/MMT nanokompozitu s interkalovanou strukturou. [24]

4.4.5 Biodegradabilní polymery

4.4.5.1 Polylactic acid/jíl nanokompozit

Příprava tohoto nanokompozitu probíhala pomocí metody tavené směsi, kdy se nasucho smíchalo C18-MMT s PLA a následně byly spolu taveny v dvojitým šroubovém extrudéru při teplotě 190°C. Z měření bylo zjištěno interkalované rozložení v PLA matrici. Následně byly připravovány nanokompozity s dalšími organicky modifikovanými vrstvenými silikáty pro pozorování změny biodegradability. [24]

4.4.5.2 Polybutylen sukcinát/jíl nanokompozit

PBS je alifatický polyester s vlastnostmi jako biodegradabilita, zpracovatelnost v tavenině, tepelná a chemická odolnost. Nejdříve byl tento nanokompozit připravován pomocí metody v tavené směsi, kdy byl použit polymer PBS společně s organicky modifikovaným vrstveným silikátem, který ve výsledku měl vlastnosti hodící se pro aplikaci v různých sférách průmyslu. Jako vrstvený silikát byl použit MMT modifikovaný octadecylamminium chloridem. Následně byly připravovány i nanokompozity s jinými nanoplňivy jako Cloisite 30B či Cloisite 10A. [24]

4.5 Charakteristické vlastnosti nanokompozitů

4.5.1 Mechanické vlastnosti

Pro měření mechanických vlastností nanokompozitů se používá dynamická mechanická analýza (DMA). Podstata metody DMA je založena na sledování odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Pomocí DMA se testují viskoelastické vlastnosti materiálů při zvolené teplotě, která leží typicky v rozmezí -120 °C až 600 °C. Tímto způsobem lze stanovit fázové přeměny jako je skelný přechod, bod

tání a krystalizace materiálů, body měknutí, viskozita tavenin, emulzí a suspenzí, elastický a ztrátový modul polymerních materiálů, stabilitu a viskozitu. [24][32]

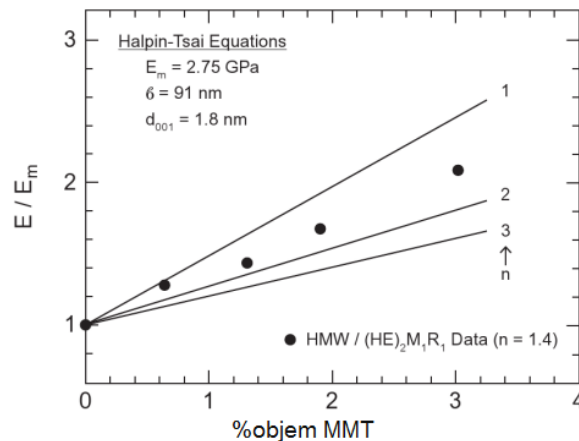
Naopak pro teoretické modelování chování nanokompozitů se nejčastěji využívá metoda podle vztahu Halpin-Tsai[28][35]:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{1 + \xi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \quad (1)$$

kde: E a E_m reprezentují youngův modul pružnosti kompozitu a matrice, ξ je tvarový parametr představující geometrii plniva, ϕ_f je objemový podíl plniva, η je dáno:

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2)$$

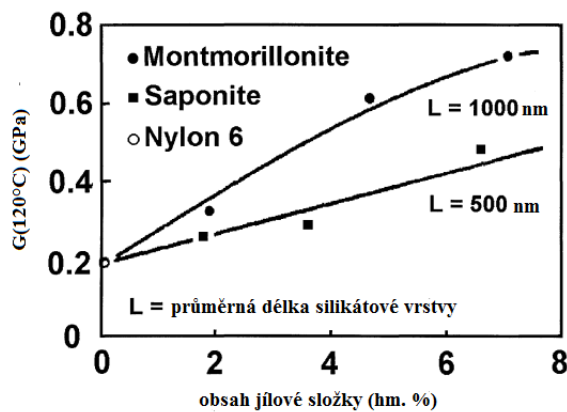
kde: E_f reprezentuje youngův modul pružnosti plniva



Obr. 4.4: Rozdíl mezi experimentálním měřením a teoretickým předpokladem dle Halpin-Tsai vztahu Nylonu 6 (převzato a upraveno z [36])

Z Obr. 4.4 je patrné, že experimentální analýzy Nylonu 6 korespondují s Halpin-Tsai teoretickým předpokladem jen s velmi malou odchylkou. To znamená, že již z teoretických předpokladů můžou být zjištěny výsledné mechanické vlastnosti materiálu. [36]

Zavedení nanočástic do polymerní matrice má za následek rapidní zlepšení mechanických vlastností materiálu jako je pevnost v tahu, modul pružnosti aj. [24] Kupříkladu přidáním organicky modifikovaného vrstveného silikátu vede dle [24] k podstatnému zlepšení tuhosti materiálu s polymerní matricí obsahující Nylon (PA). Tuhost se zvětšuje se zvyšující se molekulovou hmotností matrice v dané koncentraci MMT i když jsou moduly Nylonu bez MMT celkem podobné. Moduly v tahu rostou lineárně až do 10 hm. % MMT. Následně se růst zpomaluje. V lineární oblasti rostou ohybové moduly exfoliovaných nanokompozitů Ny66/OMMT desetkrát rychleji než u mikrokompozitů s kaolinem. Přestože v hodnotách modulů a pevností neplněný Nylon 66 předčí Nylon 6, u nanokompozitů s těmito polymery platí opak již od 1 hm. % obsahu MMT. Příčinou je obecně lepší exfoliovatelnost OMMT v Nylonu 6. [24][27][31]



Obr. 4.5: Závislost youngova modulu pružnosti při teplotě 120°C na obsahu jílové složky (převzato a upraveno z [31])

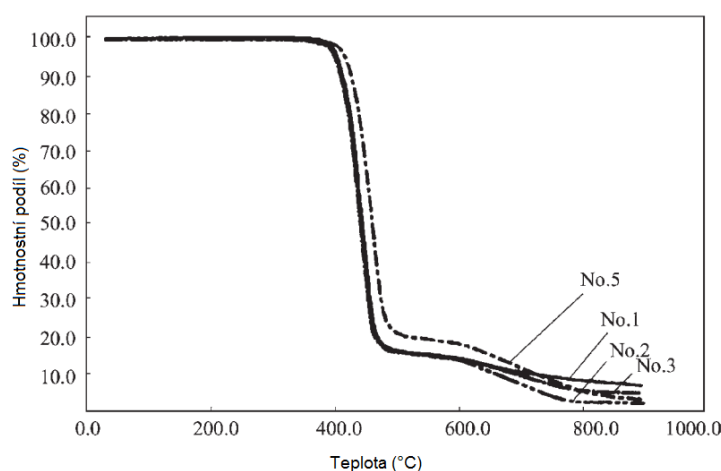
Obecným nedostatkem nanokompozitů je snižování houževnatosti při zvyšujícím se obsahu vrstveného silikátu. Tento nedostatek lze ovšem odstranit zavedením směsi dvou polymerů použitých jako matrice nanokompozitu. Pro matrici Nylonu postačí přidavek jemně dispergovaného amorfního polymeru např. EPR, NBR, EMA (5 hm. % a 5 hm. % OMMT). V závislosti na polárnosti elastomeru dochází k částečné koncentraci OMMT na mezifázovém rozhraní elastomeru, což má za následek zvýšení houževnatosti výsledného nanokompozitu. [27][31]

4.5.2 Teplota průhybu při zatížení (HDT)

HDT u polymerních materiálů představuje index teplotní odolnosti při použitém plnivu. Dle [24] byly prováděny převážně testy u nanokompozitu Nylon6/MMT, kde bylo zjištěno zvýšení indexu HDT z 65 °C na 150 °C při 4,7% obsahu MMT. Při dalších testech byla dle [28] zjištěna závislost druhu silikátu a jeho poměru stran rozptýlených částic na HDT. Navíc HDT Nylon6/jíl nanokompozitů rovněž závisí na přítomnosti silných vodíkových vazeb mezi matricí a silikátovým povrchem. [24][28]

4.5.3 Tepelná stabilita

Pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) se zjišťuje teplota, při níž dochází k degradaci materiálu vlivem vysokých teplot. Rozptýlené silikátové částice se chovají jako tepelné bariéry, které mohou vylepšit tepelnou stabilitu matrice v kompozitu. Toto chování bylo dle [24] zkoumáno u polymeru NPET, které bylo testováno s různým procentuálním obsahem silikátu. Rozdíl je patrný na Obr. 4.6. [24][28]



Obr. 4.6: Tepelná stabilita PET a NPET s různým hm. % MMT (No. 1, PET; No. 2, NPET s 0.5% MMT, No. 3, NPET s 2.0% MMT; No. 5, NPET s 5.0% MMT) (převzato a upraveno z [28])

Z testů dle [28] vyplynula následná posloupnost teplotních stabilit dle obsahu silikátu: 410°C (0.0% MMT); 416°C (2.0% MMT); 422°C (3.0%, MMT); 426°C (5.0% MMT) Z těchto výsledků lze usoudit, že tepelná stabilita nanokompozitu je přímo závislá na obsahu vrstveného silikátu a i jen nepatrné přidání tohoto nanoplňiva má za následek viditelné zvýšení tepelné stability. [28]

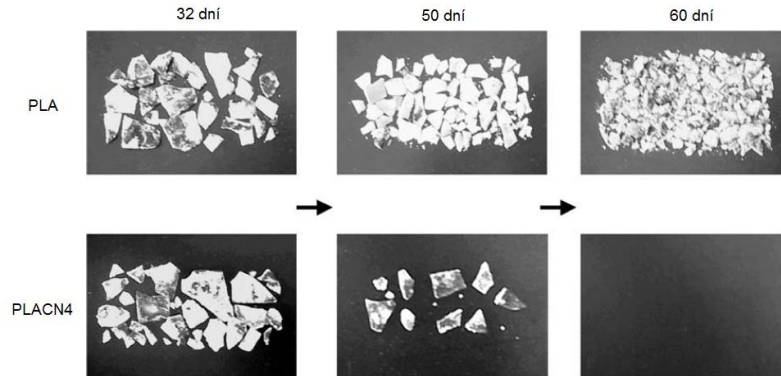
4.5.4 Oheň retardující schopnosti

Tato vlastnosti představuje chování materiálu při hoření. Pokud nazýváme materiál oheň retardující, jedná se o materiál potlačující schopnost vést teplo a tím i požár na něm vzniklý. To, jak se materiál chová při hoření, se zkoumá pomocí kalorimetrie, ve které se zjišťují parametry jako uvolňování tepla, teplotní maximum či tvorba kouře a CO₂. Polymerní nanokompozity s vrstvenými silikáty byly podrobeny dle [24] několika testům hořlavosti a z výsledků vzešel hlavní závěr, že při použití silikátu (hlavně MMT) se schopnost odolávat hoření rapidně zvýšila. Teplotní maximum se pro polymery jako Nylon 6, PS a PP snížilo o 50-75%. Tato skutečnost je způsobena tím, že nanočástice v kompozitu zabraňují difúzi kyslíku do polymerní matrice a tím snižuje její degradaci a podporu hoření. Nanokompozity mají nízkou hořlavost také z důvodu vysoce uspořádaného uhlíkato-silikátového zbytku po hoření. Ten vzniká na povrchu během hoření a působí jako bariéra transportu hmoty a energie. Čím více nanoplňiva nanokompozit obsahuje, tím větší je nespalitelný zbytek po hoření (popel) snižující hořlavost. [24][28]

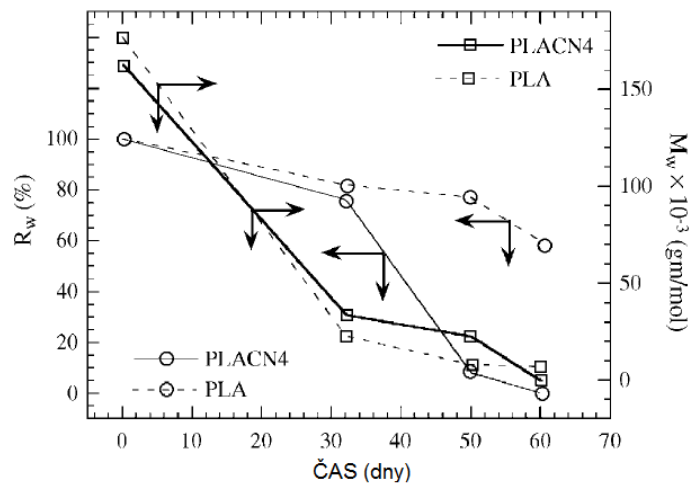
4.5.5 Biodegradabilita

Další zajímavá vlastnost nanokompozitů je jejich výrazné zlepšení z hlediska biodegradability po použití organicky modifikovaného vrstveného silikátu. Bylo potřeba vyrobit polymerní materiál, který by byl netoxický životnímu prostředí a dal se snadno v přírodě rozložit či recyklovat. Z výzkumů byla zjištěna zvýšená biodegradabilita PCL po naplnění vrstvenými silikáty. Za výrazným zvýšením biodegradability stojí pravděpodobně dle [28] katalytická role organicky modifikovaného silikátu v nanokompozitu. Stále ovšem není zcela zřejmé, z jakého důvodu se biodegradabilita PCL zvyšuje. Tyto výsledky byly zjištěny i pro PLA a podobné nanokompozity s modifikovaným octadecylammoniem (C³C18-MMT) plnivem. Testy byly prováděny kompostem při teplotě 58 °C, který obsahoval převážně zbytky jídla. Průběh testů je patrný z Obr. 4.7 a Obr. 4.8. Výsledky testů dokazovaly, že po vytvoření PLACN4 (4 hm. % C18MMT) nanokompozitu se výrazně zvýšila biodegradabilita materiálu v porovnání s čistým PLA. Z Obr. 4.8 je patrné, že pro první měsíc zůstává stejný pokles zbytkové hmotnosti (R_w) u nanokompozitu jako u čistého PLA, ovšem posléze nastává prudký pokles. Jednou z příčin degradace nanokompozitu jsou hydroxylové

skupiny v silikátových vrstvách a rovnoměrný rozptýl interkalovaného silikátu v matrici. Tyto skupiny jsou hlavním iniciátorem hydrolyzy PLA po absorbování vody z kompostu. Tento proces zabere určitý čas a právě z tohoto důvodu je pokles zbytkové hmotnosti první měsíc stejný. [24][28]



Obr. 4.7: Rozdíl v Biodegradabilitě mezi čistým PLA a nanokompozitem PLACN4 (převzato a upraveno z [24])

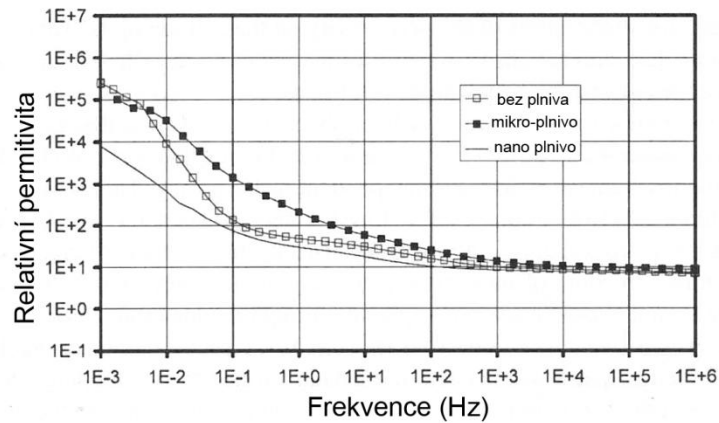


Obr. 4.8: Postupný procentuální úbytek materiálu v závislosti na čase (převzato a upraveno z [24])

4.5.6 Elektrické vlastnosti

4.5.6.1 Permitivita

Obecně je platné, že polymerní kompozity s anorganickými plnivými mají zvýšenou relativní permitivitu oproti čistému polymeru. Tato skutečnost je vysvětlována na základě Lichtenecker-Rotherova zákona mísení. Hlavní důvodem pro zvýšení permitivity je použití plniva s vyšší relativní permitivitou než samotný polymer a zároveň tyto plniva způsobují mezivrstvou polarizaci Maxwell-Wagnerova typu, která má za následek zvýšení ztrátového činitele $\text{tg } \delta$. [34]



Obr. 4.9: Změna relativní permitivity v závislosti na přidaném plnivu (převzato a upraveno z [25])

Naopak při použití nanoplňiv (několik hm. %) do kompozitu, je pozorován pokles permitivity materiálu. Při testech nanoplňiva s relativní permitivitou 9,99 bylo naměřeno u výsledného nanokompozitu relativní permitiva s hodnotou 8,49 (u mikrokompozitu 13,49). Ovšem v důsledku náhodných nedokonalostí, jako je nerovnoměrný rozptyl v matrici, hromadění nanoplňiva, zbytky urychlovače tuhnutí a ředidla, je možné pozorovat i mírné zvýšení těchto hodnot. Permitivita má tendenci klesat, pokud struktury nanomateriálu zaujímají správné místo, což je připisováno omezení pohyblivosti polymerního řetězce nanočásticemi. Je pravděpodobné, že se tak děje díky hydroxylové skupině podobně jako u biodegradability. [25][34]

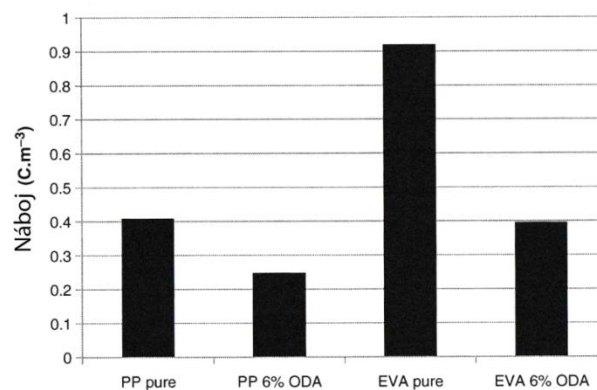
4.5.6.2 Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$

Bylo zjištěno, že epoxidový nanokompozit z vrstveného silikátu vykazuje nižší hodnoty $\text{tg } \delta$ oproti samotnému epoxidu. Tato skutečnost platí pro malé kmitočty, ale naopak u vysokých kmitočtů, převyšující hodnoty 100kHz, se hodnota ztrátového činitele zvyšuje. Navíc při nízkých kmitočtech a relativně slabých polích je $\text{tg } \delta$ citlivý na různé nečistoty a polární radikály s dipólovým momentem. Při testech bylo zjištěno, že pokud je začleněno plnivo s vyšší permitivitou, má to za následek vytvoření nanokompozitu s nižší permitivitou než má matrice i samotné nanočástice. Tato skutečnost platí při použití u frekvencí blízkých síťovému (50Hz a více). Tento jev lze považovat za značnou výhodu při použití tohoto nanokompozitu pro kabelové izolace díky schopnosti snížit jalový proud, který je zde významným faktorem pro volbu materiálu. [25][34]

4.5.6.3 Prostorový náboj

Z výzkumů bylo zjištěno, že nanoplňiva mají tendenci prostorový náboj snižovat. Tato skutečnost byla zjištěna u nanokompozitu EVA s 6% plněným vrstveným silikátem. Tento jev nastává při vystavení silnému poli (z 14kV/mm na 5kV/mm pro PP). Naopak při slabém poli nastává nárůst prostorového náboje. Tento fakt je zapříčiněn především nečistotami v nanoplňivěch a lze mu předejít čištěním nanoplňiv před samotnou aplikací do polymerní matrice. [25][34] Dle [25] lze shrnout efekt nanoplnění do těchto následujících závěrů:

- Prostorový náboj se ve slabých polích zvyšuje a při silných naopak snižuje
- Počáteční náboj se snižuje
- Prostorový náboj je vnitřně generován
- Doba rozložení náboje se snižuje



Obr. 4.10: Prostorový náboj v závislosti na druhu plniva (převzato a upraveno z [25])

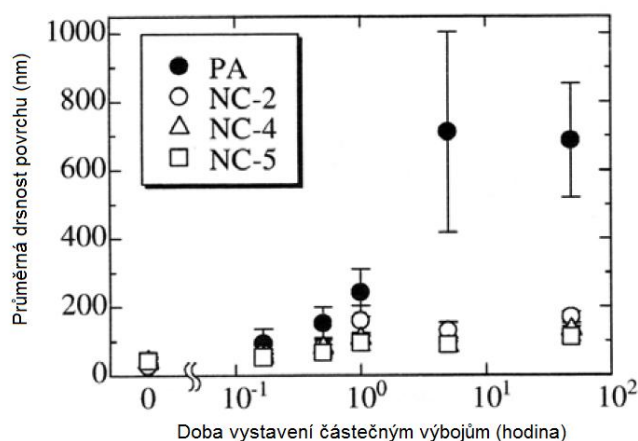
4.5.6.4 Elektrická pevnost

U nanokompozitu obsahující XLPE bylo pozorováno rapidní zvýšení doby do průrazu. Tato důležitá vlastnost nanokompozitu je zapříčiněna vysokými počty nanočástic plniva, které zabraňují nebo spíše zpomalují růst průrazného stroměčku a tím rapidně zvyšují čas i napětí potřebné k průrazu materiálu. Tento jev je omezen možnou přítomností různých trhlin a prázdných míst, které mohou dopomoci k průrazu materiálu. Bylo experimentálně dokázáno, že blokáce průrazného stroměčku má za následek tvorbu klikatých cest a následně dochází k místnímu vedení bez zasažení do celkové vodivosti. [25][34]

4.5.6.5 Odolnost vůči částečným výbojům

Poprvé bylo pozorováno, že odolnost vůči částečným výbojům se rapidně zvýšila u nanokompozitu s polyamidovou maticí (viz Obr. 4.11). Co zapříčinilo tento jev, bylo dále zkoumáno vystavením polyamidového nanokompozitního plátu částečným výbojům. Došlo se k závěru, že odolnost vůči částečným výbojům mají na svědomí právě nanočástice obsažené v nanokompozitu. [25][34] Faktory tohoto kladného působení na částečné výboje jsou dle [25] tyto:

- Vzájemná pojivová síla mezi maticí a plnivem
- Prostor mezi plnivem nebo objem matrice obklopené sousedním plnivem
- Morfologie meziplnivého prostoru
- Mezoskopická interakce



Obr. 4.11: Porovnání materiálu z hlediska působení částečných výbojů (převzato a upraveno z [28])

4.6 Použití v kabelové technice

Nanokompozitní materiály jsou stále objektem výzkumu, ale z některých aplikací lze usoudit jejich veliký význam na poli izolačních materiálů. Při výrobě nanokompozitů s polymery konvenčně využívanými v kabelové technice lze pozorovat zlepšené mechanické, oheň retardující i izolační vlastnosti, které jsou klíčové pro volbu materiálu pro izolace a opláštění vodičů. Tyto materiály poté odstraňují některé nedostatky vyskytující se u běžných polymerů používaných v kabelové technice.

Příkladem běžně využívaného polymeru v kabelové technice je polymer EVA, který se používá pro tepelně odolné vodiče. Ovšem dle [37] pro zajištění oheň retardující schopností, které jsou určovány na základě testů dle normy IEC 60332-3-24, je nutno přidávat aditiva v podobě plniva ATH. Toto plnivo tvoří až 65% hmotnostního podílu materiálu a tím způsobuje zhoršení mechanických vlastností výsledného materiálu.

K použití nanokompozitních plniv v kabelovém průmyslu vedla také potřeba materiálu, který by měl oheň retardující vlastnosti a navíc neobsahoval halogenderiváty nebo je obsahoval jen v omezené míře. Tyto produkty běžně vznikají při hoření u PVC a jiných polymerů. Z tohoto důvodu jsou nanoplňiva vrstvených silikátů použita v kombinaci s EVA/ATH. Na základě testů dle [37] vykazují tyto materiály po přidání 5 hm. % nanoplňiva takové oheň retardující vlastnosti, že lze snížit obsah ATH z 65% na 45% a to při zachování tepelných vlastností stejných jako u běžného EVA/ATH kompozitu. Tímto je zajištěn větší podíl obsahu polymeru EVA, který vede k zlepšení mechanických vlastností výsledného materiálu. Tepelná stabilita u toho nanokompozitu je na nejvyšší úrovni (493°C) při přidání 2,5 – 5 hm. % nanoplňiva. Při hoření na tomto materiálu vzniká nespalitelná vrstva, která brání dalšímu postupu požáru a zároveň snižuje teplotní maximum materiálu. Navíc nespalitelná vrstva zabraňuje tvorbě kapek hořícího materiálu. Tyto charakteristiky jsou potřebné pro splnění parametrů pro oheň retardující materiály dle legislativy Evropské Unie. [37]



Obr. 4.12: Koaxiální kabel s nanokompozitním vnějším pláštěm (převzato z [37])

Tyto vlastnosti byly dle [38] potvrzeny na základě testu standardu UL 94. Ten zkoumá čas potřebný k samouhašení materiálu po odstranění působícího plamene. Pro tento test byly použity kabely s kombinací EVA/ATH a dále s různým procentuelním obsahem OMMT (0 až 5 hm. %). Kabely obsahující nanoplňivo byly dle [38] po provedení testu klasifikovány jako V-0. Tuto klasifikaci splňují materiály, u kterých došlo k samouhašení do 10 sekund po odstranění působícího plamene. Výsledky tohoto testu jsou také patrné na Obr. 4.13, na kterém je zřejmá závislost oheň retardujících

schopností na obsahu nanoplňiva. Tyto skutečnosti byly dle [37] také prokázány na základě testu standardu UL 1666 (ekvivalent IEC 60332-3-24), kdy byla použita kombinace EVA/ATH s nanoplňivem jako vnější plášť koaxiálního kabelu. Tento test zajišťuje distribuci požáru na kabelu při vertikálním uložení. Aby materiál prošel tímto testem, musí splnit dvě základní kritéria. Maximální teplota ve 12 stopách (3,658 m) nepřesáhne hodnotu 454°C a maximální velikost plamene nepřesáhne 12 stop. Test byl proveden pro běžný EVA/ATH kompozit a následně pro kombinaci EVA/ATH s nanoplňivem. [37]

Tab. 4.2: Výsledky UL 1666 testu pro běžný EVA/ATH a pro EVA/ATH s nanoplňivem [37]

UL 1666 požadavky	EVA/ATH kompozit	EVA/ATH/nanoplňivo kompozit
Teplota ve 12 stopách (max. 454°C)	1054°C	327°C
Velikost plamene (max. 12 stop)	více než 12 stop	6 stop

Z Tab. 4.2 je patrné, že přidáním nanoplňiva byl získán materiál, který nejen dokáže splnit standard UL 1666, ale navíc neobsahuje žádné halogenderiváty, které jsou běžnou příměsí oheň retardujících polymerů. Z toho vyplývá možné použití těchto izolací pro kabely uložené v uzavřených prostorách, jako jsou budovy, podzemní prostory (metra, vojenské zařízení, tunely) aj., kde je pravděpodobný výskyt lidí a tím zvýšené nebezpečí při případném požáru.



Obr. 4.13: Viditelné zlepšení ohnivzdornosti při zvyšování obsahu OMMT (převzato a upraveno z [38])

Z hlediska tvorby průrazného stromečku, který přidáním nanoplňiva OMMT zpomaluje svůj růst oproti samotným polymerům, lze dle [39] nanokompozity typu silikonový kaučuk s OMMT doporučit do aplikací, kde je potřeba průrazný stromeček omezit do takové míry, aby nedošlo k průrazu izolačního materiálu. Ovšem dle [40], díky sorpčním schopnostem vrstvených silikátů dochází ke zvýšené fotooxidaci polymeru. Tudíž nelze tyto nanokompozitní materiály doporučit, bez přídavných stabilizátorů, pro použití na místech přímého vystavení UV záření.

Závěr

Z výčtu materiálů používaných v kabelové technice je patrné, že každý z uvedených polymerů má své výhody a nevýhody, které se využívají pro specifické aplikace v kabelové technice. Polymerní nanokompozity se těší velkému zájmu z řad vědců a inženýrů, kteří stále formují nové způsoby použití těchto materiálů, nejen pro využití v kabelové technice, ale i pro různé jiné obory. Mezi tyto obory patří především automobilový a potravinářský průmysl či stavebnictví. Polymerní nanokompozity zde nachází hlavní uplatnění v podobě ochranných nátěrů.

Polymerní nanokompozity na bázi vrstvených silikátů, zásluhou zlepšené disperze v polymeru, začali nacházet uplatnění i v kabelové technice. Tyto materiály zde nalezneme jako příměsi do konvenčních materiálů, které zlepšují vlastnosti samotného polymeru. Materiály se silikátovými nanoplnivými vylepšují především mechanické a tepelné vlastnosti. Najdou tedy využití v rizikových prostředích, kde by použití konvenčních materiálů mohlo způsobit škody na majetku, zdraví či mít negativní vliv na životní prostředí. Hlavním důvodem pro použití těchto materiálů jsou jejich tepelné vlastnosti. Převážně mimořádné oheň retardující schopnosti, které díky absenci halogenderivátů představují možnost částečné náhrady konvenčních aditiv typu ATH a tím zlepšení mechanických vlastností výsledného materiálu. Pro širší zavedení do praxe a úplné nahrazení některých konvenčních materiálů bude ovšem potřeba dalších testů působení okolních jevů na materiál, hlavně fotooxidačních účinků, které představují zásadní problém u těchto materiálů.

Seznam použité literatury a informačních zdrojů

- [1] BUCHLOVSKÝ, E., HOUŽVIČKA, F., GREŠÍK, P.: Výroba kabelů a vodičů. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1986
- [2] DROBNY, Jiri George. Polymers for electricity and electronics: materials, properties, and applications. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012, xviii, 332 p. ISBN 9780470455531.
- [3] HASSDENTEUFEL, Josef. Elektrotechnické materiály. 2. přepr.vyd. Bratislava: Alfa, 1978, 607 s.
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [5] PRAKAB PRAŽSKÁ KABELOVNA, s.r.o.: Katalog produktů. [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: http://www.prakab.cz/fileadmin/content/prakab/Ke-stazeni/prakab_CZ_2014.pdf
- [6] Kabelovna Kabex, a. s.: kabely HFFR. [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=42046
- [7] HENDERSON, A.M. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. IEEE Electrical Insulation Magazine [online]. 1993, vol. 9, issue 1, s. 30-38 [cit. 2015-02-18]. DOI: 10.1109/57.249923. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=249923>
- [8] MLEZIVA, Josef. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [9] Telemeter Electronic: Kabely PTFE. [online]. [cit. 2015-02-20]. Dostupné z: http://telemeter.info/documents/kabely_ptfe_cz.pdf
- [10] Aeroflex a.s.: 10 nejdůležitějších výhod „EPDM kaučuku“. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: http://www.aeroflex.cz/foto-ke-stazeni/soubor_42.pdf
- [11] Jaké látky se uvolňují při spalování plastů?. [online]. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: <http://ekolist.cz/cz/zelena-domacnost/dotazy-a-odpovedi/jake-latky-se-uvolnuji-pri-spalovani-plastu>
- [12] SIKORA, Henryk. Toxikologie zplodin hoření. České Budějovice, 2007. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Fakulta zdravotně sociální.
- [13] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.

- [14] DEFINICE, HISTORIE A POUŽITÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ. [online]. [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [15] MALÁČ, Jiří. Gumárenská technologie: 2. kaučuky. [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://www.utb.cz/file/36214>
- [16] *Wikipedia.org* [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/>
- [17] S. Anandhan a S. Bandyopadhyay. Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications, Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-352-1, InTech, Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-and-polymers-with-analyticalmethods/polymer-nanocomposites-from-synthesis-to-applications>
- [18] GACITUA, William. POLYMER NANOCOMPOSITES: SYNTHETIC AND NATURAL FILLERS A REVIEW. Maderas: ciencia y tecnología. 2005, roč. 7, č. 3.
- [19] KUBÍNEK, Roman a Vendula STRÁNSKÁ. Úvod do problematiky nanotechnologií. [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>
- [20] *NanoTechShop* [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://www.nanotechshop.cz/>
- [21] THOMAS, Sabu, G ZAIKOV a S VALSARAJ. Recent advances in polymer nanocomposites. Boston: VSP, c2009, x, 527 p. ISBN 90-041-6726-9.
- [22] Nanex Technologies: Nano Polymer Hydrophobic Coating Technology. [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: <http://www.nanextechnologies.com/#!/nano-polymer-coating-technology/c1zqf>
- [23] TAYLOR, Devin. Nanotechnology in Sports. [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: http://nanotechnology.unlv.edu/ee453_fall2008_projects/ee453_project7.pdf
- [24] OKAMOTO, Masami. *Polymer/layered silicate nanocomposites*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2003, 166 p. Rapra review reports, v. 14, no. 7. ISBN 1-85957-391-6.
- [25] NELSON, J. *Dielectric polymer nanocomposites*. New York: Springer, 2010, x, 368 p. ISBN 978-144-1915-917.

- [26] TANAKA, T., G.C. MONTANARI, R. MULHAUPT, Katarzyna MATRAS-POSTOLEK a Dariusz BOGDAL. Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications: Perspectives on Processing Technologies, Material Characterization, and Future Application. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2004, 11(5): 221-282 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1007/12_2010_49. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1349782&isnumber=29684>
- [27] PUFFER, Rudolf a Jiří BROŽEK. *Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_03_138-146.pdf
- [28] KE, Y a Pieter STROEVE. *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2005, ix, 394 p. ISBN 978-044-4515-704.
- [29] *Montmorillonit* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/fylosilikaty/montmorillonit.html>
- [30] *BENTONIT* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/nerudy/bentonit.html>
- [31] ALEXANDRE, Michael, Philippe DUBOIS a Jia LIU. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2000, 28(1-2): 1-63 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.14711/thesis-b842110. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000127>
- [32] *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.mse.iastate.edu/files/2011/07/DMA-technique-pamphlet-PerkinElmer.pdf>
- [33] TANAKA, T. Dielectric nanocomposites with insulating properties. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. 2005, 12(5): 914-928 [cit. 2015-05-20]. DOI: 10.1109/TDEI.2005.1522186. ISSN 1070-9878. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1522186>
- [34] MENTLÍK, V. a J. BOČEK. *Aspekty užití nanokompozitních dielektrik* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/95.pdf>

- [35] AFFDL, J. C. Halpin, J. L. KARDOS, D. HOLT, M. JAFFE, N.L. HANCOX a B. HARRIS. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering and Science*. 1976, 16(5): 125-146. DOI: 10.1016/b978-0-08-042300-5.50018-2.
Dostupné z:
http://www.uio.no/studier/emner/matnat/math/MEK4540/h09/undervisningsmateriale/halpintsai_review.pdf
- [36] RAY, Suprakas Sinha, Fabrice LEROUX, Jean-pierre BESSE, Gary W. BEALL, Clois E. POWELL, Gary W. BEALL, Clois E. POWELL, Gary W. BEALL, Clois E. POWELL, et al. *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications* Suprakas Sinha Ray. ISBN 10.5772/15074.
- [37] BEYER, Günter a Ivana MIHAJLOVIĆ. Nanocomposites — a new class of flame retardants. *Plastics, Additives and Compounding* [online]. 2009,11(2): 79-114 [cit. 2015-05-30]. DOI: 10.1007/978-3-319-03467-6_4.
- [38] LONDA, Michelle. *NANOCOMPOSITES: NEW MATERIALS AND IMPROVED APPLICATIONS* [online]. [cit. 2015-05-31]. Dostupné z:
<http://www.merid.org/~media/Files/Projects/nano-commodities/Londa-Nanocomposites.pdf>
- [39] JAMIL, A. A. A., M. KAMAROL, M. MARIATTI, N. BASHIR, M. H. AHMAD, Y. Z. ARIEF a N. A. MUHAMAD. Organo-montmorillonite as an electrical treeing retardant for polymeric insulating materials. *2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis* [online]. 2012 [cit. 2015-05-31]. DOI: 10.1109/cmd.2012.6416419. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=6416419&isnumber=6416166>
- [40] PFAENDNER, Rudolf. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge? *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, 95(3): 369-373 [cit. 2015-05-30]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.019. ISSN 01413910.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009003693>