

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství  
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská  
metalurgie

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných  
kompozitních materiálech

Autor: **Bc. Lukáš Martinec**  
Vedoucí práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**

Akademický rok 2012/2013



## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

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

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

# ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Martinec	<b>Jméno</b> Lukáš	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Doc. Ing. Duchek, CSc.	<b>Jméno</b> Petr	
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech.		

<b>FAKULTA</b>	strojí	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2013
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	89	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	80	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	9
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b> <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Diplomová práce se zabývá přípravou a hodnocením kompozitních materiálů použitelných v oblasti obalové techniky. Hlavním cílem je z řady vybraných minerálních plniv vybrat nejvhodnější alternativy. Práce je také zaměřena na porovnání vlastností a vhodnosti použití plniv plastických a neplastických.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b> <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	Nanokompozit, kompozit, biorozložitelný, škrob, minerál, montmorillonit, bentonit, kaolinit

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Martinec	Name Lukáš	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 Department of Material Science and Technology		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Name Petr	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Use of selected minerals fillers in biodegradable composites.		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2013
----------------	---------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	89	<b>TEXT PART</b>	80	<b>GRAPHICAL PART</b>	9
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	This diploma thesis is focused on production and evaluation of composites materials, which are usable as packaging materials. The choice of more suitable alternatives of mineral fillers is a main purpose of this diploma thesis. This project is also focused on comparison of features and suitability to use plastic and nonplastic mineral fillers.
<b>KEY WORDS</b>	Nanocomposites, composites, biodegradable, starch, mineral, montmorillonite, bentonite, kaolinite

## Obsah

Obsah .....	6
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
Poděkování .....	9
1. Úvod .....	10
<i>A. Teoretická část .....</i>	<i>11</i>
2. Plniva plastická – jílové minerály .....	12
2.1 Vlastnosti jílových minerálů .....	12
2.2 Struktura jílových minerálů .....	13
2.2.1 Tetraedrická síť .....	14
2.2.2 Oktaedrická síť .....	14
2.2.3 Vazba sítí .....	15
2.3 Skupina smektitů.....	17
2.3.1 Bentonit .....	18
2.3.2 Montmorillonit .....	19
2.4 Skupina serpentinu - kaolinitu .....	21
2.4.1 Kaolinit .....	21
2.5 Úpravy jílových minerálů .....	23
2.5.1 Organické modifikace montmorillonitu .....	23
2.5.2 Organické modifikace kaolinů (kaolinitu).....	24
3. Plniva neplastická .....	25
3.1 Diatomit .....	25
3.2 Křída .....	26
3.3 Silika .....	27
4. Kompozity .....	29
4.1 Nanokompozity s minerálním plnivem.....	29
4.1.1 Nanokompozity s plastickým minerálním plnivem.....	32
4.1.2 Nanokompozity s neplastickým minerálním plnivem.....	34
5. Škrob – biodegradabilní matrice kompozitních materiálů .....	34
5.1 Přírodní škrob .....	34
5.2 Modifikované škroby .....	39
<i>B. Praktická část .....</i>	<i>40</i>
6. Cíle experimentu .....	41

7.	Příprava kompozitu škrob – plastické plnivo .....	41
7.1	Použité materiály .....	41
7.2	Přístroje a pomůcky .....	43
7.3	Postup přípravy .....	44
7.3.1	Příprava homogenní hmoty .....	44
7.3.2	Příprava tenké fólie.....	46
7.4	Výsledky a diskuse .....	47
7.4.1	Mechanické vlastnosti .....	47
7.4.2	XRD analýza.....	52
7.4.3	Skenovací elektronová mikroskopie.....	56
7.4.4	Biodegradabilita .....	58
8.	Příprava kompozitu škrob – neplastické plnivo .....	60
8.1	Použité materiály .....	60
8.2	Přístroje a pomůcky .....	62
8.3	Postup přípravy .....	62
8.4	Výsledky a diskuse .....	62
8.4.1	Mechanické vlastnosti .....	63
8.4.2	Skenovací elektronová mikroskopie.....	68
8.4.3	Biodegradabilita .....	70
9.	Závěr.....	71
9.1	Kompozitní materiál škrob – plastické plnivo.....	71
9.2	Kompozitní materiál škrob – neplastické plnivo .....	73
9.3	Zhodnocení experimentu .....	74
	Seznam použité literatury .....	75
	<i>C. Obrazová část</i> .....	80

## Seznam použitých zkratk a symbolů

%hmot. ....	hmotnostní procento
$d_{001}$ .....	označení pravidelně se opakující základní strukturní jednotky [ $\text{\AA}$ ]
CEC .....	výměnná kapacita kationtů [mmol(+)/100g]
MMT .....	montmorillonit
OMMT .....	organicky modifikovaný montmorillonit
%obj. ....	objemové procento
AGU .....	anhydridová glukózová jednotka
TPS .....	termoplastický škrob
XRD .....	difrakce rentgenového záření
$R_m$ .....	mez pevnosti v tahu [MPa]
$\epsilon_t$ .....	poměrné prodloužení při přetržení [%]
SEM .....	skenovací elektronový mikroskop
PVC .....	polyvinylchlorid
EDX .....	elektronová energiově disperzní rentgenová spektroskopie
PE.....	polyetylén
PP.....	polypropylén
PS.....	polystyrén



## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu své diplomové práce Doc. Ing. Petru Duchkovi CSc. a konzultantovi Ing. Jaromíru Dlouhému, kteří mi v průběhu řešení této práce ochotně pomáhali s řadou problémů, a věnovali mi velké množství času v průběhu tvorby diplomové práce. Poděkování patří rovněž kolektivu pracovníků z Katedry materiálu a strojírenské metalurgie za odborné rady, které mi poskytli.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavami a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji-CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů diplomové práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

## 1. Úvod

V dnešní době je používání plastových hmot pro výrobu různorodých výrobků samozřejmostí. Plasty vynikají svými užitnými vlastnostmi, při zachování poměrně nízké ceny. Po ukončení životnosti výrobků, z nich zhotovených, je třeba určit správný postup nakládání se vzniklým odpadem. Výrobky z nejvíce rozšířených, jako jsou PE, PVC, PP, PS, jsou po ukončení jejich životnosti buďto recyklovány, zlikvidovány (spalovány), nebo uskladněny na skládkách. Při uskladnění na skládkách je životní prostředí vystaveno velké zátěži, neboť doba jejich rozkladu je velmi dlouhá (dle druhu plastu stovky i více let).

Jedním z nejvíce problematických výrobků, z hlediska produkce odpadu, jsou obalové plastové materiály. Používají se většinou krátkou dobu (balení potravin, přenos výrobků apod.), kdy se po ukončení životnosti dostanou na skládky odpadu. S tímto problémem se nejvíce potýkají především země, jako je Indie, nebo Čína kde se obalové materiály běžně povalují po ulicích.

Tato diplomová práce se tedy zabývá problematikou přípravy kompozitních materiálů s přírodní polymerní maticí, které jsou biorozložitelné a jsou využitelné právě jako obalové materiály. V současné době je této oblasti problematiky věnována značná celosvětově pozornost. Je to způsobeno tím, že je snahou vyrábět materiály, které vynikají svými vlastnostmi užitnými, ale zároveň jsou po ukončení jejich životnosti šetrné k životnímu prostředí.

Také na Západočeské univerzitě v Plzni bylo publikováno několik diplomových prací, které se touto problematikou zabývaly. Jejich autoři se věnovali přípravě kompozitních materiálů se škrobovou maticí, a minerálním plnivem na bázi jílového minerálu montmorillonitu. Cílem této práce je tak pokus o přípravu kompozitních biodegradabilních materiálů s využitím i jiných minerálních látek pro možnost následného porovnání jejich vlastností.

Teoretická část se zabývá literární rešerší na téma jílových minerálů, jiných minerálních látek a jejich aplikací jako plniva v oblasti kompozitů. Tato část se také zabývá problematikou samotné přípravy, kompozitních materiálů s přírodní polymerní maticí.

Experimentální část je zaměřena na výrobu kompozitních materiálů ve formě tenkých fólií (cca 0,1mm), zhotovených ze škrobové matrice s obsahem různých minerálních plniv. Zabývá se taktéž jejich následným hodnocením (SEM, XRD, biodegradace, mechanické vlastnosti).

## *A. Teoretická část*

## 2. Plniva plastická – jílové minerály

Jíl je plastická surovina, která obsahuje více než 80% hmot. částic o velikosti menší než 4 $\mu$ m, mezi nimiž převládají jílové minerály. Základní vlastnosti jílu jsou především plasticita za vlhka, malá velikost částic a kvalita keramického střepu po vypálení. Jíl je tedy přírodní materiál, složený především z jemně zrnitých minerálů. Při určitém obsahu vody je plastický, a ztvrdne po vysušení či vypálení. [2,4,5,9]

Jíly majoritně obsahují minerály zvané fylosilikáty (silikáty s vrstevnatou strukturou), ale minoritně mohou obsahovat také jiné minerály (minerály skupiny alofánu, křemen, živec, zeolity apod.) a organickou hmotu. [2]

Minerály přítomné v jílech se tedy dělí do dvou skupin:

- **Jílové minerály**

Jílové minerály vznikají v přírodě jako součást hydrotermálních procesů při pronikání hydrotermálních roztoků horninami. Dochází tak k přeměně primárních silikátů vlivem fyzikálních a chemických procesů za přítomnosti vody. Některé látky rozpustné ve vodě (např. oxid uhličitý) zvyšují kyselou agresivitu vody a tím urychlují chemický rozklad primárních silikátů. Tyto minerály zemině poskytují jílový charakter. Mezi ně patří fylosilikáty, ale také další minerály jako například minerály skupiny alofánu, některé hydroxidy a oxidy které propůjčují jílu plasticitu a také je vytvrzují po vysušení či vypálení. Mimo fylosilikáty se jedná pouze o minoritní složky jílu. [1,2,9]

- **Doprovodné minerály**

Tyto minerály mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše popsané jílové minerály. [2]

### 2.1 Vlastnosti jílových minerálů

Malé rozměry jednotlivých částic, a jejich vrstevnatá struktura dávají jílovým minerálům celou řadu unikátních vlastností.

Těmito vlastnostmi jsou především:

- **Schopnost sorpce a iontové výměny**

Vyměnitelné kationty se vážou na strukturu fylosilikátů v místě jejich přerušené nenasycené vazby na povrchu, zejména na hranách částic (adsorpce), a také na tzv. vnitřní povrch částic tj. do mezivrstevních prostor kde kompenzují náboj vrstevného systému (absorpce). U většiny fylosilikátů, mohou být vyměnitelné kationty snadno nahrazeny jinými kationty. Množství a druh vyměnitelných kationtů silně ovlivňuje vlastnosti a tím i použití jílového minerálu. [3]

- **Schopnost vázat vodu**

Voda může být na jílové minerály vázána v několika formách. Vyskytuje se jako fyzikálně vázané molekuly vody v pórech mezi částicemi a sorbované na povrchu částic. Také jako molekuly vody interagující s vyměnitelnými kationty v mezivrstevních prostorech (voda chemicky vázaná). Hydratace vyměnitelných kationtů způsobuje oddalování vrstev systému a tedy bobtnání jílu. Fylosilikáty bobtnají tím více, čím více klesá plošná hustota náboje vrstvy (nejvíce u smektitů). [3]

- **Charakteristické chování při zahřívání**

Při zahřívání jílu dochází nejprve ke ztrátě fyzikálně sorbovaných molekul vody z povrchu částic. Při zvyšování teploty se ztrácí také voda, která tvoří hydratační obaly vyměnitelných kationtů nacházejících se v mezivrstvi (dehydratace). Současně a při dalším zvyšování teploty dochází ke ztrátě vody kapilární. Při zahřívání na vyšší teploty (500–800 °C) se rozpadá vrstevnatá struktura a při teplotách nad 900 °C vznikají jiné fáze, zejména mullit, sklo a dochází ke slinutí střepu. Fázové přechody tohoto typu mají zásadní význam pro technologii výroby keramiky a výrobu žáruvzdorných hmot. [5,3]

- **Schopnost deemulgace organických systémů**

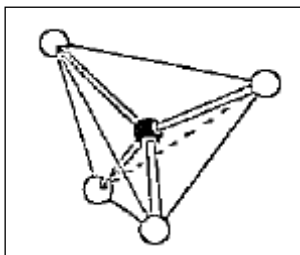
Této vlastnosti je využíváno především při čištění olejů a odpadních vod. Jedná se o zrušení schopnosti emulgačního prostředku rozpustit ropnou látku ve vodě. Například jílový minerál montmorillonit má dobrou deemulgační schopnost, a zároveň relativně velkou hodnotou měrné hmotnosti (2-3g/cm<sup>3</sup>). Po deemulgaci plní tedy rovněž funkci zatěžkávala deemulgovaných molekul

## 2.2 Struktura jílových minerálů

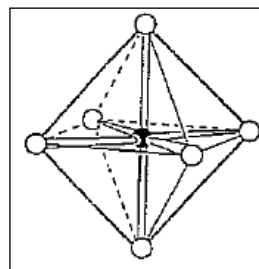
Každý minerál lze popsat chemickými vzorcem, neboť se jedná o chemickou sloučeninu. Jak již bylo řečeno, jílové minerály jsou tvořeny především fylosilikáty. Lze tedy říci, že téměř všechny jílové minerály mají vrstevnatou strukturu. Ta je tvořena dvěma základními koordinačními polyedry. Jedná se o tetraedry (čtyřstěny) a oktaedry (osmistěny).

- **Tetraedry**

Centrální pozice jsou obsazeny nejčastěji křemičitými kationty Si<sup>4+</sup>, ale mohou být také obsazeny např. kationty Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. V rohových pozicích se nacházejí anionty O<sup>2-</sup>. Struktura pravidelného tetraedru je zobrazena na obrázku 1. [2,4,5]



Obrázek 1 Tetraedr [2]



Obrázek 2 Oktaedr [2]

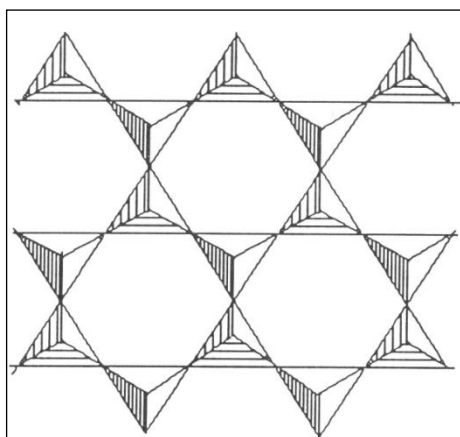
- **Oktaedry**

V tomto případě mohou být centrální pozice obsazeny kationty Al<sup>3+</sup>, případně jsou nahrazeny kationty kovů a to např. Fe<sup>3+</sup> (kationty trojmocné) nebo Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> (kationty dvojmocné). Rohové pozice bývají obsazeny nejen anionty O<sup>2-</sup>, ale také OH<sup>-</sup>, či F<sup>-</sup>. Struktura pravidelného oktaedru je zobrazena na obrázku 2. [2,4,5]

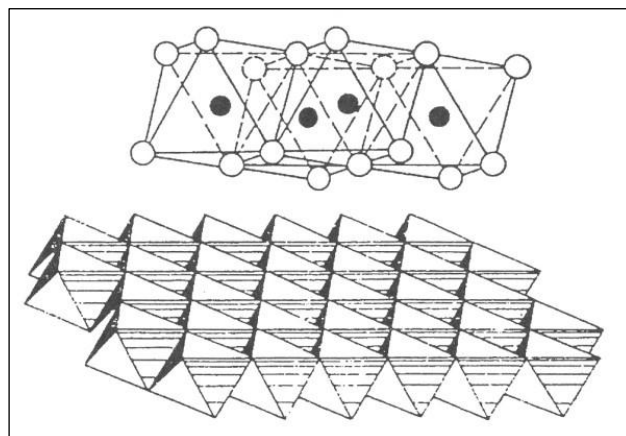
Tetraedry resp. oktaedry se pomocí svých rohových atomů spojují do rovinných sítí. Tyto sítě jsou poskládány na sebe a tvoří krystaly. [5]

### 2.2.1 Tetraedrická síť

Tetraedry jsou spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Na obrázku 3 je zobrazena tetraedrická síť. V tetraedrických sítích se vyskytují nejen tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , ale také např.  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  či  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ . Tyto tetraedry mají různou velikost. Je tedy zřejmé, že substituce v tetraedrech dané sítě, je příčinou vzniku určitého pnutí. Bylo zpozorováno, že v silikátových strukturách substituce hliníkových kationtů za křemíkové nepřesahuje 50%. Pouze u struktury slídy je možná převaha tetraedrů s  $\text{Al}^{3+}$  nad  $\text{Si}^{4+}$  na centrálních pozicích. [2,4]



Obrázek 3 Tetraedrická síť [7]



Obrázek 4 Oktaedrická síť [7]

### 2.2.2 Oktaedrická síť

Oktaedry se spojují do rovinné sítě nejen pomocí svých vrcholů, ale sdílí spolu také polovinu svých hran. Vyobrazení oktaedrické sítě je na obrázku 4. Z tohoto obrázku je patrné uspořádání sítě. Konstrukce tohoto uspořádání spočívá v tom, že na podložku je položen oktaedr jednou z ploch. Jednu trojici aniontů pak můžeme označit za spodní a druhou za horní. Příkladáním dalších oktaedrů ve stejné poloze tak, aby dva z nich měly společnou jednu hranu, vytvoří se z dolních aniontových trojic jedna rovina aniontů a z horních druhá. Vzdálenost mezi dvěma vzniklými rovinami aniontů se nazývá výška oktaedrické sítě. Uprostřed mezi oběma rovinami aniontů se nachází rovina kationtů. [2,4]

Na centrálních pozicích se mohou u různých fylosilikátů nacházet stejné i odlišné kationty, nebo pozice mohou zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení centrálních pozic se oktaedrické sítě dělí na tři skupiny: [2]

- **Homooktaedrické**

V každé trojici sousedních oktaedrů jsou centrální pozice obsazeny stejným způsobem (např. 3 stejné kationty, 3 vakantní místa).

- **Mesooktaedrické**

V každé trojici sousedních oktaedrů jsou dvě centrální pozice obsazeny stejným způsobem a třetí je obsazena způsobem odlišným.

- **Heterooktaedrické**

V každé trojici sousedních oktaedrů jsou jejich centrální pozice obsazeny různým způsobem.

Výše uvedené rozdělení oktaedrických sítí je možné rozlišit pouze podrobnou strukturální analýzou. Jednodušší způsob rozdělení (např. na základě chemické analýzy) je, jedná-li se pouze o obsazení či neobsazení centrálních pozic kationty. Dělí se pak následovně:

- **Trioktaedrické**

Všechny centrické pozice jsou obsazeny kationty.

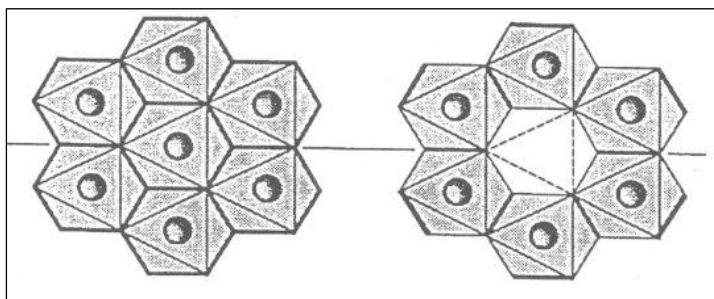
- **Dioktaedrické**

Dvě ze tří centrických pozic jsou obsazeny kationty. Třetí pozice zůstává vakantní.

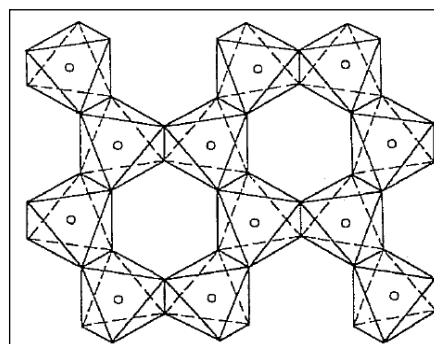
- **Monooktaedrické**

Dvě ze tří centrických pozic jsou neobsazeny (vakantní). Třetí pozice je obsazena kationty.

Pojmy trioktaedrická a dioktaedrická síť je často používán na rozdíl od pojmu síť monooktaedrická. Trioktaedrická a dioktaedrická síť je zobrazena na obrázku 5, v pohledu kolmém na roviny aniontů. V levé části obrázku se nachází trioktaedrická síť, v pravé části pak síť dioktaedrická. Ve struktuře skutečných minerálů, se vyskytuje mnoho poruch v periodicitě. Za dioktaedrickou síť je tedy pokládána ta, kde na tři centrické pozice oktaedrů připadá průměrně méně než 2,5 kationtu. Trioktaedrická je pak ta, kde na tři centrické pozice oktaedrů připadá průměrně alespoň 2,5 kationtu (nebo více). [7]



Obrázek 5 Trioktaedrická a dioktaedrická síť [7]



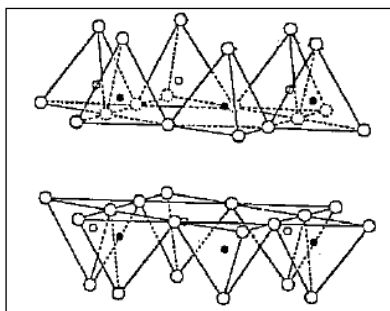
Obrázek 6 Deformace oktaedrů [2]

Díky různému způsobu obsazení centrálních pozic dochází vždy k deformaci oktaedrů. Takováto deformace je patrná z obrázku 6, na kterém je vyobrazena deformovaná dioktaedrická síť. Na obrázku, v pohledu kolmém na rovinu aniontů je patrné protitočení spodní trojice (čárkovaně) oproti horní trojici (plně) aniontů u menších oktaedrů, kde centrální pozice jsou obsazeny kationty  $Al^{3+}$ . [2]

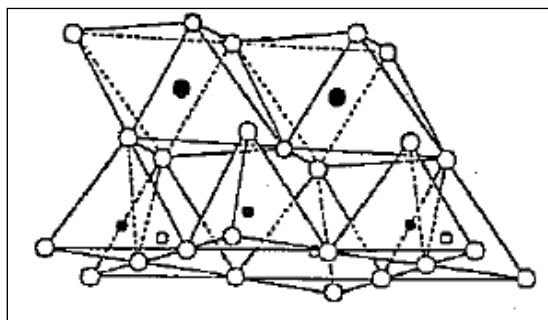
### 2.2.3 Vazba sítí

U fylosilikátů dochází ke spojení buď dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Možné typy spojení jsou uvedené na následujících obrázcích. Na obrázku 7, je znázorněn případ, kde dochází ke spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíkových aniontů. Obrázek 8 vystihuje spojení tetraedrické a oktaedrické

sítě přes společnou rovinu kyslíkových aniontů. Díky tomuto spojení dochází ke vzniku dvou typů strukturních jednotek: [2,4]



Obrázek 7 Spojení tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků [2]



Obrázek 8 Spojení tetraedrická - oktaedrická síť společnou rovinou kyslíkových iontů [2]

- **Vrstvy 1:1**

Oktaedrická a tetraedrická síť má jednu společnou rovinu kyslíkových aniontů. Jedná se tedy o spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě. Vyobrazení vrstvy 1:1 je na obrázku 9. [1]

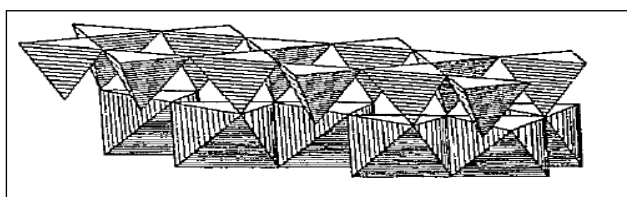
- **Vrstvy 2:1**

Oktaedrická síť a dvě tetraedrické sítě mají společně dvě roviny kyslíkových aniontů. Typ vrstvy 2:1 je znázorněn na obrázku 10. [1]

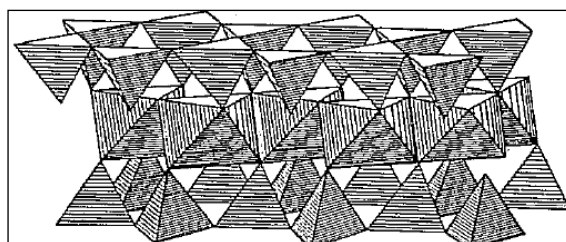
Na obrázku 11 je znázorněn typ spojení, k němuž dochází mezi bazálními anionty kyslíku tetraedrické sítě a rovinou aniontů oktaedrické sítě.

Prostor nacházející se mezi vrstvami se nazývá mezivrstvi nebo též galerie. Základní stavební jednotku, která představuje úplné složení fylosilikátu, tedy tvoří jedna vrstva a mezivrstvi. [2,5]

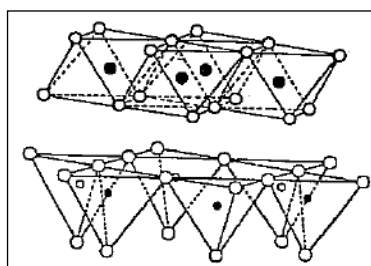
Je zřejmé, že různým uspořádáním sítí v různém pořadí s různým typem spojení, dostáváme velké množství různých druhů jílových minerálů. Tím je docíleno také velké rozmanitosti jejich vlastností.



Obrázek 9 Vrstva 1:1 [2]



Obrázek 10 Vrstva 2:1 [2]



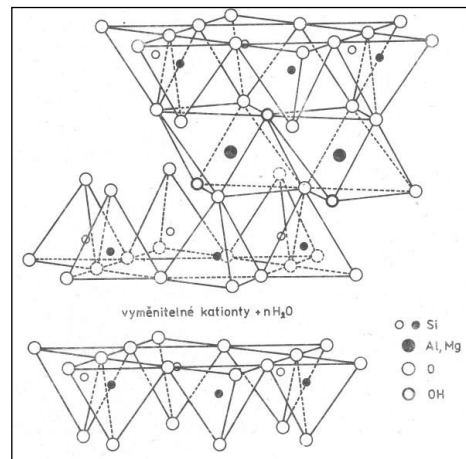
Obrázek 11 Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě [2]



## 2.3 Skupina smektitů

Struktura vrstvy smektitů je složena z jednotlivých vrstev, které jsou tvořeny ze dvou tetraedrických sítí a jedné sítě oktaedrické, která se nachází mezi sítěmi tetraedrickými. Schematické znázornění struktury smektitu je vyobrazeno na obrázku 12. Jedná se tedy o strukturní typ 2:1. V případě oktaedrické sítě se může jednat buď o dioktaedrickou nebo trioktaedrickou síť. Podle toho zda je přítomna dioktaedrická nebo trioktaedrická síť, se smektity dělí na dioktaedrické a trioktaedrické. Mezi dioktaedrické smektity patří např. montmorillonit a beidellit. Mezi trioktaedrické pak např. hektorit a stevensit. [1,2,7]

Ve struktuře smektitů dochází v rozsáhlé míře k isomorfní substituci kationtů v tetraedrech a oktaedrech. Jedná se o náhradu stávajících kationtů za kationty o menší mocnosti, tedy o menším kladném náboji. Tato skutečnost způsobuje záporné nabití vrstvy. Záporný náboj vrstev je kompenzován díky přítomnosti vyměnitelných kationtů v mezivrstvi. Jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány pomocí elektrostatických vazeb. Rozsah substituce a druh vyměnitelných kationtů přítomných v mezivrstvi určují vlastnosti smektitu. [1,2,5,6]



Obrázek 12 Vrstva smektitu. [7]

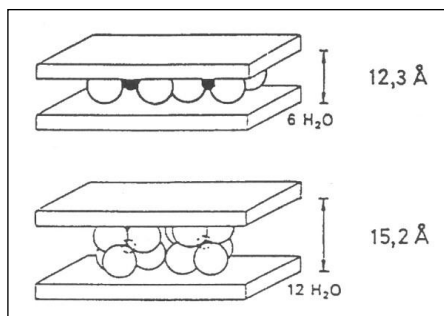
Jak již bylo řečeno, substituce hliníkových kationtů za kationty křemíku v tetraedrech silikátových struktur nepřesahuje 50%. Substituce  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  se u smektitů vyskytuje výjimečně. Rozsah substituce na centrických pozicích oktaedrů může být až 100%. Jedná se například o náhradu  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Fe}^{3+}$  nebo také o náhradu dvou kationtů  $\text{Al}^{3+}$  za tři kationty  $\text{Mg}^{2+}$ . [2,4,5]

Podle velikosti vrstevného náboje se skupina smektitů nachází mezi skupinou slíd (silně záporně nabitá vrstva) a maskem (elektroneutrální). Velikost vrstevného náboje smektitů se pohybuje v rozmezí hodnot -0,2 až -0,6 připadající na základní strukturní jednotku (dva oktaedry a čtyři tetraedry). [4,5]

Centrické pozice tetraedrů jsou nejčastěji obsazeny kationty křemičitými, hliníťými, případně železítými. U oktaedrů se nejčastěji na centrických pozicích objevují kationty hliníťé, železnaté, železité a hořečnaté. [4,5]

V mezivrstevném prostoru se vyskytují kationty jednomocné či dvojmocné a to především vápenaté ( $\text{Ca}^{2+}$ ) či hořečnaté ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodné ( $\text{Na}^+$ ) a draselné ( $\text{K}^+$ ). Tyto kationty, kompenzují negativní náboj vrstev. Ostatní prvky (podle naleziště) bývají přítomny pouze ve stopových množstvích a to jak ve vrstvách samotných tak také v mezivrstevných prostorech. V mezivrstvi se nacházejí také molekuly vody, které vytvářejí hydratační obaly kationtů. Důležitou roli hraje především voda chemicky vázaná. Jde o molekuly vody interagující s povrchem vrstev a mezivrstevními kationty. Hydratace mezivrstvi nastává postupně, do vytvoření souvislé vrstvy molekul vody. Pokud se v mezivrstvi nacházejí kationty  $\text{Na}^+$ , tak molekuly vody vytváří jednu vrstvu která je uprostřed mezivrstvi, a z obou stran je obklopena kationty  $\text{Na}^+$ . V případě přítomnosti kationtů  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$  jsou tyto kationty umístěny uprostřed mezivrstvi a z obou stran jsou obklopeny vrstvou molekul vody. Tím je vysvětlena výrazně větší mezivrstevná vzdálenost u smektitů typu Ca, než u smektitů typu Na. Je možno

řící že uspořádání a množství molekul vody v mezivrstvi značně ovlivňuje mezivrstevnou vzdálenost obvykle značenou jako  $d_{001}$ . Ta se zvětšuje s přibývajícím počtem molekul vody. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 13, kde desky schematicky znázorňují jednotlivé vrstvy, prázdné koule molekuly vody a plné koule mezivrstevné kationty. Je patrné, že do mezivrstevních prostor mohou pronikat molekuly polárních sloučenin. Předmětem zájmu této práce je také minerál z řady smektitů montmorillonit, který je schopen vysokého stupně hydratace. [2,4,5]



Obrázek 13 Mezivrstevná vzdálenost podle obsahu molekul vody. [7]

### 2.3.1 Bentonit

V této práci jsou popsány základní charakteristiky horniny zvané bentonit, neboť je zvolen jako jeden ze tří použitých plastických plniv pro výrobu nanokompozitních materiálů. Jedná se o směsnou látku (více chemicky individuálních složek) s převahou montmorillonitu. Jeho použití je vybráno pro možnost porovnání vlastností nanokompozitního materiálu s obsahem čistého a směsného montmorillonitu. Nejedná se o směs pouze fylosilikátů - smektitů, ale i jiných minerálů a složek jak je uvedeno dále.

Bentonit neboli montmorillonitový jíl je přírodní surovina – hornina, která obsahuje velký podíl jílového minerálu montmorillonitu. Obsah montmorillonitu v bentonitu kolísá, a pohybuje se v množstvích 40 – 90% hmot. podle místa naleziště. Právě montmorillonit je nositelem specifických vlastností bentonitu. Těmi jsou především dobrá vaznost a plasticita (dle obsahu vody), schopnost sorpce a iontové výměny a schopnost bobtnat za přítomnosti vody. Bentonit také obsahuje v menší míře další jílové minerály např. kaolinit, illit apod., živce, oxidy železa, titanu, vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku a mnoho dalších.

Schopnost bobtnat je především způsobena přítomností montmorillonitu, který se vyznačuje velkou afinitou k vodě a obecně k molekulám polárních látek. Podle schopnosti bobtnat se dají bentonity rozdělit na více a méně bobtnavé. Bentonity, které mají schopnost bobtnat více, obsahují vždy určitý podíl sodíkových kationtů (jednomocných) v mezivrstevných prostorech montmorillonitu. Tyto bentonity mají také nejvyšší dispergovatelnost ve vodě a tím také větší vaznou sílu a plasticitu. Naopak bentonity, které obsahují v tomto mezivrstvi převážný podíl kationtů vápníku nebo hořčíku (kationty dvojmocné), mají schopnost přijmout jen omezené množství vody, a tedy bobtnají méně. Toto je detailněji popsáno v kapitole 1.3.1. Montmorillonit.

V přírodních bentonitech se nejčastěji vyskytují právě dvojmocné kationty vápníku a hořčíku. Pro získání lepších vlastností se bentonity často upravují. Princip úpravy je takový, že se přírodní bentonit aktivuje sodou. Aktivace probíhá ve vodě, kde se rozpustí cca 5% hmot. sody (uhličitan sodný Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), a směs (5% soda + 95% bentonit + dostatečné množství vody) se intenzivně míchá.

Bentonit se často využívá ve slévárenství jako plastická (vazná) složka formovacích směsí, v chovatelství (váže vlhkost), v zemědělství a v potravinářství.

### 2.3.2 Montmorillonit

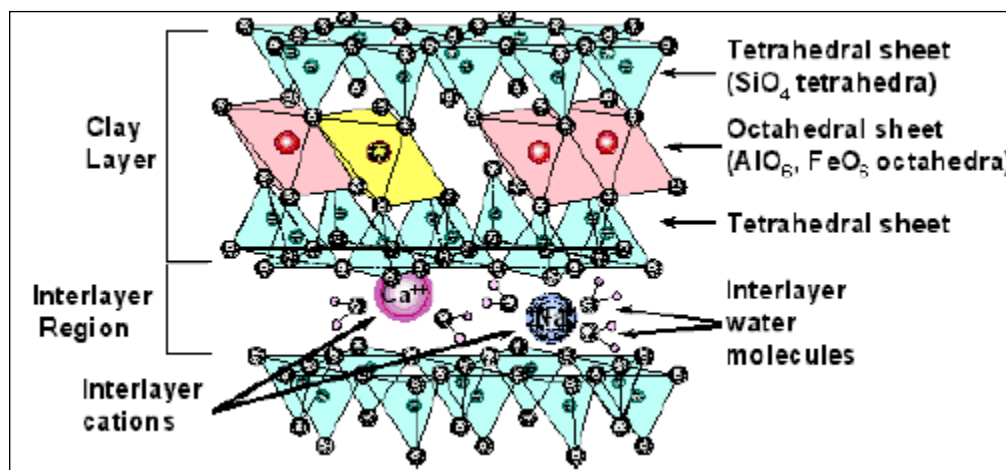
Montmorillonit je jílový minerál, který je ve velké míře obsažen v jemnozrnné hornině (jílu) bentonitu. Tento minerál krystalizuje v monoklinické soustavě. Jeho obsah v bentonitu kolísá podle naleziště. Pohybuje se však v rozmezí od 40 do 90% hmot. hmotnostního podílu. Montmorillonit je držitelem typických vlastností bentonitu, a to především velké sorpční schopnosti, bobtnavosti při styku s vodou spojenou se zvýšením plasticity. Bentonity nachází široké uplatnění především ve slévárenství, stavebnictví, čištění odpadních vod ale i v chovatelství viz výše. [8]

Montmorillonit (MMT) je určen souhrnným vzorcem základní strukturální jednotky: [5]  
 $(M_y^+ \times nH_2O)(Al_{2-y}^{3+}Mg_y^{2+})Si_4^{4+}O_{10}^{2-}(OH)_2$

$M^+$  - mezivrstevný kationt kovu (vyměnitelný), hydratovaný  $n$  molekulami vody

- dvě centrické oktaedrické pozice jsou pro elektroneutrální vrstvu obsazeny hlinítkými kationty. Částečná substituce hořečnatými kationty způsobuje záporné nabití vrstvy.
- centrické pozice tetraedrů jsou obsazeny čtyřmi křemičitými kationty (nedochází k substituci).

Struktura montmorillonitu je zobrazena na obrázku 14.



Obrázek 14 Struktura MMT [4]

V případě montmorillonitu, je záporný náboj vrstvy způsoben především substitucí kationtů ve středech oktaedrů. Kationty umístěné ve středech tetraedrů nejsou substituovány vůbec, nebo jsou substituovány jen ve velmi malé míře. Toto je také zřejmé z výše uvedeného souhrnného vzorce. Z tohoto vzorce je také zřejmé, že pro elektroneutrální případ by dvě středové pozice oktaedrů, připadající na základní strukturální jednotku, byly obsazeny kationty hliníku  $Al^{3+}$ . Reálně však bývají substituovány dvojmocnými kationty hořčíku. To způsobuje již zmiňovaný záporný náboj vrstvy 2:1. [2,4,5,11]

Již bylo zmíněno, že montmorillonit je schopen velkého stupně hydratace. Schopnost hydratace se liší v závislosti na přítomnosti různých mezivrstevných kationtů. Pokud se v mezivrstvě nenachází žádné polární látky, je mezivrstevná vzdálenost asi 0,96nm. Za normálních podmínek, na vzduchu vysušený montmorillonit typu Na (obsahující sodné

vyměnitelné kationty) má monomolekulární vrstvu vody a mezivrstevná vzdálenost je asi 1,25nm. Pokud je v mezivrstvi přítomen kationt vápenatý nebo hořečnatý, jsou přítomny dvě molekulové vrstvy vody a mezivrstevná vzdálenost je asi 1,45-1,55nm. Montmorillonit typu Ca se při relativní vlhkosti okolí 50% vyznačuje mezivrstevnou vzdáleností (jednotlivých trojvrstvi) 1,4-1,5nm. Při relativní vlhkosti 90% mezivrstevná vzdálenost přechází na 1,5nm, což představuje uložení dvou monomolekulových vrstev vody. Montmorillonit typu Ca se vyznačuje určitým stupněm stability, kdy s dvěma monomolekulárními vrstvami vody (mezivrstevná vzdálenost je asi 1,55nm) zůstává dále prakticky bez rozšíření. Draselné a hořečnaté formy montmorillonitu vykazují také omezenou expanzi struktury, vlivem přítomností molekul vody. V případě montmorillonitu typu Na, je charakteristické zpočátku stupňovité rozšiřování mezivrstevné vzdálenosti, které při vzdálenosti nad 4nm vede ke kompletní disociaci (delaminaci, exfoliaci). Jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány slabými Van der Waalsovými silami, které mají dosah jen několik málo nanometrů. Vzájemné interakce vrstev jílového minerálu montmorillonitu jsou pak při této vzdálenosti významně oslabeny, neboť energie vazebné interakce klesá se 6-12 mocninou hodnoty jejich vzdálenosti. Z výše popsaného je zřejmé že montmorillonit typu Na je schopen přijímat molekuly vody neomezeně, do stádia delaminace. Nejmenším vzniklým útvarům je pak silikátová vrstva o tloušťce cca 1nm a příčném rozměru cca desítky nanometrů až několik mikrometrů v závislosti na technologii zpracování silikátu. [2,4,5,11,16,17]

Tímto dochází ke zpřístupnění vnitřních povrchů, tedy povrchů malých částic destičkového tvaru. Těmito povrchy bylo před delaminací tvořeno mezivrstvi. Výsledkem je tak koloidní suspenze malých destiček montmorillonitu. Na povrchu těchto destiček jsou elektrostaticky vázány vyměnitelné kationty, které jsou nyní přístupné. Specifický povrch, který představuje celkový povrch jednotlivých částic montmorillonitu, dosahuje velkých hodnot ( $800\text{m}^2/\text{1g}$  montmorillonitu). Tento povrch představuje možnost velkého využití, právě jako plniva v nanokompozitních systémech.[2,4,5,11]

Delaminací nebo jakýmkoli druhem dělení částic jílového minerálu na menší částice se zvětšuje nenasyčenost povrchových iontů spolu s rostoucí plochou měrného povrchu. Tento efekt je kompenzován právě vyměnitelnými kationty. [9]

Základním charakteristickým znakem montmorillonitu je množství a druh kationtů přítomných v mezivrstvi. Jejich celkové množství, označované jako výměnná kapacita kationtů je závislé na mnoha faktorech. Především na množství přerušených vazeb na povrchu částic, na rozsáhlosti isomorfní substituce vícemocných kationtů  $\text{Al}^{3+}$ , méně mocnými  $\text{Mg}^{2+}$  (tj. na výsledném volném negativním náboji) a také na náhradě vodíkových iontů pomocí hydroxylové skupiny. [9]

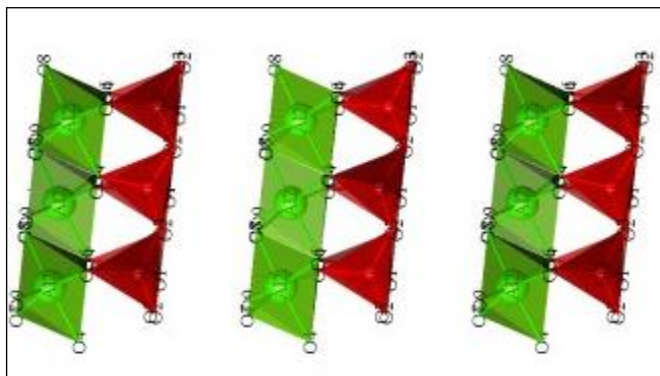
Výměnná kapacita kationtů se označuje CEC (Cation Exchange Capacity). Jednotkou CEC je počet milimolů jednomocných kationtů na sto gramů minerálu [ $\text{mmol}(+)/100\text{g}$ ]. Jelikož se montmorillonit vyznačuje vysokou disperzitou (více než 80% částic je menších než 1mikrometr), a má obrovský potenciál volného povrchu vyniká také svou výbornou sorpční kapacitou ( $80\text{-}120\text{ mmol}/100\text{g}$  minerálu). [12,18]

## 2.4 Skupina serpentinu - kaolinitu

Jedná se o skupinu jílových minerálů, kde jejich struktura je složená z jednotlivých vrstev, tvořených jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sítí. Jedná se tedy o strukturní typ 1:1, jehož znázornění je na obrázku 15. Spojení vrstev 1:1 je realizováno pomocí vodíkových vazeb. Rovina aniontů (která sousedí s tetraedrickou sítí následné vrstvy) oktaedrické sítě je tvořena skupinami OH. Část vazby OH směřuje od sítě oktaedrické k tetraedrické sítí následné vrstvy 1:1. Vazba je pak vytvořena mezi vodíkovým atomem této části, a bazálním kyslíkem tetraedrické sítě. [4,11]

Minerály v této skupině je také možné rozdělit na dioktaedrické a trioktaedrické. Mezi dioktaedrické fylosilikáty této skupiny patří především tři různé polytypy kaolinitu ale také např. halloysit. Mezi trioktaedrické serpentiny patří např. vláknitý chryzotil (azbest), nebo také jeho destičková forma antigorit. [11]

Isomorfní substituce kationtů  $Al^{3+}$  a  $Fe^{3+}$  jako náhrada kationtů  $Si^{4+}$  na středových pozicích tetraedrů se pohybuje v mezích od 0 do 1. V případě oktaedrické substituce se může jednat o úplnou náhradu kationtů  $Al^{3+}$  za kationty  $Fe^{3+}$  nebo o náhradu dvou kationtů  $Al^{3+}$  za tři kationty  $Mg^{2+}$ . [4]



Obrázek 15 Vrstva 1:1 [13]

### 2.4.1 Kaolinit

Kaolinit je druh jílového minerálu, který je ve velké míře obsažen v hornině zvané kaolin. Kaolin je jílová surovina, která se vyznačuje následujícími vlastnostmi: vysoký obsah  $Al_2O_3$  (okolo 38%hmot.), obsah kaolinitu 80-99%hmot. podle naleziště, surovina po výpalu se vyznačuje dobrou pevností. Kaolin je tím cennější, čím obsahuje více oxidu hlinitého a méně oxidů železa, titanu a alkálií. Kaolin a hutné kaolinitové jíly představují hledanou surovinu pro výrobu keramiky a šamotu. Velikost částic kaolinitu v hornině kolísá od tělísek velikosti cca 1mm až po lupínky velikosti cca  $0,2\mu m$  (200nm)- tzv. hutné jíly. Kaolin se hojně používá jako plnivo v gumárenství, papírenství. Vyznačuje se také poměrně dobrou vazností. [9]

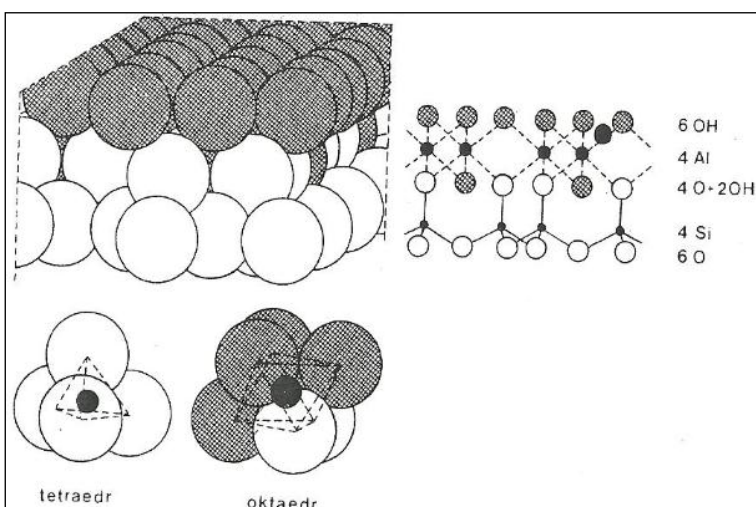
Kaolinit se vyskytuje v několika dioktaedrických formách a to jako kaolinit se dvěma krajními podobami, mezi nimiž existují plynulé přechody (halloysit hydratovaný a dehydratovaný, polymorfy divit a nakrit) :

- Kaolinit T – triklinický (dobře uspořádaný)
- Kaolinit pM – pseudomonoklinický (neuspořádaný)

Někdy jsou všechny tyto minerály uvažovány jako jeden minerální druh kaolinit, který se vyskytuje v odlišných morfologických tvarech, stupních krystaličnosti a hydratace a také polymorfie. [9]

Ideální základní strukturální buňka struktury dioktaedrických kaolinitických minerálů má nulový elektrický náboj. Její složení lze vyjádřit následujícím souhrnným vzorcem: [11]  
 $Si_4^{4+} Al_4^{3+} O_{10}^{2-} (OH)_8^-$

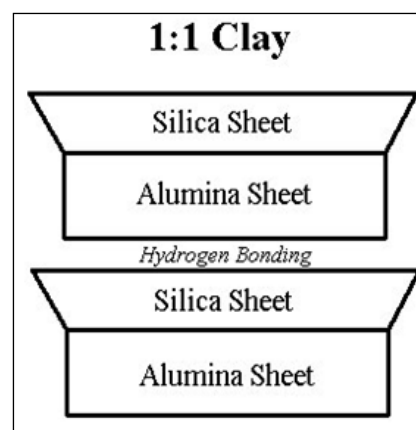
Pro všechny tyto podtypy je charakteristická struktura tvořená dvojsít'ovou vrstvou tvořenou sítí tetraedrickou (křemíko-kyslíkovou) a sítí oktaedrickou (hliníkovo-kyslíkovo-hydroxilovou). Každá vrstva je složena z pěti rovin atomů (iontů). Toto je schematicky znázorněno na obrázku 16. [9]



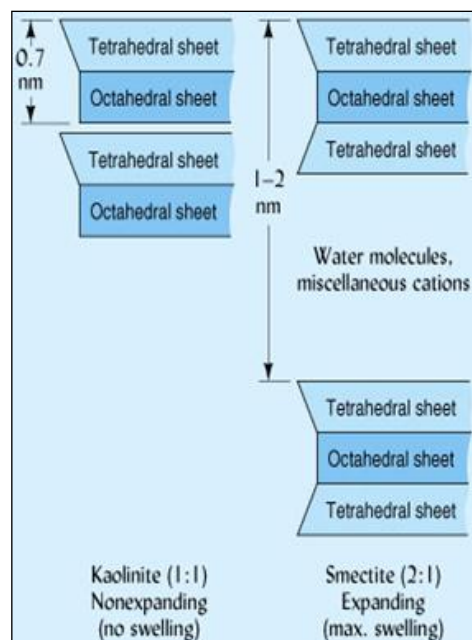
Obrázek 16 Krystalová struktura kaolinitu [9]

Jednotlivé vrstvy kaolinitu (1 vrstva = sít' tetraedrů + sít' oktaedrů) se poměrně silně přitahují a nemohou se tedy od sebe vzdálit. V ideálním případě, kdy jedna vrstva kaolinitu leží nad druhou, jsou oktaedrická sít' první vrstvy a tetraedrická sít' druhé vrstvy, přilehlé velmi těsně. Hydroxily oktaedrické sítě jedné vrstvy jsou přilehlé ke kyslíkovým iontům tetraedrické sítě další vrstvy, a tyto sítě jsou poutány vodíkovou vazbou. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 17. [14,15]

Minerál kaolinit se tak vyznačuje velkou pevností krystalové mřížky. Je charakteristický také menší disperzitou (20-25% hmot. částic je menších než 1 mikrometr) a menší hodnotou měrného povrchu (7-30m<sup>2</sup>/g kaolinitu). Isomorfní substituce ve struktuře kaolinitu je značně omezená. Velmi zřídka je možné předpokládat náhradu v oktaedrické síti, kde kationty hliníku mohou být nahrazeny kationty železa popř.



Obrázek 17 Vodíková vazba – kaolinit[14]



Obrázek 18 Porovnání vrstev MMT-kaolinit[14]



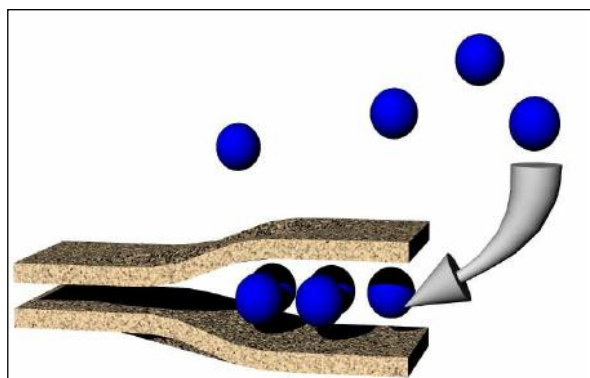
chromu. Pokud je tedy isomorfní substituce nulová (popř. minimální), náboj vrstvy je také nulový, a v mezivrstvích se nenacházejí žádné vyměnitelné kationty. Vzdálenost mezi vrstvami je výrazně menší než v případě montmorillonitu. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 18, z něhož je také patrné, že u kaolinitu se nevyskytuje možnost expanze (bobtnání) struktury tak, jako v případě montmorillonitu. Pronikání molekul vody do mezivrstevního prostoru kaolinitu je primárně způsobeno stupněm neuspořádanosti jednotlivých vrstev. Čím je struktura více neuspořádaná, tím je obsah molekulární vody v mezivrstvích větší. [9,11,14,18,19]

## 2.5 Úpravy jílových minerálů

### 2.5.1 Organické modifikace montmorillonitu

Ze skupiny smektitů je pozornost věnována úpravě jílového minerálu montmorillonitu. Jeho úpravou je myšlena interkalace do jeho struktury způsobená pronikáním molekul organických látek. Interkalací se rozumí pronikání molekul cizích látek do mezivrstevních prostor jílového minerálu. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 19. Proces interkalace je spojen se zvětšováním mezivrstevné vzdálenosti a tedy expanzí struktury, neboť interkalované organické molekuly mají větší rozměry než stávající hmota přítomná v mezivrstvích.

Tato úprava je prováděna za účelem zajištění kompatibility systému jílu – polymer, neboť přírodní MMT a jiné vrstevnaté silikáty jsou hydrofilní, což není vhodné pro zajištění interakce s polymerní (PS, PP, PE, PVC) maticí. Za nejjednodušší úpravu montmorillonitu lze považovat výměnu anorganických kationtů přítomných v mezivrstvích za jiné molekuly (kationty organické), nahrazující tyto ionty. Tyto molekuly jsou tedy na strukturu minerálu vázány elektrostaticky. Po takovéto výměně se stává montmorillonit kompatibilní s různými polymerními maticemi. Tímto také dochází ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti (příp. exfoliaci), a je tak dosaženo zvětšení měrného povrchu, který má velký význam v oblasti nanokompozitů. Takto upravený montmorillonit se nazývá organicky modifikovaný montmorillonit (OMMT). [2,5,11,15]



Obrázek 19 Interkalace struktury [17]

Této vlastnosti montmorillonitu se využívá i například při čištění odpadních vod, kde polární látky, organické a anorganické sole nahrazují kationty přítomné v mezivrstvích. [5]

Pro takovouto úpravu montmorillonitu se nejprve minerál delaminuje ve vodě. Následně je vmísen roztok, který obsahuje organické kationty. Nejčastěji se jedná o uhlovodíky, kde vazbu zajišťuje především amoniový a fosfoniový iont. Jak již bylo řečeno, tyto řetězce jsou k destičce MMT poutány prostřednictvím elektrostatických sil (síly Van der Waalsovy). Tyto síly jsou tím větší, čím větší jsou organické kationty. Faktem také je, že malé organické kationty jsou adsorbovány jen do hodnoty výměnné kapacity, kdežto velké jsou pak adsorbovány s přebytkem. Toto není způsobeno pouze velikostí organických kationtů, ale také jejich orientací (orientace řetězců) vzhledem k povrchu destičky smektitu.

Molekuly s krátkými řetězci se ukládají paralelně s jejich povrchem, kdežto molekuly s dlouhými řetězci jsou ukládány pod určitým úhlem. [2,5,11,15]

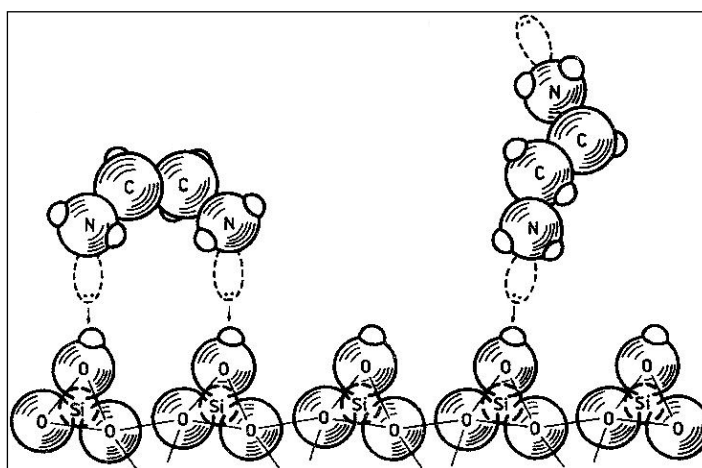
Tímto pokrýváním povrchu destiček MMT se postupně snižuje schopnost smektitu adsorbovat vodu. Výsledkem je tedy suspenze vody a organicky modifikovaného montmorillonitu, které se spolu nemísí. OMMT se stává hydrofobním. Podle druhu organického navázaného iontu je OMMT možno delaminovat v organických rozpouštědlech polárních (např. tetrahydrofuran) či nepolárních (např. toluen). [5,15]

Této metody je značně využíváno pro úpravu montmorillonitu, jako plniva nepolárních plastů (jako např. polypropylen, polyetylen...), neboť přírodní montmorillonit je materiál hydrofilního charakteru. [5,15]

## 2.5.2 Organické modifikace kaolinů (kaolinitu)

V prostředí organických látek vstupuje do popředí chemická aktivita kaolinitu (proti fyzikálnímu působení). Chemickou aktivitu nejlépe vystihuje jeho klasifikace jako tuhé kyseliny. Je dokázáno, že různé organické látky vykazují charakter velmi slabých zásad, jako jsou např. alkoholy a estery. Tyto pak neutralizují kyselost povrchu kaolinitických částic. [11]

V případě kaolinitu se může také jednat o adsorpci dusíkatých látek např. polární ethylendiamin ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). Jedná se o interakci s hydroxylovou skupinou ve struktuře kaolinitu. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 20. Skupiny OH vytvářejí s funkčními skupinami organických látek vodíkové vazby. [11]



Obrázek 20 Struktura kaolinitového komplexu [11]

Kaolinit, podobně jako smektity, může s mnohými polárními organickými molekulami vytvářet mezivrstevné organokomplexy. Nejčastěji se jedná o deriváty, kde organická molekula je poutána pomocí vodíkové vazby. Ta je zprostředkována mezi hydroxylovými skupinami, i kationty kyslíku a mezi organickou molekulou. Energie působících organických molekul musí překonat vodíkové vazby mezi jednotlivými vrstvami kaolinitu. Nejčastěji se jedná o polární organické molekuly. Například jsou to močovina ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ), formamid ( $\text{HCO-NH}_2$ ) a hydrazin ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ). [11]

Charakter a délka uhlíkového řetězce významně ovlivňují schopnost tvorby organokomplexů. Nejvíce reaktivní jsou organické molekuly, které obsahují nejvíce dva uhlíkové atomy na jednu funkční skupinu. Organická molekula by měla obsahovat nejméně dvě funkční skupiny, kde nejefektivnější jsou skupiny OH a  $\text{NH}_2$ . Tyto umožňují tvorbu vodíkové vazby s povrchovou skupinou OH a kyslíkovým kationtem jílového minerálu. [11]

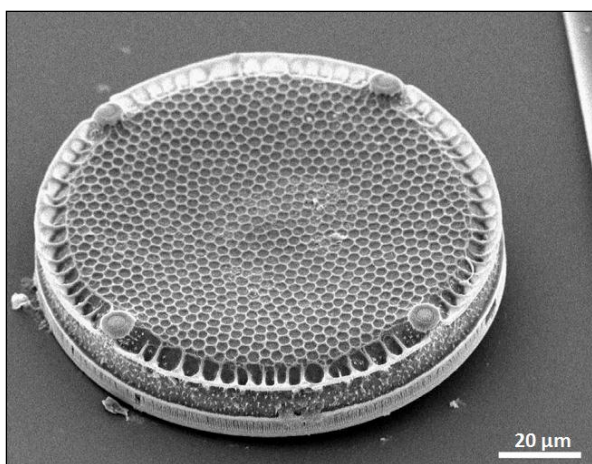


### 3. Plniva neplastická

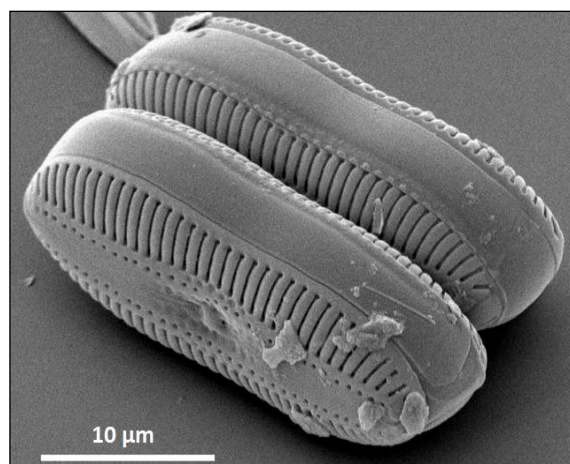
V této části práce jsou popsány základní charakteristiky vybraných neplastických materiálů, které budou dále použity jako plnivo kompozitního materiálu. Jedná se o diatomit, křidu a siliku. Tato práce, je převážně zaměřena na aplikaci a využití jílových minerálů, a tak je část práce „3. Plniva neplastická“ zpracována poněkud s menšími detaily.

#### 3.1 Diatomit

Jako diatomit je označována zpevněná i nezpevněná (sypká), amorfni sedimentární hornina, obsahující více než 40% hmot. schránek rozsivek (Diatomaceae). Rozsivky jsou jednobuněčné hnědé řasy s křemičitou schránkou. Ukázka rozsivky s její křemičitou schránkou je zachycena na obrázku 21, který je pořízen pomocí elektronového mikroskopu. Velikost celistvých křemičitých schránek je 1 – 400  $\mu\text{m}$ . [20,21]



Obrázek 21 Rozsivka - centrální [22]



Obrázek 22 Rozsivky - protáhlé [22]

Z výše uvedeného obrázku je patrná značná pórovitost (80-90%obj.) schránek rozsivek a tedy i diatomitu. Vysoká pórovitost má výrazný vliv na nízkou objemovou hmotnost ( $0,4 - 2,9\text{g/cm}^3$ ) a sorpční schopnost diatomitu. Významným ukazatelem pro posouzení vhodnosti při použití diatomitu jako plniva je tzv. specifický povrch. Ten díky velké pórovitosti dosahuje hodnot ( $10-20\text{m}^2/\text{g}$  diatomitu). V porovnání s hodnotou specifického povrchu montmorillonitu (až  $800\text{m}^2/\text{g}$  montmorillonitu) je patrný značný rozdíl a tím i nižší potenciál který diatomit nabízí jako plnivo. Oproti montmorillonitu se však jedná o neplastický materiál, který je např. možno použít jako plnivo pro sorpční kolony. Toto je u plastických surovin téměř vyloučené. Další významnými vlastnostmi diatomitu jsou chemická stálost, odolnost vůči kyselinám a vyšším teplotám ( $1400 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) a také nízká elektrická i tepelná vodivost. Díky těmto vlastnostem se diatomit s výhodou používá ve stavebnictví, potravinářství, chemii a farmacii a to např. jako lehké stavební hmoty, tepelně a zvukově izolační materiály, filtry, plniva, abraziva a leštidla. [20,21]

Ložiska diatomitu se řadí k ložiskům biogenního původu. Rozsivky se nacházejí jak ve sladkovodním tak i ve slanovodním prostředí. Diatomové bahno se usazuje rychlostí přibližně 8 cm za 100 let. Podle prostředí sedimentace se tak diatomity rozdělují na *jezerní* a *mořské*. Podle tvaru schránek se rozdělují na *centrální*, které jsou starší z mořského prostředí a *protáhlé* (penátní) typická pro jezera. Centrální rozsivka je patrná na obrázku 21 a dvě protáhlé jsou zachyceny na obrázku 22. Pojem *diatomová břidlice* představuje zpevněnou

formu diatomitu. Naopak pojem *křemelina* představuje diatomit v nezpevněné (práškové) podobě. [20,21,23]

Chemické složení diatomitu je různé podle naleziště. Největší podíl zaujímá  $\text{SiO}_2$  (většinou více než 60%hmot.). Tento obsah oxidu křemičitého je vázaný hlavně na opálové ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – amorfní hydratovaný oxid křemičitý) schránky rozsivek a z části i na příměs tvořenou křemenem. Obsah oxidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je poměrně nízký (5 – 20%hmot.). Jeho zvýšený obsah prozrazuje přítomnost většího množství jílové složky. Oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bývá přítomen v hodnotách několik málo procent hmot. U kvalitních druhů je vyžadován co největší obsah  $\text{SiO}_2$  (více než 65%hmot.), a co nejnižší obsahy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (max. 22%hmot.) a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (max. 3,5%hmot.). Lze říci, že diatomit je složen ze schránek rozsivek a jílových minerálů (převažují smektity). Dále bývá v malém množství přítomen křemen, cristobalit, živec, organická hmota a další. Z hlediska jakosti suroviny se zohledňuje množství a druh nežádoucích příměsí a také neporušenost schránek rozsivek. [20,21,24,25,26,27]

Jako plnivo je tedy nejčastěji využíván diatomit v nezpevněné podobě, tedy křemelina. Jak je uvedeno výše, vyznačuje se značnou velikostí částic (schránek rozsivek) v neporušeném stavu, a relativně nízkou hodnotou specifického povrchu. Jeho využití v neupravené podobě je tak v oblasti nanokompozitů omezené, a nenabízí takový potenciál využití, jako nabízí jílový minerál montmorillonit.

### 3.2 Křída

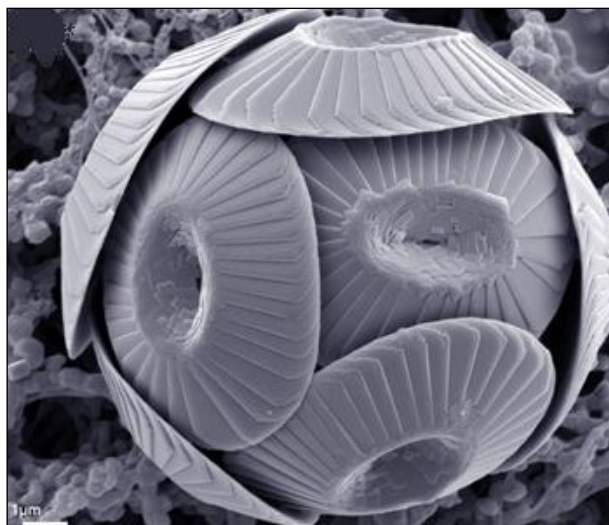
Křída je druh horniny zvané vápenec. Jako vápence se označují zpevněné i nezpevněné horniny, které obsahují více než 50%hmot. minerálu kalcitu (uhličitan vápenatý -  $\text{CaCO}_3$ ). Dalšími vedlejšími minerály, které se ve vápencích vyskytují, jsou nejčastěji dolomit, aragonit a siderit. V menší míře bývají také přítomny např. křemen a jílové minerály. Vápenec lze snadno určit podle charakteristické reakce se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, při které se uvolňuje oxid uhličitý (výrazné šumění) a minerál se rozpouští. [25,27,28,29]

Křída patří mezi vápence organogenní neboli také biogenní a jedná se o slabě zpevněný druh vápence. Tyto vznikají nahromaděním vápnitých skořápek a koster horninotvorných organismů. Mezi tyto organismy patří především kokolítka (coccolithophorida) a dírkonošci (foraminifera). Kokolítka jsou jednobuněčné řasy, které na svém povrchu vytvářejí drobné šupinky z kalcitu. Tyto šupinky se nazývají kokolity. Na obrázku 23 je zachycena kokolítka s její šupinatou schránkou (kokolity). Velikost kokolitek se většinou pohybuje mezi 0,5 – 20 $\mu\text{m}$ . Dírkonošci jsou jednobuněční mořští prvoci s děrovanou schránkou nejčastěji z uhličitanu vápenatého (případně z organické hmoty nebo cizorodých ulpělých tělísek např. písku). Dírkami ve schránkách pronikají jejich drobné panožky (od toho název dírkonošci). Schránka dírkonošce je zachycena na obrázku 24. Velikost schránek dírkonošců se většinou pohybuje mezi 0,1 – 5mm. [25,30,31,32,34,35,36]

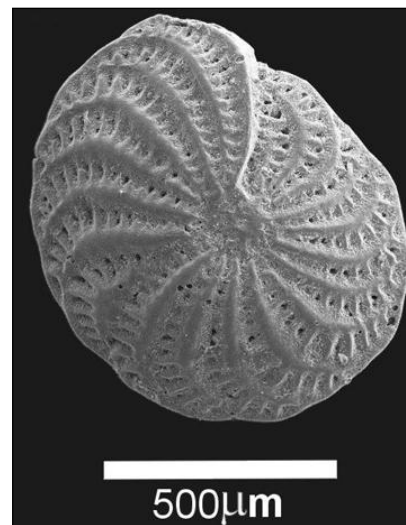
Křída je pórovitý, slabě zpevněný (až drobnivý) druh vápence o vysokém podílu minerálu kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) – nad 90%hmot. Dále může křída obsahovat příměs glaukonitu, fosfátu, pazourku a dalších minerálů. Teplota tavení křídly je cca 1340°C a její objemová hmotnost je cca 2,7g/cm<sup>3</sup>. [30,31,38]

Křída se hojně využívá jako přísada do nátěrů a malířských barev pro zvýšení bělosti, či jako plnivo do tmelů, barev a dalších stavebních směsí. Také je využívána jako plnivo plastů, papíru i jako přísada do leštících přípravků. Velikost jednotlivých částic z kalcitu je poměrně

velká (jednotky mikrometrů), a tak potenciál využití křidy v neupraveném stavu v oblasti nanokompozitů není velký např. v porovnání s jílovým minerálem montmorillonitem (velký potenciál využití v oblasti nanokompozitů).



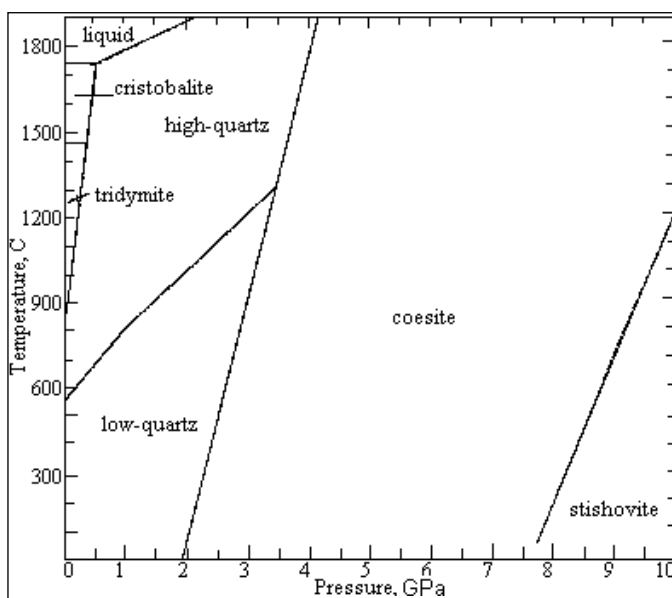
Obrázek 23 Kokolitka - kokolity [33]



Obrázek 24 Schránka dírkonošce [37]

### 3.3 Silika

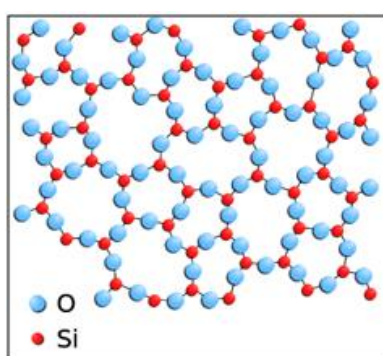
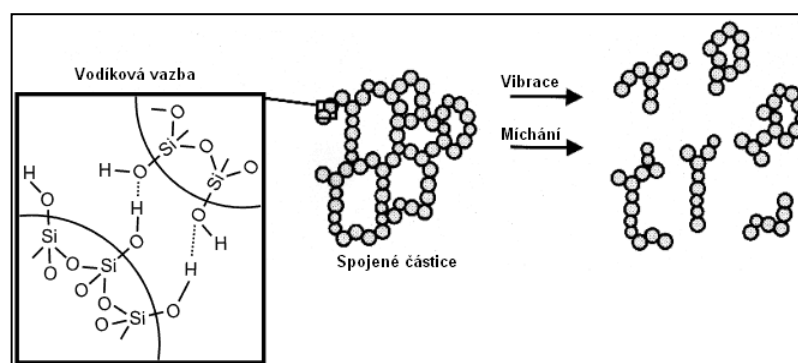
Silika (v anglické literatuře *fumed silica* nebo *pyrogenic silica*) je tvořena velice jemnými částicemi křemene (oxidu křemičitého). Křemen je nejhojnější horninotvorný minerál zemské kůry (cca 12% jejího objemu). Jedná se o chemickou sloučeninu kyslíku a křemíku - sumární vzorec  $\text{SiO}_2$ . V přírodě se křemen nečastěji vyskytuje jako křemenný písek, kamenná drť (štěrk), schránky rozsivek či jako křemenné krystaly. Křemen vzniká jako vyvřelina, přeměnou jiných minerálů ale i sedimentací částic biogenního původu. Existuje mnoho druhů křemene. Jsou to například růženín, křišťál, citrín, tygří oko, ametyst, záhněda a mnoho dalších. Název těchto druhů křemene je většinou spjatý s jejich barvou, která je způsobena příměsí různých prvků. Základní stavební jednotkou křemene a obecně křemičitanů jsou tetraedry  $\text{SiO}_4$ . Sousední stavební jednotky společně sdílí kyslíkové aniony, tím dochází k propojení základních jednotek a vzniku krystalů. Jednotlivé ionty jsou propojeny kovalentní vazbou (značná pevnost). Křemen se vyskytuje v několika polymorfních modifikacích. Základními modifikacemi jsou křemen (dolní –  $\alpha$ ,



Obrázek 25 Modifikace křemene [41]

horní –  $\beta$ ) tridymit ( $\alpha, \beta$ ), cristobalit ( $\alpha, \beta$ ), coesit, stišovit. Stálost různých modifikací křemene v závislosti na tlaku a teplotě je patrná z obrázku 25. [25,27,39,40]

Silika je syntetický amorfni oxid křemičitý (křemen). Tetraedry  $\text{SiO}_4$  tak netvoří pravidelné uspořádání jako je tomu u výše uvedených polymorfních modifikací křemene. Amorfni struktura ve dvou rozměrech je znázorněna na obrázku 26. Díky speciálnímu postupu výroby lze docílit velmi malých rozměrů částic, běžně 5-50nm. Nejčastějším způsobem výroby je přivedení chloridu křemičitého ( $\text{SiCl}_4$ ) přímo do plamene spalujícího vodík s přívodem kyslíku. Při této reakci ( $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ ) dochází ke vzniku primárních částic  $\text{SiO}_2$  (silika) a plynného chlorovodíku ( $\text{HCl}$ ). Pečlivým řízením tohoto procesu (především doby kontaktu chloridu křemičitého s plamenem) dochází ke vzniku bílého prachu (kouře – od toho název fumed silica) tedy siliky. Jak již bylo popsáno, k výrobě je využíván chlorid křemičitý, který vzniká jako odpad při výrobě silikonů. Dalším možným způsobem výroby je pyrolýza (zahřívání za nepřístupu kyslíku) křemenného písku při teplotě 3000°C v elektrickém oblouku. [42,43,44,45]

Obrázek 26 Amorfni struktura  $\text{SiO}_2$ 

Obrázek 27 Tixotropni efekt [43]

Na povrchu jednotlivých částic siliky se objevují vyčnívající kyslíkové atomy (ionty). Jednotlivé částice tak k sobě mohou být poutány skrze molekuly vody, tedy pomocí vodíkových můstků. Povrch těchto částic je tedy hydrofilní. Tyto vazby mezi jednotlivými částicemi způsobují propojování jednotlivých částic do větších trojrozměrných sítí. Pokud se takovéto shluky částic nacházejí ve vodném roztoku, systém se jeví jako viskózní. Při aplikaci vnějšího mechanického namáhání (např. vibrace či míchání) dochází k dočasnému rozrušení spojení mezi jednotlivými částicemi. Systém se tak stává méně viskózním (volně tekoucím). Pokud vnější mechanické namáhání přestane působit, dochází opět ke shlukování jednotlivých částic a tedy i ke zvýšení viskozity. Tento jev je nazýván tixotropním efektem. Výše popsaný postup je schematicky znázorněn na obrázku 27. [43]

Jak bylo popsáno výše, vznikající částice mají velmi malý rozměr – 5-50nm. To má za následek, že specifický povrch dosahuje vysokých hodnot – až  $600\text{m}^2/\text{g}$ . Objemová hmotnost siliky je přibližně  $0,17\text{g}/\text{m}^3$ . Díky těmto vlastnostem, především vysoké hodnotě specifického povrchu a malé velikosti částic, nabízí silika poměrně velký potenciál v oblasti nanokompozitů. Naopak zcela nevhodný pro dané použití (nanokompozity) je tvar částic siliky, který je zpravidla kulovitý. [42,43,44,45]

Využití siliky jako plniva je poměrně značné. Díky tixotropnímu efektu se využívá jako přísada do nátěrových hmot. Při nanášení je tak nátěrová hmota volně tekoucí a po dokončení nanášení stoupá viskozita – nátěr nestéká. Silika se také používá jako plnivo do plastů. Například se přidává do silikonových kaučuků (až 40% hmot. siliky), které se používají jako izolační materiál kovových vodičů. Dochází u nich ke značnému zlepšení mechanických

vlastností. Silika se přidává také do silikonových těsnění a práškových hasicích přístrojů. Silika má také výborné sorpční vlastnosti a stejně jako silikagel slouží jako vysoušedlo. Dále je silika často přidávána do mléčných koktejlů jako zahušťovadlo, i do kosmetických přípravků (zubní pasta – abrazivo). [43,46]

## 4. Kompozity

Kompozitními materiály nazýváme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více konstituentů rozdílných vlastností. Jednotlivé konstituenty jsou od sebe odděleny mezifázovým rozhraním. Výsledný materiál (kompozit) je vybaven vlastnostmi, které se odlišují od vlastností původních konstituentů. U vlastností nově vytvořeného kompozitního materiálu se uplatňuje tzv. synergický efekt. Ten vyjadřuje, že účinek současného působení dvou nebo více konstituentů je větší než součet účinků jednotlivých konstituentů ( $1+1>2$ ). [47,48,49]

Kompozitní materiál je tedy složen nejméně ze dvou fází, kdy jedna se zpravidla nazývá matrice (spojitá fáze) a druhá plnivo neboli výztuž (nespojité fáze). Matrice tvoří pojivo, ve kterém je výztuž fixována. Přenos vnějšího zatížení na výztuž je primárním úkolem matrice. Dále pak matrice resp. rozhraní mezi maticí a výztuží tvoří překážku proti křehkému porušení. Matrice také tvoří ochranu výztuže proti vnějším vlivům např. (chemické poškození). Plnivo neboli výztuž má zpravidla oproti matici výrazně vyšší pevnost a modul pružnosti, a přenáší tak většinu vnějšího zatížení. Vhodnou volbou druhu, velikosti, tvaru plniva a druhu matrice (pojiva) lze docílit velké variace požadovaných vlastností. [50,51,52]

Kompozity se využívají nejen kvůli jejich specifickým užitečným vlastnostem (např. mechanické vlastnosti, fyzikální vlastnosti apod.) ale také kvůli úspoře materiálu (přídavek plniva).

Z hlediska zaměření této diplomové práce je dále uvedeno rozdělení kompozitů podle rozměrů zpevňující fáze: [48]

- **Makrokompozity**

V makrokompozitech se nachází výztuž s velikostí příčného průřezu 1 – 100mm. Těmito kompozity jsou např. železobeton, materiál používaný na stavbu silnic apod. Z uvedených příkladů je zřejmé že tyto kompozitní materiály nacházejí uplatnění především v oblasti stavebnictví.

- **Mikrokompozity**

Největší velikost příčného rozměru výztuže v případě mikrokompozitu je 1 – 100 $\mu$ m. Tyto kompozity mají největší význam právě v oblasti strojírenství.

- **Nanokompozity**

Za nanokompozitní materiály se považují ty kompozity, kde alespoň jeden rozměr výztuže je menší než 100nm.

### 4.1 Nanokompozity s minerálním plnivem

Jak již bylo řečeno nanokompozity jsou materiály obsahující nejméně dva konstituenty, z nichž alespoň jeden konstituent má nejméně jeden rozměr menší než 100nm. Tato práce se zabývá nanokompozitními materiály na bázi polymerní matrice a minerálního plniva.



Úlohou matrice je nést a pevně ukotvit jednotlivé nanočástice. Zároveň také brání jejich vzájemnému kontaktu. Oproti použití „objemového“ materiálu má použití nanokompozitního plniva kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti. To je způsobeno např. vysokým poměrem počtu „povrchových“/„vnitřních“ atomů u nanočástic. Toto vyjadřuje již dříve zmiňovaný pojem specifický povrch. Obecně lze říci, že čím se plnivo vyznačuje větší hodnotou specifického povrchu, tím je jeho použití pro nanokompozitů vhodnější. [53]

V případě mikrokompozitů jsou minerální plniva využívána již řadu let. Účel jeho přítomnosti je především z ekonomických důvodů (minerální plniva jsou poměrně levná), jelikož vliv na zlepšení vlastností je poměrně malý. I přes to, přísadou minerálního plniva dochází ke zvýšení tvrdosti a tuhosti, a zároveň ke snížení tažnosti. Množství přidávaného mikroplniva se nejčastěji pohybuje v množstvích 40%hmot. a více. [4,5,53]

Velmi aktuálním trendem v oblasti materiálového inženýrství obalové techniky je vývoj biorozložitelných nanokompozitních materiálů. Pro tyto účely se s výhodou využívá minerálních plniv, která jsou cenově dostupná a ve spojení s vhodnou maticí vykazují výrazné zlepšení užitných vlastností. Nejčastějším typem matrice jsou v tomto případě přírodní i syntetické polymery. Tato práce se však věnuje použití pouze přírodní polymerní matrice – bramborovému škrobu.

Existuje několik možností rozdělení nanokompozitních materiálů s polymerní maticí. Těmi základními jsou: [48,55]

- **Podle druhu polymerní matrice**

- termoplasty (polystyren, polypropylen, polyetylen, polyetylen tereftalát apod.)
- termosety (epoxydy, polyamidy, fenol formaldehyd apod.)
- elastomery (např. silikony)

Termoplasty mají v této oblasti použití výrazně větší význam, a jsou častěji využívány.

- **Podle tvaru vyztužující fáze**

- Částicové nanokompozity – většinou se jedná o izodimenzionální částice. Ideálně se jedná o částice tvaru koule a všechny tři rozměry mají podobnou hodnotu do 100nm.
- Vlákňité nanokompozity – dva rozměry částice jsou velikosti do 100nm a třetí rozměr je větší (např. vlákna celulosy, uhlíkové nanotrubičky apod.)
- Částicově-deskovité nanokompozity – tyto částice mají jeden rozměr o velikosti do 100nm, zbylé rozměry jsou větší. Do této skupiny patří v případě jílových nanokompozitů nanokompozity interkalované, exfoliované a fázově separované. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 33.

- **Podle symetrie vlastností**

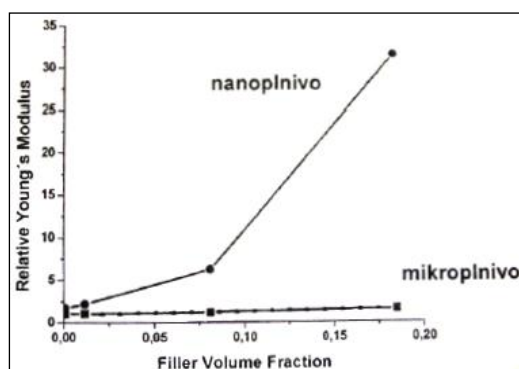
- Izotropní – materiálové vlastnosti jsou stejné ve všech směrech (každá rovina, která prochází jedním bodem je rovinou symetrie materiálových vlastností)
- Kvaziizotropní – v makroskopickém měřítku lze vlastnosti považovat za izotropní (v mikroskopickém měřítku jsou anizotropní)
- Ortotropní – materiálové vlastnosti jsou stejné ve třech vzájemně kolmých rovinách symetrie
- Anizotropní – neexistují žádné roviny symetrie (materiál má ve všech směrech různé vlastnosti)

V případě nanokompozitů je dosahováno výrazného zlepšení vlastností přítomností již velmi malého množství plniva. Toto množství se běžně pohybuje v rozmezí 3 – 5% hmot. To je způsobeno vlastním principem zpevnění. Tím je míněno především omezení pohybu jednotlivých polymerních řetězců interakcí s povrchem plniva. Jak již bylo řečeno potenciál této interakce je v případě použití nanoplňiva poměrně vysoký (velká hodnota specifického povrchu). Obecně lze tvrdit, že čím větší hodnotou specifického povrchu plnivo disponuje, tím je jeho použití pro nanokompozity výhodnější. Obrázek 28 zobrazuje porovnání specifických povrchů pro vybrané druhy plniv. Rozdíl při použití nanoplňiva proti mikroplňivu jako vliv na modul pružnosti je patrný z obrázku 29. Výrazné zlepšení je pozorováno především jako zvýšení modulu pružnosti, zpomalení rychlosti prostupu plynů materiálem, zlepšení odolnosti proti UV záření a zlepšené odolnosti proti zvýšené teplotě. [4,5,48]

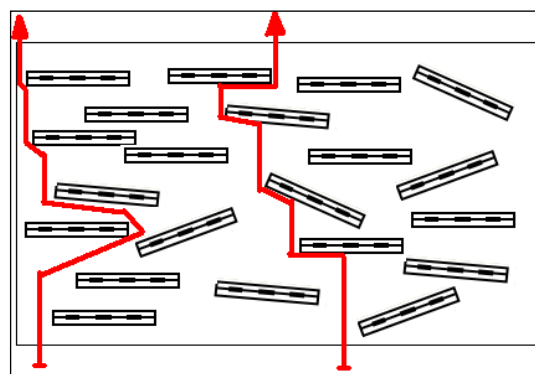
Fibers/fillers	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Natural fibers	0.5
Glass fibers	1
Paper fibers	4
Cellulose nanofibrils	250
Graphite	25–300
Fumed silica	100–400
Exfoliated clays	500
Carbon nanotubes	300–1000

Obrázek 28 Hodnota specifického povrchu pro různá plniva

Při zvýšení modulu pružnosti (až o 30%) dochází také ke zvýšení pevnosti v tahu (až o 25%). Zároveň také dochází ke snížení tažnosti (až na 5 – 25%). Jednou z nejvýznamnějších vlastností je omezený vstup plynů skrze materiál. U běžných polymerů dochází k difuzi plynů skrze materiál bez větších obtíží. Přítomností nanoplňiva je difuzní cesta výrazně prodloužena. Orientované destičky popř. částice nanoplňiva tvoří pro plyny nepropustnou bariéru. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 30. Tohoto efektu je s výhodou využíváno pro uskladňování potravin. Pokud jsou polymerní řetězce navázány na částice plniva, dochází ke zvýšení odolnosti proti UV záření, což je využíváno také pro nátěrové hmoty. Díky přítomnosti nanoplňiva dochází také ke zvýšení teplotní odolnosti materiálu. Dochází ke zvýšení teploty měknutí a tím je možno materiál použít i při teplotách až o 20°C vyšších. [4,5,48]



Obrázek 29 E jako funkce množství a druhu plniva [4]



Obrázek 30 Prodloužení difuzní cesty pro plyny

Pro účely této práce je vhodné rozlišit dva typy nanokompozitů s minerálním plnivem, a to na nanokompozity s plastickým a neplastickým plnivem.

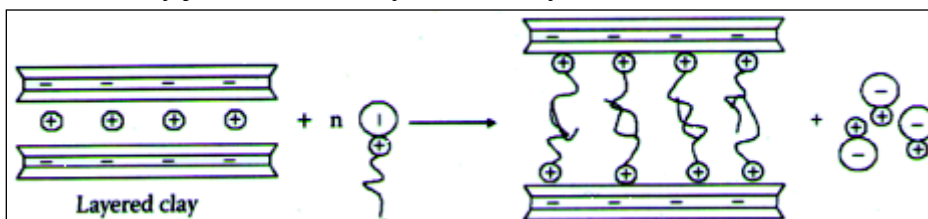
#### 4.1.1 Nanokompozity s plastickým minerálním plnivem

Při výrobě tohoto typu nanokompozitního materiálu je podstatné dosáhnout co největšího stupně delaminace plastického plniva (jílového minerálu). Jak bylo popsáno dříve, jílové minerály mají polární charakter a lze je tak delaminovat pouze v silně polárních rozpouštědlech. U většiny průmyslových, dnes velmi využívaných polymerů (polypropylen, polyetylen, polystyren apod.) je delaminace jílového minerálu nemožná, protože se jedná o látky nepolární. Pro zajištění kompatibility systémů jílový minerál – polymer, jsou připravovány organické modifikace jílových minerálů tak, jak bylo popsáno v kapitolách 2.5.1 a 2.5.2. Touto modifikací (nejčastěji výměnou anorganického kationtu za kationt organický na povrch minerálu) je docíleno možnosti interakce vzniklého organojílu s polymerem. Tento postup je schematicky znázorněn na obrázku 31. Touto úpravou však není odstraněn polární charakter destiček jílového minerálu, a delaminace organojílu je možná opět jen v polárním činidle. Proto se polymerní matrice upravují za vzniku kopolymerů. Buď se na konce nepolárních řetězců naroubuje polární zakončení a vzniká tedy blokový kopolymer, nebo do nepolárního řetězce jsou vloženy celé úseky polární a vzniká tak náhodný kopolymer. [5,54]

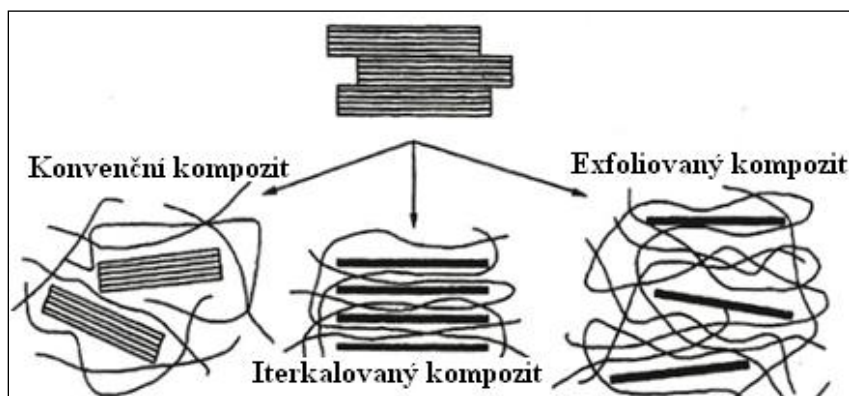
Podle uspořádání vrstev plastického nanoplňiva lze rozlišit tři možnosti disperze jílového minerálu v polymeru: [15,54]

- **Fázově separovaný** – zachování vrstevné struktury (konvenční kompozit - mikrokompozit)
- **Interkalovaný** – polymerní řetězce jsou přítomné v mezivrstvích – expanze struktury
- **Delaminovaný** – vrstvy jílového minerálu jsou volně dispergovány v matrici

Tyto tři různé stavy jsou schematicky znázorněny na obrázku 32.



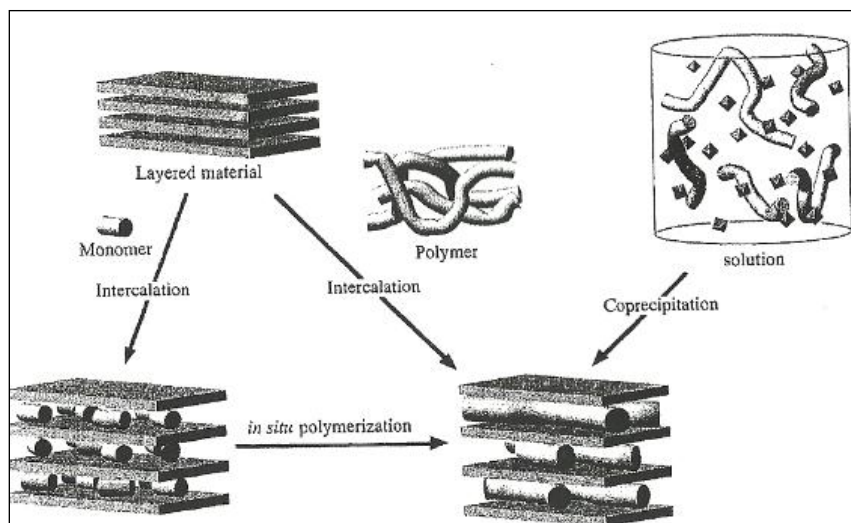
Obrázek 31 Organická modifikace jílového minerálu[55]



Obrázek 32 Tři možné typy kompozitů[54]



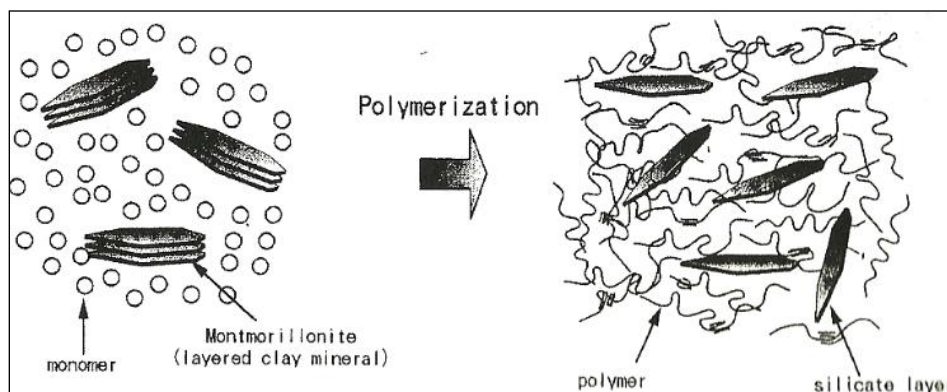
Existují tři způsoby delaminace jílového minerálu v polymeru. Jejich schematický náčrt je znázorněn na obrázku 33.



Obrázek 33 Způsoby přípravy nanokompozitů[54]

- **Tvorba nanokompozitu in-situ**

Tento způsob přípravy spočívá v delaminaci jílového minerálu v monomeru a jeho následné polymeraci. Monomer musí být při delaminaci v kapalném stavu a jeho charakter musí být polární. Následuje polymerace (přidáním iniciátoru). Tím se z kapalného monomeru stane tuhá látka (polymer), ve které jsou dispergovány destičky jílového minerálu tak, jako byly dispergovány v monomeru. První nanokompozit na bázi jílového minerálu a polymeru vůbec byl připraven právě tímto způsobem. Byl vytvořen společností Toyota CRDL group, a jednalo se o nanokompozit na bázi nylonu a montmorillonitu. Schematický postup procesu in-situ přípravy nanokompozitu je znázorněn na obrázku 34. [4,5,54]



Obrázek 34 Příprava nanokompozitu in-situ [54]

- **Tvorba nanokompozitu v tavenině polymeru**

Tvorba nanokompozitu tímto způsobem spočívá v delaminaci jílového minerálu přímo v tavenině polymeru (termoplastu). Dosahované výsledky stupně delaminace jsou horší než v předešlé metodě, neboť do mezivrstevního prostoru musejí pronikat celé polymerní řetězce. Při tomto postupu výroby velmi záleží na polaritě daného polymeru. Tato metoda přípravy se nejčastěji používá pro přípravu nanokompozitů s polystyrenovou nebo polyolefinovou

(nejčastěji polypropylenovou) matricí. V průmyslové výrobě se k tomuto účelu používají běžné extrudery. [4,5,54]

- **Tvorba nanokompozitu z roztoku**

Tvorba nanokompozitu tímto způsobem spočívá v mísení a zároveň delaminaci jílového minerálu a rozpuštění polymeru ve stejném rozpouštědle. Následuje vzájemné promíchání obou roztoků. Největší potíží je zvolení vhodného typu rozpouštědla, kterým lze delaminovat daný jílový minerál a zároveň je vhodné pro rozpuštění daného polymeru. Samotné rozpouštědlo způsobuje největší ekonomickou zátěž tohoto způsobu přípravy, neboť je nutné, aby došlo k jeho odpaření (energetická náročnost). Pro nejvíce průmyslově vyráběné polymery je nutné použití organických rozpouštědel, a tím vzniká riziko spojené se znečišťováním životního prostředí. [4,5,54]

#### 4.1.2 Nanokompozity s neplastickým minerálním plnivem

Zcela odlišným přístupem k přípravě nanokompozitního materiálu s minerálním plnivem, je použití neplastického plniva. Rozdíl od použití plniva plastického, je v tom že není potřeba delaminovat strukturu plniva, neboť se nejedná o vrstevnaté minerály. Tím je postup přípravy těchto nanokompozitů významně jednodušší. K přípravě takovýchto nanokompozitních materiálů je možno přesto využít všechny tři výše uvedené metody přípravy.

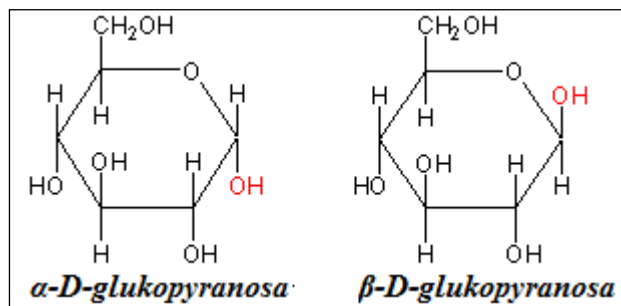
## 5. Škrob – biodegradabilní matrice kompozitních materiálů

V dnešní době jsou syntetické polymery masově vyráběny a používány, a to především díky jejich užitným vlastnostem a relativně nízké ceně. Bohužel po ukončení jejich užité životnosti nastává otázka jejich likvidace. Jejich rozložitelnost je v přírodních podmínkách velmi pomalá. Recyklace je poměrně finančně i organizačně náročná. Proto se nabízí myšlenka vytvořit biodegradabilní materiál, který se po ukončení své užité životnosti v přírodních podmínkách sám rozloží na složky nepoškozující životní prostředí. Takovéto materiály jsou již ve světě používány, avšak díky jejich nynějším, užitným vlastnostem (menší hodnoty mechanických vlastností, nevalná hydrofóbnost apod.) většinou pro účely obalové techniky. Jako biodegradabilní materiály jsou označovány také materiály, které se účinkem působení mikroorganismů rozkládají na biomasu, oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) a vodu. Proces probíhá v určitém relativně krátkém čase a ve stanoveném prostředí (vodní, kompost apod.). Tyto podmínky degradace jsou zpravidla stanoveny normou. V České Republice se tímto zabývá např. norma ČSN EN 14046 (770317) s názvem „*Obaly - Hodnocení úplné aerobní biodegradace obalových materiálů při řízených podmínkách kompostování - Metoda analytického stanovení uvolněného oxidu uhličitého*“.

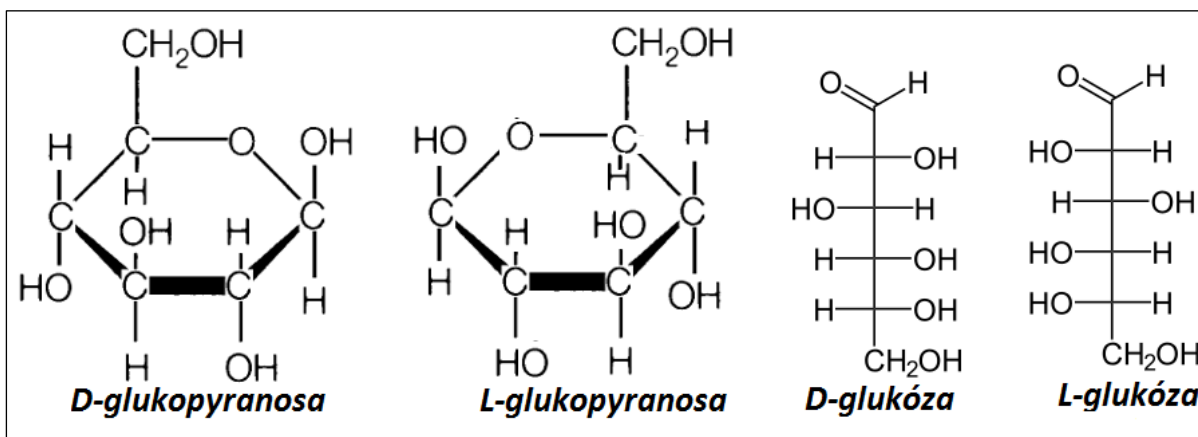
### 5.1 Přírodní škrob

Rostlinný škrob je polymerem glukózy. Jedná se o bílý prášek, který není výrazný svou chutí ani barvou. Škrob se řadí k přírodním obnovitelným zdrojům a jako většina sacharidů je zcela metabolizovatelný (stravitelný). Škrob je polysacharid složený ze dvou různých polysacharidů. Těmi jsou amyloza a amylopektin, které jsou tvořeny anhydridovými glukózovými jednotkami (AGU). Sumární vzorec škrobu je  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . [4,5,57]

Glukóza je jedním z monosacharidů (nelze dělit na jednodušší) se sumárním vzorcem  $C_6H_{12}O_6$ , a tvoří tak základ složitějších sacharidů. Vyskytuje se ve dvou enantiomerech (asymetrických uspořádání) a to jako *D*-glukóza a *L*-glukóza. Písmenem *D* se obvykle označují přírodní formy sacharidů. Existují dvě formy spořádání a to cyklická a acyklická. Cyklická forma se podle podobnosti s pyranem nazývá pyranosa. Na obrázku 35 jsou dva enantiomery glukózy v cyklické a acyklické podobě. Struktury, které se liší pouze orientací hydroxyly, se nazývají anomery. Anomery jsou typy heterocyklických (cyklických sacharidů, které kromě atomů uhlíku obsahují i jiné atomy tzv. heteroatomy) sacharidů. Na obrázku 36 je zobrazeno uspořádání anomerů *D*-enantiomeru cyklické formy glukózy (*α*-*D*-glukopyranosa a *β*-*D*-glukopyranosa). [58]

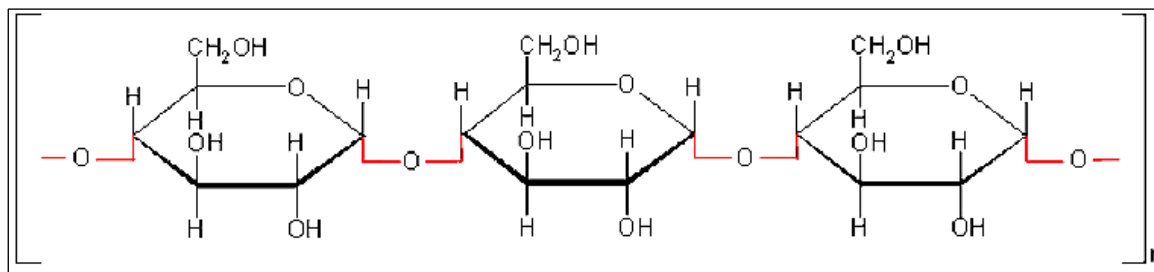


Obrázek 36 Anomery glukózy [58]



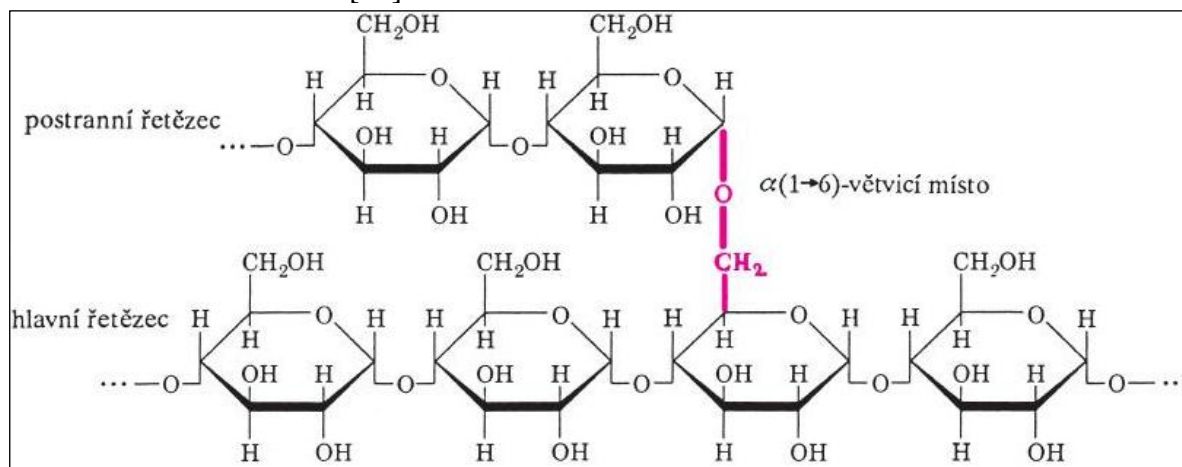
Obrázek 35 Enantiomery glukózy [58]

Přírodní škrob, je i po jeho extrahování z rostlin tvořen jednotlivými škrobovými zrny, která se skládají ze dvou různě strukturně uspořádaných polymerů *α*-*D*-glukopyranosy, tedy z amylozy a amylopektinu. Jednotlivé polymerní řetězce škrobu, jsou tvořeny propojenými monomery *α*-*D*-glukopyranosy, a jsou propojeny vazbou  $\alpha(1-4)$ , tedy vazbou mezi prvním a čtvrtým atomem uhlíku. Toto propojení je znázorněno na obrázku 37. [5,54]



Obrázek 37 Propojení molekul glukózy [54]

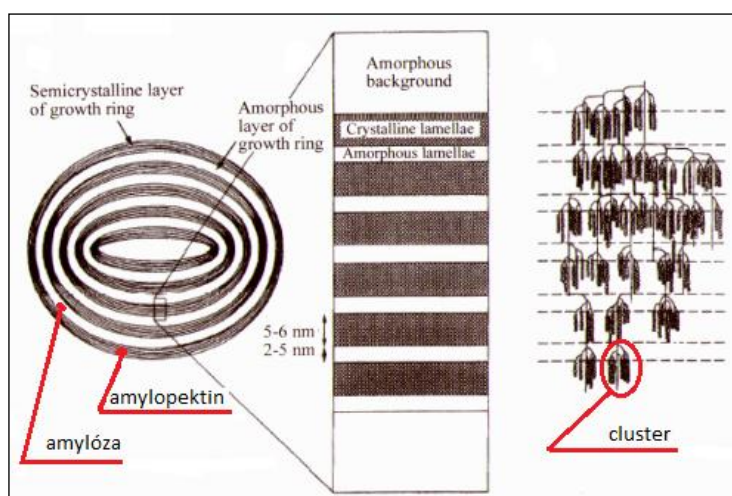
V případě amylozy se jedná o lineární polymer (rozvětvení se objevuje zřídka). Naopak amylopektin se vyznačuje velmi rozvětvenými řetězci. Takovéto větvení řetězců je provedeno pomocí vazby  $\alpha(1-6)$  mezi jednotlivými řetězci. Toto větvení je schematicky znázorněno na obrázku 38. [54]



Obrázek 38 Větvení řetězců-amylopektin [59]

Amylopektin obsahuje mnoho krátkých řetězců (20-30 monomerů) z pospojovaných molekul  $\alpha$ -D-glukopyranosy, které jsou navzájem provázány pomocí vazeb  $\alpha(1-6)$ . Amylopektin tvoří semikrystalickou fázi, a má schopnost se rozpouštět ve studené vodě. Jedná se o velmi dlouhou a široce rozvětvenou makromolekulu. Jak již bylo řečeno, jedná se semikrystalickou fázi. Samotná krystalická část je tvořena jednotlivými tzv. *clustery*, které jsou složeny z rovnoběžně uspořádaných krátkých řetězců. Pospojování řetězců v těchto clusterech (nejčastěji v jeden) tvoří samotnou amorfní část. Toto je znázorněno na obrázku 39, kde je zobrazen schematický průřez škrobovým zrnem. [54]

Naproti tomu amyulóza má charakter struktury amorfní. Její velmi dlouhé (tisíce molekul) nerozvětvené řetězce tvoří helikální strukturu, která je stabilizována pomocí intramolekulárních vodíkových můstků. Její struktura je zobrazena na obrázku 40. Amyulóza má schopnost rozpouštět se v horké vodě. [57]



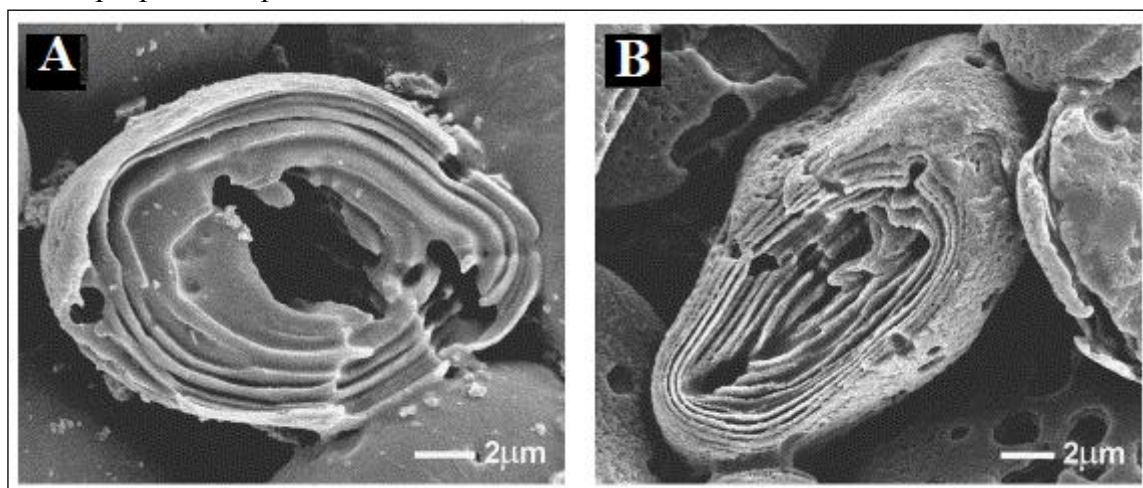
Obrázek 39 Vrstevnatá struktura škrobového zrna  
struktura amylozy [54]



Obrázek 40 Helikální struktura  
amylozy [4]



Jak již bylo popsáno, škrob je i po extrahování z rostlin přítomen ve formě škrobových zrn. Ta mají obvykle rozměr (průměr) 20 -100 $\mu\text{m}$ . Jednotlivá zrna jsou tedy složena z amylozy a amylopektinu. Obsah těchto složek je různý v závislosti na druhu rostliny i klimatických podmínkách. Na obrázku 41 jsou zachyceny řezy škrobových zrn pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. V případě pozice A se jedná o zrno s větším podílem amylozy, než v případě škrobového zrna na pozici B. Výsledkem je větší vzdálenost mezi jednotlivými vrstevkami (amorfní a semikrystalické fáze) u zrna na pozici A. Odlišnost v poměru zastoupení jednotlivých složek má za následek jistý stupeň odlišnosti výsledných vlastností při procesu zpracování škrobu. [54,55,60]



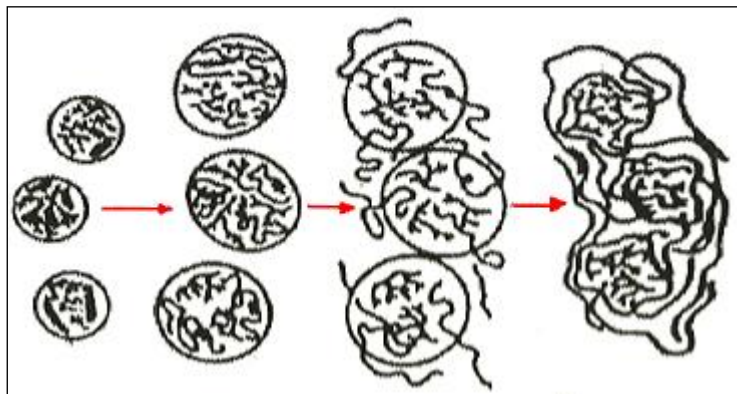
Obrázek 41 Řez škrobovými zrny - SEM [60]

Jelikož se teplota tání (220-240 $^{\circ}\text{C}$ ) i teplota skelného přechodu škrobu v přírodní formě blíží teplotě jeho termického rozkladu (200-220 $^{\circ}$ ), před technickým využitím je tedy nutná jeho úprava. Ze škrobových zrn tedy nelze získat homogenní, hutný materiál jeho pouhým zahřátím. [54,55,61]

Úprava škrobu spočívá v jeho plastifikaci, tedy přípravě tzv. *termoplastického škrobu* (TPS). Tímto procesem dochází k rozrušení semikrystalické formy škrobu a zároveň také ke snížení teploty skelného přechodu (na rozdíl od teploty jeho rozkladu). Vzniklý termoplastický škrob má tak charakter struktury zcela amorfní. Ke změně uvedených vlastností dochází zvýšením mobility řetězců amylopektinu a amylozy. Takovéto zvýšení pohyblivosti je docíleno přítomností malých molekul ve struktuře škrobu. Pro vytvoření termoplastického škrobu je tedy nezbytná přítomnost látek tzv. *plastifikátorů*, které obsahují molekuly vhodné velikosti. Množství a typ plastifikátoru silně ovlivňuje výsledné vlastnosti a stupeň polymerace (čím větší stupeň polymerace, tím více je přítomno amorfní fáze) termoplastického škrobu. [4,5,61,55]

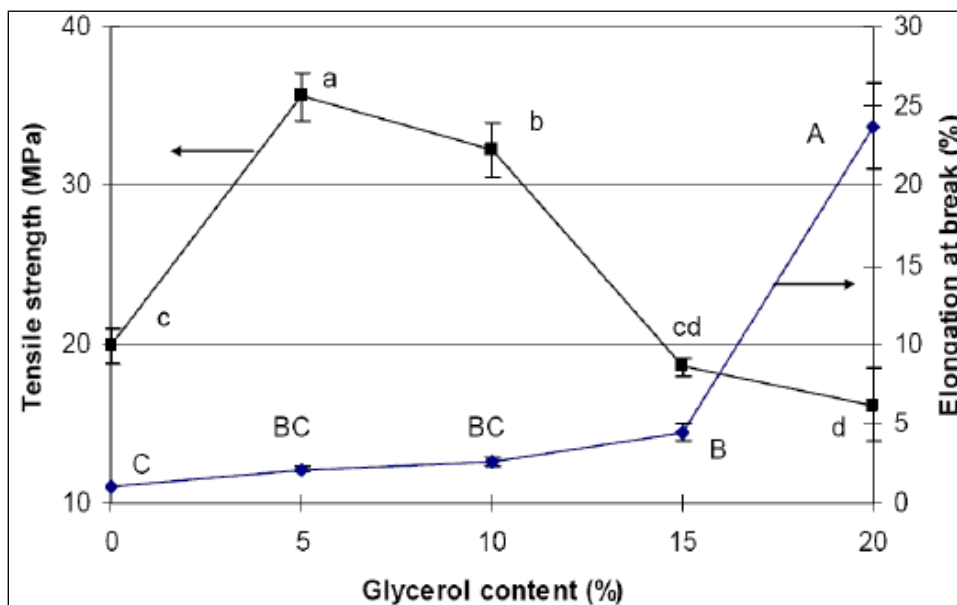
Přítomností plastifikátoru ve směsi škrob-plastifikátor však nedojde k úplnému rozrušení struktury škrobových zrn. Při takovémto mísení dochází po delší době (několik hodin – v závislosti na teplotě) k nabobtnání škrobových zrn. K dosažení homogenní podoby škrobu – gelu je dále nezbytné vložit do soustavy další energii. Jedná se o kombinaci energie mechanické spolu s energií tepelnou. V jednoduchosti, intenzivním promícháním směsi dochází k rozrušení vrstevnaté struktury nabobtnalých škrobových zrn. Proces je podpořen současným ohřátím této směsi na teplotu cca 80 $^{\circ}\text{C}$ . Celý proces lze rozčlenit do následujících kroků: nabobtnání škrobových zrn (vliv plastifikátoru), zvětšení pohyblivosti řetězců amylozy a následně i zvětšení pohyblivosti řetězců amylopektinu a tedy úplné rozrušení původní

struktury škrobových zrn. Toto je schematicky znázorněno na obrázku 42. Vlastnosti termoplastického škrobu však nejsou s časem konstantní. S rostoucím časem od doby přípravy TPS dochází ke zvýšení pevnosti v tahu a ke snížení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Dochází tedy k jeho zkřehnutí. Tento jev je nazýván jako stárnutí TPS. Důvodem změn vlastností je opětovné uspořádání řetězců amylopektinu do krystalické formy. [4,5,61,55]



Obrázek 42 Postupné rozrušení struktury škrobových zrn [54]

Mechanické vlastnosti termoplastického škrobu závisí na mnoha faktorech. Těmi jsou podmínky jeho výroby, použitá výchozí surovina (škrob bramborový, kukuřičný...) i druh a obsah plastifikátoru. Mezi nejvíce používané plastifikátory patří glycerin, voda, močovina a formamid. Při použití vody jako plastifikátoru, však za běžných okolních teplot (např. pokojová teplota), dochází k jejímu rychlému odpařování. Její obsah je tak závislý na okolní relativní vlhkosti prostředí. Vliv obsahu plastifikátoru na pevnost v tahu a na poměrné prodloužení při přetržení je zachycen v grafu na obrázku 43. V tomto případě se jedná o nanokompozitní materiály s obsahem 6% hmot. montmorillonitu sodného ve směsi s glycerinem (0-20%) a kukuřičným škrobem (zbytek). [5,55,62]



Obrázek 43 Mechanické vlastnosti v závislosti na obsahu glycerinu [62]

Jelikož hlavním předmětem této práce je snaha o přípravu nanokompozitního materiálu s použitím plastického plniva, je velmi výhodné, že termoplastický škrob je silně polárního charakteru. Může tedy snadno pronikat do mezivrstevných prostor jílových minerálů, a zajistit tak jejich delaminaci. Navíc je škrob dobře rozpustný ve vodě, stejně tak jako plastická plniva. V případě neplastických plniv se jedná pouze disperzi částic plniva v polymerní matici, bez účinků delaminace.

## 5.2 Modifikované škroby

Mezi modifikované škroby se řadí škrob kationizovaný a acetylovaný. Kationizovaný škrob je škrob modifikovaný připojením organických amoniových kationtů na hydroxylové skupiny řetězce škrobu. Při použití kationizovaných škrobů se předpokládalo vytvoření iontové vazby mezi minerálním plnivem a škrobovou maticí (při použití neupraveného škrobu – vodíkové můstky). Tento předpoklad se bohužel nepotvrdil, pevnost v tahu výsledného nanokompozitního materiálu nebyla vyšší než v případě použití škrobu neupraveného (viz. výsledky, které ve své diplomové práci uvedl Dlouhý<sup>[51]</sup>). Acetáty škrobů jsou připravovány reakcí acetanhydridu v alkalickém prostředí. V případě použití škrobu acetylovaného je však ve výsledku dosahováno nižší pevnosti v tahu, než v případě použití škrobu neupraveného (viz. výsledky, které ve své diplomové práci uvedl Schubert<sup>[41]</sup>).

Z výše uvedených informací je zřejmé, že takto modifikované škroby nejsou, z hlediska pevnostních charakteristik, vhodné jako matrice biorozložitelných nanokompozitních materiálů. Proto je v této práci využíván pouze škrob nemodifikovaný, tedy v přírodní formě (pouze plastifikovaný).

## ***B. Praktická část***



## 6. Cíle experimentu

Hlavním cílem experimentální části této práce je vytvoření kompozitních materiálů s různými druhy plniv. Dalším cílem je také stanovit základní mechanické vlastnosti těchto vytvořených materiálů. U vybraných vzorků, s plastickými plniv, (s nejlepšími mechanickými vlastnostmi) bude sledován průběh biodegradace v řízených, k tomu určených podmínkách. U vybraných vzorků s plastickými plniv, bude provedena identifikace pomocí XRD analýzy, za účelem zjištění stupně exfoliace či interkalace škrobové matrice do mezivrstevných prostor jílových minerálů. U všech vzorků bude sledován vliv retrogradace (stárnutí) škrobové matrice na mechanické vlastnosti. U vybraných vzorků s plastickými i neplastickými plniv, bude pořízen snímek lomové plochy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Budou tedy provedeny následující operace:

- Výroba kompozitních materiálů (také matrice) ve formě tenkých fólií
- Stanovení základních mechanických vlastností ( $R_m$ ,  $\epsilon_t$ ) po 7 dnech od výroby
- XRD analýza vybraných vzorků s plastickým plnivem
- Biodegradace vybraných vzorků s plastickými plniv
- Stanovení zákl. mechanických vlastností ( $R_m$ ,  $\epsilon_t$ ) po 30 dnech od výroby (retrogradace)
- SEM – snímky lomové plochy vybraných vzorků s plastickými i neplastickými plniv

## 7. Příprava kompozitu škrob – plastické plnivo

Tyto kompozitní materiály jsou připraveny metodou tvorby kompozitu v roztoku (viz. kapitola 4.1.1). Postup tedy spočívá v rozpuštění a zároveň plastifikaci polymerní (škrobové) matrice, a v delaminaci jílového minerálu ve stejném rozpouštědle. Tímto rozpouštědlem je voda. Jak již bylo popsáno, značnou nevýhodou, je nutnost odpaření velkého množství rozpouštědla – vody. Naopak velkou předností této metody je fakt, že lze snadno dosáhnout vysokého stupně delaminace. Pro přípravu vzorků nebyla použita voda destilovaná, ale protože je cílem, aby byl vytvořený materiál průmyslově využitelný, je použita voda pitná (z městského rozvodu). Využití potenciálu, který jílové minerály nabízí jako plnivo je tak větší, než v případě běžně používaného způsobu přípravy v tavenině polymeru (použití extruderu). Navíc odpadá nutnost použití drahého strojního vybavení (extruder). Příprava tohoto materiálu metodou v roztoku je tak jako laboratorní metoda vhodná.

Tímto způsobem je připraven také vzorek, který neobsahuje žádné minerální plnivo. Jedná se tedy o škrobovou matici složenou pouze z plastifikovaného škrobu. S tímto vzorkem budou nadále srovnány vlastnosti materiálů s přísadou minerálních plniv.

### 7.1 Použité materiály

- **Přírodní škrob**

Jedná se nemodifikovaný (přírodní) bramborový škrob, který byl dodán společností Lyckeby Amylex Horažďovice. Jak již bylo zmíněno, přírodní škrob vykazoval v předešlých experimentech nejlepší vlastnosti. Ve struktuře škrobových zrn, která jsou v rozmezí velikosti 10 – 100 $\mu$ m, je zastoupena amyulóza (25% hmot) a amylopektin (75% hmot.) v poměru 1:3.

- **Glycerol**

Jako plastifikátor byl zvolen glycerol ( $C_3H_8O_3$ ), jelikož se jedná o zdravotně nezávadnou látku vázající vlhkost, která se často přidává do kosmetických výrobků (hydratační krémy, zvlhčovač sliznic, žvýkačky, změkčovač cukrovinek apod. pod označením E 422). Jeho množství v kompozitu je za běžných teplot (pokojová teplota) poměrně stálé (vypařování je díky jeho bodu varu cca  $290^\circ C$  v porovnání s vodou mnohem pomalejší). Jelikož je glycerol polárního charakteru, velmi dobře se mísí s vodou. Byl použit glycerol od společnosti Lach-Ner s.r.o., Neratovice (obsah  $C_3H_8O_3$  je min. 99% hmot.).

- **Montmorillonit**

Jílový minerál montmorillonit byl dodán od společnosti Southern Clay Products (obchodní značka Cloisite®). Jedná se o přírodní jíl se silně polárním charakterem, který je hydrofilní. Kationtem přítomným v mezivrstvi je kationt sodíku  $Na^+$ . Název produktu je Cloisite®  $Na^+$ . Mezivrstevná vzdálenost podle XRD analýzy  $d_{001} = 11,7 \text{ \AA}$ . Obsah nečistot (jiné minerální látky, především  $SiO_2$ ) je max. 1% hmot. Byl zvolen pouze přírodní, nemodifikovaný jílový minerál, neboť v předchozích pokusech (jak uvedl ve své diplomové práci Dlouhý<sup>[5]</sup>), se organožíly díky hydrofóbnímu charakteru a převážně nepolární struktúře nehodí pro dané použití.

- **Bentonit**

#### A) Sabenil

Jedná se o horninu s velkým obsahem jílového minerálu montmorillonitu. Tento materiál byl dodán společností Keramost a.s., Most. Obsah montmorillonitu je v rozmezí 65-80% hmot. Tento bentonit také obsahuje směs  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O$  a stopová množství dalších sloučenin. Jedná se o aktivovaný bentonit, tedy bentonit upravený pomocí přídavku uhličitanu sodného ( $Na_2CO_3$ ) tak jak bylo popsáno v kapitole 2.3.1. Mezivrstevná vzdálenost podle XRD analýzy  $d_{001} = 12,6 \text{ \AA}$ .

#### B) Lutila

Jedná se o horninu s velkým obsahem jílového minerálu montmorillonitu. Tento typ bentonitu je neaktivovaný. Materiál byl opět dodán společností Keramost a.s., Most. Obsah montmorillonitu je v Lutile cca 75% hmot. Mezivrstevná vzdálenost podle XRD analýzy  $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ .

- **Kaolin**

Tato hornina obsahuje majoritní podíl jílového minerálu kaolinitu. Materiál byl dodán společností LB Minerals s.r.o., Horní Břiza. Jedná se o kaolin s označením DS. Obsah kaolinitu je v této surovině 74% hmot. Tento kaolin také obsahuje příměs křemene (11% hmot.), slídy (14% hmot.) a malá množství dalších sloučenin. Jedná se o přírodní, neupravenou formu kaolinitu. Mezivrstevná vzdálenost majoritní složky tzn. kaolinitu je podle XRD analýzy udávané výrobcem  $d_{001} = 7,12 \text{ \AA}$ .

Název produktu	Typ složky	Označení
<b>Bramborový škrob</b>	pojivo	BS
<b>Glycerol</b>	plastifikátor	G
<b>Cloisite® Na+</b>	plnivo	CNa
<b>Sabenil</b>	plnivo	S
<b>Lutila</b>	plnivo	L
<b>Kaolin DS1</b>	plnivo	K

Tabulka 1 Označení komponent

Označení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce číslo 1. Připraveny byly vždy dvě varianty vzorků s různým obsahem plniva a to 2,5 a 5% hmot. plniva. Označení vzorků je uvedeno na následujícím příkladu, který vyjadřuje složení vzorku s obsahem 5% CNa, 28,5% glycerolu a 68,5% bramborového škrobu s poměrem bramborový škrob/glycerol 7:3. Vše je uvedeno v hmotnostních procentech. Poměr bramborový škrob/glycerol je u všech vzorků uvedených v této práci 7:3. Vše je uvedeno v hmotnostních procentech. Označení tohoto vzorku je tedy následující:

**5CNa–66,5BS–28,5G**

Jak již bylo uvedeno, vytvořeny byly vždy dvě varianty vzorků, s různým obsahem plniva. Jejich charakteristika (hmotnostní obsah složek), včetně charakteristiky matrice, je uvedena v tabulce 2.

Varianta	Obsah složek [%hmot.]			Poměr BS:G
	Bramborový škrob	Glycerol	Plnivo	
<b>0</b>	70	30	0	7:3
<b>1</b>	68,25	29,25	2,50	7:3
<b>2</b>	66,50	28,50	5,00	7:3

Tabulka 2 Označení vzorků

## 7.2 Přístroje a pomůcky

Pro vytvoření vzorků byly použity hřídelové míchací motory Heidolph RZR 2020 a IKA RW16 Basic. Vrtulové a spirálové míchadlo. Exsikátor s vodní vývěvou. Pro zahřívání vařič ETA 2107. Pro zhotovení navážek byly použity digitální laboratorní váhy Denver Instrument MXX-5001 s přesností 0,1g. Pro měření délkových rozměrů vzorků byl použit mikrometr Mitsutoyo MDC-25MJ a posuvné měřítko Mitsutoyo 500-712-10.

XRD analýza vytvořených vzorků byla provedena pomocí rentgenového difraktometru XPert PRO MRD (pomocí záření  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Zkouška tahem byla provedena pomocí přístroje Zwick/Roell Z005. Pořízení fotografií mikrostruktury lomových ploch bylo provedeno pomocí mikroskopu SEM TESCAN VEGA 3 SBH.

### 7.3 Postup přípravy

Nejprve byla nezbytná příprava delaminovaného jílového minerálu ve vodě. Delaminace probíhala přidáním suchého prášku plniva do vody (na 98g vody 2g plniva) a intenzivním mícháním pomocí vrtulového míchadla po dobu 12 hodin. Pro zajištění co největšího stupně delaminace byla vždy použita nejméně 24 hodin odstátá suspenze.

Do této suspenze byl následně přidán glycerin a bramborový škrob. Jak bylo zjištěno při předešlých pokusech, na odlití jedné fólie o rozměrech 420x300mm a tloušťce do 0,2mm po odpaření vody, je vhodný celkový obsah komponent (škrob, glycerin a plnivo) o hmotnosti 50g. Dále, jak již bylo popsáno, je nutné suspenzi zahřát a míchat, aby došlo k plastifikaci bramborového škrobu. Aby byly výsledné makromolekulární řetězce škrobu co nejdelší, musí míchání probíhat vhodnou rychlostí (viz. dále).

Takovýmto postupem se předpokládá vytvoření homogenní hmoty termoplastického škrobu s přídavkem delaminovaného rozptýleného plastického plniva. Tato hmota byla následně vždy umístěna do exsikátoru, kde dochází za sníženého tlaku k varu zahřáté hmoty a k odsávání unikajících bublin vzduchu z jejího objemu. Tím je zajištěna větší homogenita dané hmoty.

Konečným krokem výroby folie bylo odlití takto připravené hmoty na podložku. Takto odlitá folie byla následně ponechána v laboratoři k odpaření vody po dobu jednoho týdne.

#### 7.3.1 Příprava homogenní hmoty

Příprava hmoty pro odlévání probíhala následovně. Nejprve bylo do 1000ml kádinky nalito 500ml vody. Dále bylo přidáno správné množství 2% suspenze s předem delaminovaným plastickým plnivem. Tato směs byla míchána po dobu pěti minut pomocí vrtulového míchadla při rychlosti otáčení 800ot/min (viz. obrázek 44).

Následně byly do rozmíchané suspenze přidány zbylé komponenty (bramborový škrob a glycerin). Suspenze byla doplněna vodou do objemu 700ml. Takového množství vody připadající na 50g ostatních složek (glycerolu, bramborového škrobu a plniva) se při předešlých experimentech osvědčilo jako nejvhodnější (dobrá homogenita při zachování optimální viskozity pro natahování folie). Jak již bylo popsáno, navážka složek mimo vody připadající na vytvoření jedné fólie (o rozměrech 420x300mm a tloušťce do 0,2mm po odpaření vody) je 50g.

Tato suspenze byla následně umístěna do vodní lázně, kde byla za neustálého míchání pozvolně zahřívána na teplotu 80°C (viz. obrázek 45). Míchání probíhalo pomocí spirálového míchadla. Rychlost míchání byla do teploty 50°C cca 180ot/min, a po dosažení této teploty byla rychlost otáček snížena na cca 100ot/min. Snížení rychlosti míchání je nezbytné pro dosažení lepších hodnot pevnosti v tahu, neboť při rychlejším míchání dochází k přetrhávání dlouhých řetězců termoplastického škrobu, což má za následek snižování pevnosti v tahu. Při dosažení teploty vodní lázně 75°C je pozorováno výrazné zhoustnutí suspenze, což je znakem začátku želatinizace škrobové matrice. Po dosažení teploty 80°C je suspenze zcela změněna na hustou rosolovitou hmotu. To je způsobeno nabobtnáním škrobových zrn díky příjmu glycerolu a vody. Při udržování teploty 80°C byla suspenze míchána stále rychlostí 100ot/min, za účelem rozrušení struktury škrobových zrn, tedy jejich vrstevnaté semikrystalické struktury po dobu 20 minut. Podle předchozích pokusů je tato doba dostatečná pro dokonalou homogenizaci a amorfizaci dané suspenze. Výsledkem je tak

homogenní, amorfni tekutá hmota. Barva této hmoty závisí na barvě použitého plniva. Pokud se jedná o samotnou matici bez použití plniva, je tato hmota čirá.

Po získání takto homogenní amorfni hmoty složené z řetězců škrobu (zřetěžené molekuly glukózy) rozpuštěných ve vodě a glycerolu, byla kádinka vyjmuta z lázně, a umístěna do skleněného exsikátoru (viz. obrázek 46). Následně byl v exsikátoru snížen tlak vyčerpáním vzduchu pomocí vodní vývěvy. Tento proces způsobuje var dané hmoty. Díky neustálému odsávání vzduchu je docíleno odsátí bublinek vzduchu, které byly do hmoty kompozitního materiálu zamíchány při plastifikaci škrobové matrice. Hmota je tak následně homogenní a při jejím natahování na podložku se neobjevují bubliny, které by narušovaly celistvost vytvořené folie. Takovéto odsávání vzduchu probíhalo vždy pouze po dobu 5 minut. Delší doba odsávání má totiž za následek nadměrné ochlazení hmoty kompozitu. Ta je pak velmi viskózní a proces roztírání hmoty na podložku je ztížen nebo přímo znemožněn. Naopak kratší doba expozice hmoty kompozitu sníženému tlaku, při stálém odsávání, má za následek nedostatečné odstranění bublin vzduchu, zamíchaných do jejího objemu.



Obrázek 44 Delaminace plastického plniva



Obrázek 45 Plastifikace škrobové matrice



Obrázek 46 Odplynění hmoty kompozitu

### 7.3.2 Příprava tenké fólie

Po vytvoření homogenní hmoty kompozitu (příp. matrice) a jejím odplynění následovalo její odlití na podložku z PVC. Tato podložka je pro odlévání fólie vhodná, neboť po odpaření vody lze fólii z podložky snadno oddělit bez jejího poškození. Přebytečná hmota byla stažena pomocí hliníkového profilu surným pohybem. Vymezení tloušťky nevysušené fólie je zabezpečeno díky tažení hliníkového profilu po tyčkách o průměru 3,1mm (viz. obrázek 47).

Po takovémto odlití fólie následovalo její sušení k zajištění odpaření vody. Jelikož se sušení v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu ukázalo jako nevhodné (viz. výsledky, které ve své diplomové práci uvedl Schubert <sup>[4]</sup>), bylo zvoleno sušení na volném vzduchu (viz. obrázek 48) v prostoru laboratoře ( $24,1 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$  a relativní vlhkost  $23,6 \pm 0,8\%$ ). Již po 72 hodinách sušení bylo možné fólii od podložky bez problémů oddělit. Snímek takto vytvořené, vysušené fólie, oddělené od podložky je zachycen na obrázku 49.



Obrázek 47 Tvorba fólie



Obrázek 48 Sušení fólie



Obrázek 49 Vysušená fólie



## 7.4 Výsledky a diskuse

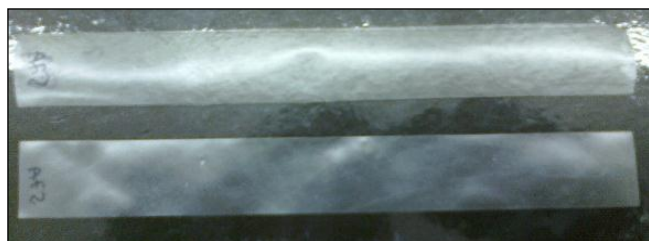
V následující tabulce číslo 3 je uveden přehled a označení vytvořených kompozitních materiálů s plastickým plnivem včetně samotné polymerní matrice z termoplastického škrobu. Je zde také uveden odkaz na obrázek, na kterém je zobrazena příslušná vytvořená folie.

Označení	Složení [%hmot.]						Poměr BS/G	Obrázek
	BS	G	CNa	S	L	K		
<b>70BS–30G</b>	70	30	-	-	-	-	7:3	Obrázek o1
<b>2,5CNa–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	2,5	-	-	-	7:3	Obrázek o2
<b>5CNa–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	5	-	-	-	7:3	Obrázek o3
<b>2,5S–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	2,5	-	-	7:3	Obrázek o4
<b>5S–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	5	-	-	7:3	Obrázek o5
<b>2,5L–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	-	2,5	-	7:3	Obrázek o6
<b>5L–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	-	5	-	7:3	Obrázek o7
<b>2,5K–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	-	-	2,5	7:3	Obrázek o8
<b>5K–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	-	-	5	7:3	Obrázek o9

Tabulka 3 Označení vzorků-složení

### 7.4.1 Mechanické vlastnosti

U všech výše uvedených vzorků byla pro stanovení základních mechanických vlastností provedena zkouška tahem (viz. obrázek 50). Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3 Plasty-Stanovení tahových vlastností. Jedná se o normu, která stanovuje podmínky zkoušení tenkých fólií (do 1mm) z plastů. K provedení zkoušky byly zhotoveny pásy široké 20mm a dlouhé 150mm (viz. obrázek 51). Výchozí vzdálenost upínacích čelistí byla 100mm. Zkouška probíhala rychlostí zatěžování 50mm/min. Vzorky byly hodnoceny po 7 a 30 dnech. Vždy bylo měřeno (přetrženo) 5 vzorků od každého materiálu (po 7 i po 30 dnech). Měření po 30 dnech bylo provedeno z důvodu sledování vlivu stárnutí (viz kapitola 5.1) na mechanické vlastnosti. V tabulce číslo 4 jsou uvedeny výsledky tahových zkoušek (pevnost v tahu  $R_m$  a relativní prodloužení při přetržení  $\epsilon_r$ ) prováděných po 7 dnech ode dne výroby folie, i odkaz na obrázky kde jsou zobrazeny příslušné tahové diagramy. Výsledky měření po 30 dnech jsou uvedeny v tabulce číslo 5. Měření vzorků po 7 dnech probíhalo při teplotě  $22,8 \pm 0,6^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,2 \pm 0,2\%$ . Po 30 dnech probíhalo měření při teplotě  $23,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $51,4 \pm 0,1\%$ .



Obrázek 51 Vzorky pro zkoušku



Obrázek 50 Zkouška tahem

Vzorek	Měřeno po 7 dnech		Tahový diagram
	R <sub>m</sub> [MPa]	ε <sub>t</sub> [%]	
<b>70BS-30G</b>	7,68 ± 0,39	59,40 ± 4,72	Obrázek o22 vlevo
<b>2,5CNa-68,25BS-29,25G</b>	14,57 ± 1,00	19,40 ± 3,83	Obrázek o23 vlevo
<b>5CNa-66,5BS-28,5G</b>	13,63 ± 0,29	16,40 ± 2,33	Obrázek o24 vlevo
<b>2,5S-68,25BS-29,25G</b>	9,93 ± 0,20	49,40 ± 4,72	Obrázek o25 vlevo
<b>5S-66,5BS-28,5G</b>	11,39 ± 1,32	12,60 ± 1,36	Obrázek o26 vlevo
<b>2,5L-68,25BS-29,25G</b>	9,28 ± 0,61	38,20 ± 10,80	Obrázek o27 vlevo
<b>5L-66,5BS-28,5G</b>	15,38 ± 0,31	31,40 ± 6,80	Obrázek o28 vlevo
<b>2,5K-68,25BS-29,25G</b>	6,42 ± 0,19	36,60 ± 12,85	Obrázek o29 vlevo
<b>5K-66,5BS-28,5G</b>	9,33 ± 0,14	37,40 ± 6,80	Obrázek o30 vlevo

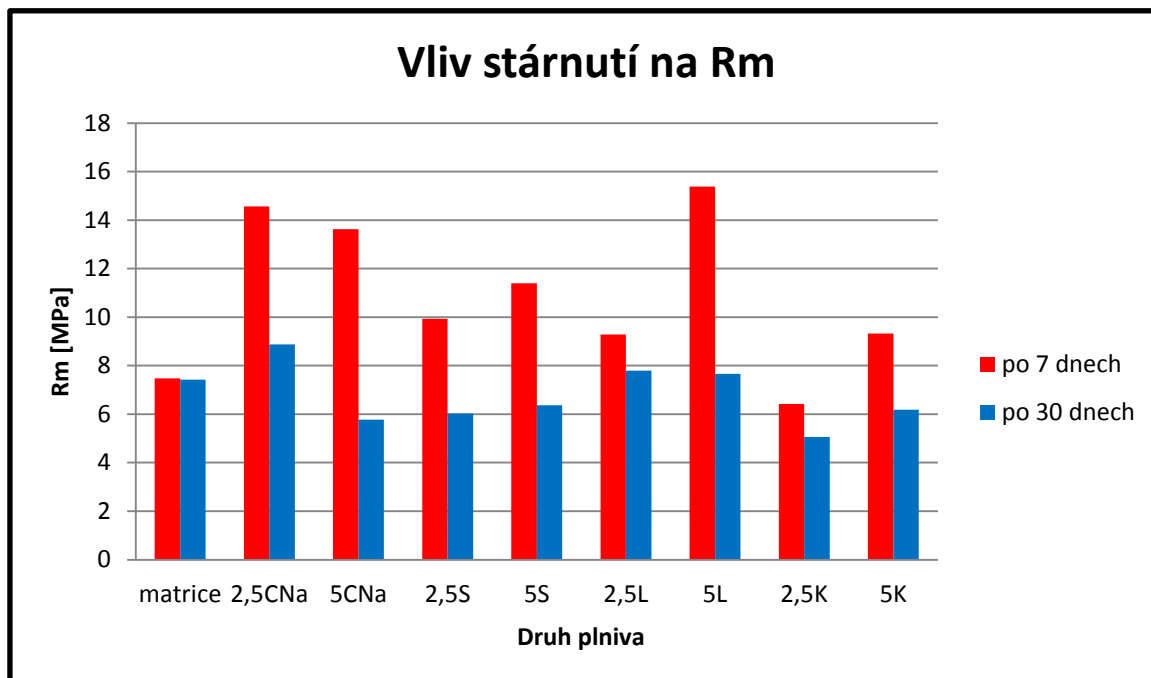
Tabulka 4 Výsledky zkoušky tahem po 7 dnech

Vzorek	Měřeno po 30 dnech		Tahový diagram
	R <sub>m</sub> [MPa]	ε <sub>t</sub> [%]	
<b>70BS-30G</b>	7,42 ± 1,59	36,20 ± 9,60	Obrázek o22 vpravo
<b>2,5CNa-68,25BS-29,25G</b>	8,87 ± 1,37	25,60 ± 9,99	Obrázek o23 vpravo
<b>5CNa-66,5BS-28,5G</b>	5,77 ± 0,24	50,20 ± 8,13	Obrázek o24 vpravo
<b>2,5S-68,25BS-29,25G</b>	6,03 ± 1,01	48,00 ± 5,40	Obrázek o25 vpravo
<b>5S-66,5BS-28,5G</b>	6,37 ± 0,81	20,00 ± 8,69	Obrázek o26 vpravo
<b>2,5L-68,25BS-29,25G</b>	7,80 ± 2,89	26,60 ± 15,33	Obrázek o27 vpravo
<b>5L-66,5BS-28,5G</b>	7,66 ± 1,84	30,00 ± 11,15	Obrázek o28 vpravo
<b>2,5K-68,25BS-29,25G</b>	5,06 ± 1,66	45,00 ± 27,05	Obrázek o29 vpravo
<b>5K-66,5BS-28,5G</b>	6,18 ± 0,91	38,20 ± 5,46	Obrázek o30 vpravo

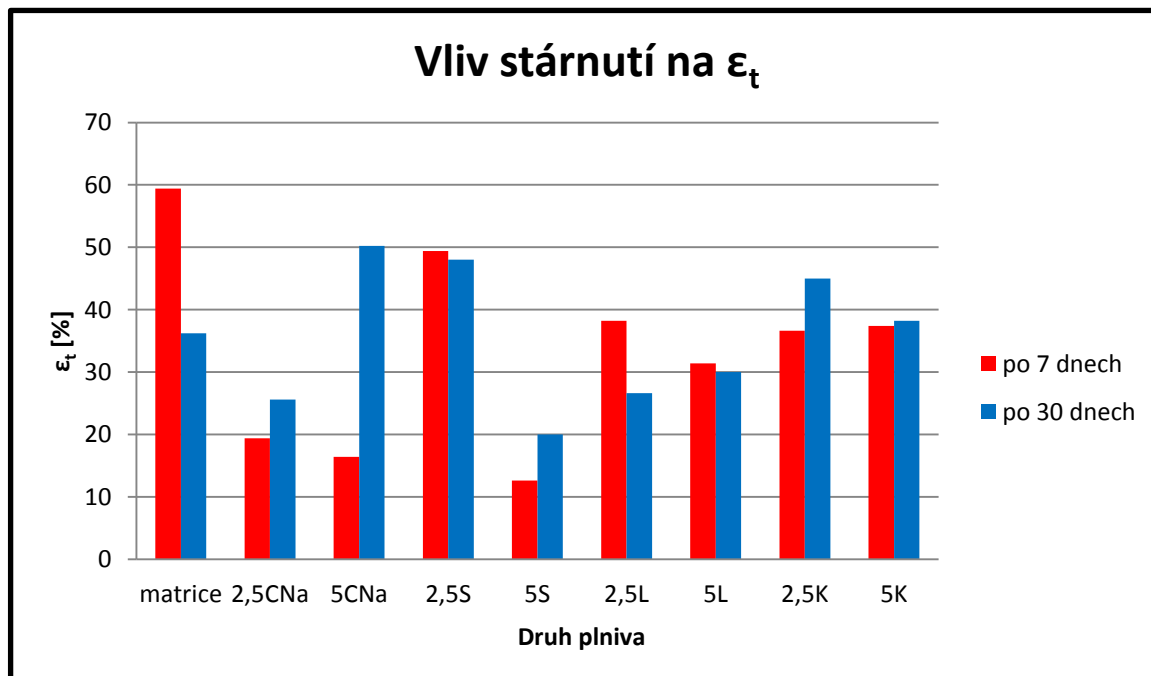
Tabulka 5 Výsledky zkoušky tahem po 30 dnech



V následujících grafech (obrázek 52 a obrázek 53) je uvedeno srovnání hodnot pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení vzorků před stárnutím a po stárnutí. Pro názornost je označení vzorků uvedeno zkráceně (pouze obsah [%hmot.] a druh plniva).



Obrázek 52 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu



Obrázek 53 Vliv stárnutí na poměrné prodloužení při přetržení

Z naměřených hodnot vyplývá, že největší hodnoty pevnosti v tahu, naměřené po 7 dnech, dosahuje materiál 5L–66,5BS–28,5G a to  $15,38 \pm 0,31$ MPa s hodnotou poměrného prodloužení při přetržení  $31,40 \pm 6,80\%$ . Nárůst hodnoty pevnosti v tahu oproti matici ( $R_m$   $7,68 \pm 0,39$ MPa a  $\varepsilon_t$   $59,40 \pm 4,72\%$ ), je v tomto případě dvojnásobný. Oproti matici došlo ale také ke snížení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení téměř o polovinu. Jako plnivo v tomto materiálu byl použit produkt Lutila. Jak již bylo popsáno, jedná se o plnivo s majoritním obsahem neaktivovaného jílového minerálu montmorillonitu.

Poměrně vysoké hodnoty pevnosti, naměřené po 7 dnech, dosahují i materiály s obsahem plniva Cloisite® Na+ tedy jílového minerálu montmorillonitu aktivovaného sodou. Materiál 2,5CNa–68,25BS–29,25G hodnoty  $R_m$   $14,57 \pm 1,00$ MPa a hodnoty  $\varepsilon_t$   $19,40 \pm 3,83\%$  a materiál 5CNa–66,5BS–28,5G s hodnoty  $R_m$   $13,63 \pm 0,29$ MPa a hodnoty  $\varepsilon_t$   $16,40 \pm 2,33\%$ .

Naopak nejmenší hodnoty pevnosti v tahu naměřené po 7 dnech bylo dosaženo u materiálu 2,5K–68,25BS–29,25G, a to  $R_m$   $6,42 \pm 0,19$ MPa a hodnoty  $\varepsilon_t$   $36,60 \pm 12,85\%$ . Hodnota pevnosti byla tedy menší, než v případě matrice. Při koncentraci 5%hmot. kaolinu došlo k mírnému navýšení hodnoty  $R_m$  oproti matici.

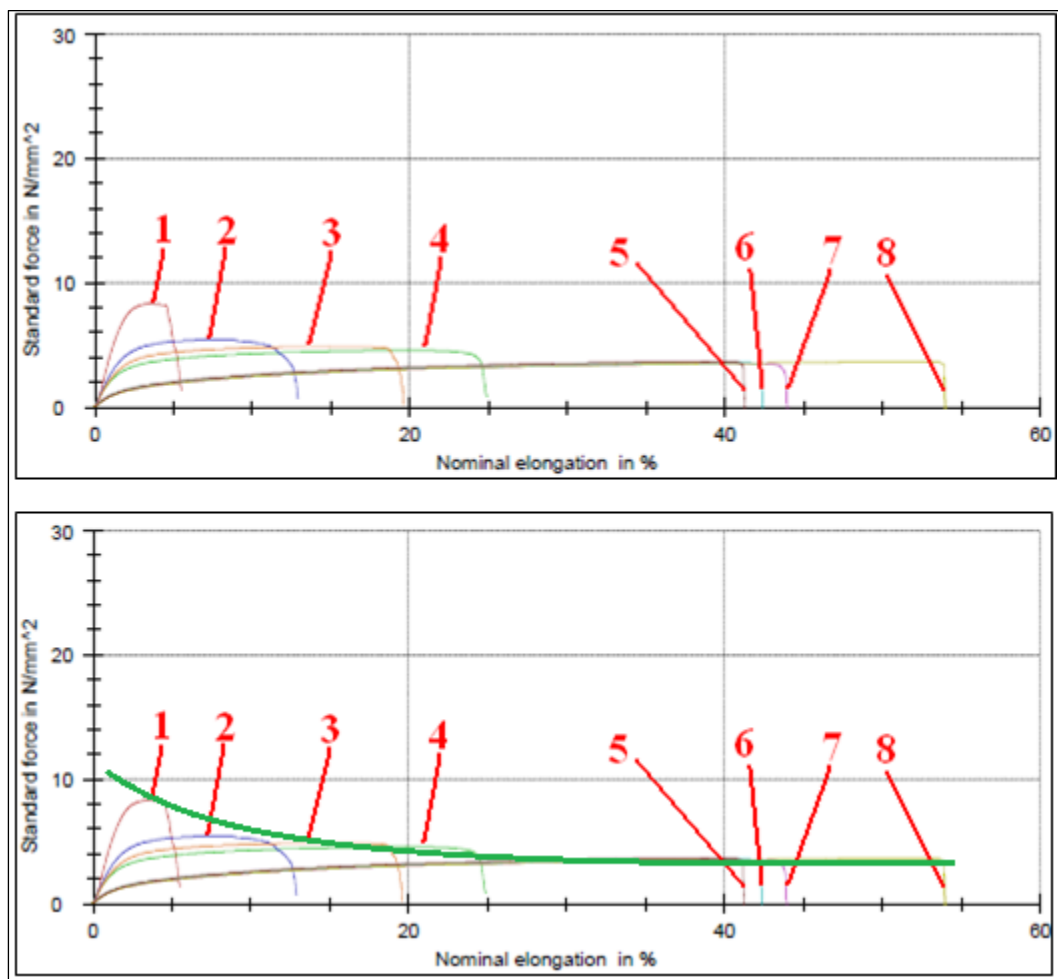
U všech kompozitních materiálů s plastickým plnivem, mimo kompozity s obsahem plniva Cloisite® Na+, bylo dosaženo vyšších hodnot pevnosti, naměřené po 7 dnech, při koncentraci plniva 5%hmot. než při koncentraci 2,5%hmot. U kompozitního materiálu s obsahem 2,5%hmot. Cloisite® Na+ bylo dosaženo téměř dvojnásobného nárůstu pevnosti oproti matici. Při zvýšení koncentrace plniva na 5%hmot. již došlo ke snížení hodnoty  $R_m$ .

Z výše popsaného plyne, že jako nejvhodnější plnivo, vzhledem k pevnostním vlastnostem, se jeví jílový minerál montmorillonit ať už v aktivované, či přírodní podobě. V případě použití plniva Cloisite® Na+ je dokonce dostačující použití koncentrace plniva 2,5%hmot., neboť při zvýšení jeho koncentrace na 5%hmot. již nedochází k nárůstu  $R_m$  (naopak pokles  $R_m$ ). U materiálu 5L–66,5BS–28,5G je zaznamenán více než dvojnásobný nárůst hodnoty pevnosti v tahu (měřeno po 7 dnech).

Z pevnostního hlediska se jako nejméně vhodné jeví použití plniva kaolinu. Při koncentraci kaolinu 2,5%hmot. dochází dokonce ke snížení hodnoty  $R_m$  (měřeno po 7 dnech).

Z výše uvedených grafů vyplývá fakt, že se zcela nepotvrdil předpoklad vlivu stárnutí na mechanické vlastnosti. Předpokladem je, že s rostoucím časem od doby přípravy tenké folie dochází k opětovnému uspořádání řetězců amylopektinu. To má za následek zvýšení hodnoty pevnosti v tahu a snížení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. U všech výše uvedených materiálů však dochází s rostoucím časem k snížení hodnot pevnosti v tahu. Hodnoty poměrného prodloužení při přetržení jsou s rostoucím časem, u většiny vzorků (mimo matici) srovnatelné nebo dokonce vyšší než u vzorků hodnocených po 7 dnech. Tento jev nepopírá výše uvedený předpoklad, neboť naměřené hodnoty po 7 a po 30 dnech nelze v tomto případě objektivně porovnat z důvodu výrazně odlišných podmínek měření. Měření vzorků po 30 dnech totiž probíhalo sice při srovnatelné teplotě jako při měření vzorků po 7 dnech, ale také při výrazně vyšší (více než dvojnásobné) hodnotě relativní vlhkosti. Jelikož vzorky jsou v podobě velice tenkých pásků (tloušťka cca 0,1mm), absorpce vzdušné vlhkosti je velice rychlá a snadná. Vzorky byly přeneseny do místnosti, kde probíhalo měření, v papírovém obalu z laboratoře, ve které byla naměřena teplota  $24,1 \pm 0,7^\circ\text{C}$  a relativní vlhkost  $23,6 \pm 0,8\%$ . Na následujícím obrázku 54 na hoře, je uveden záznam zkoušky tahem pro kompozitní materiál s obsahem 5%hmot. plniva křemelina po 30 dnech. Jedná se sice o druh neplastického plniva, ale pro zviditelnění průběhu pohlcování vlhkosti a tedy vlivu na mechanické vlastnosti je tento obrázek velmi názorný. Na tomto obrázku jsou jednotlivé

průběhy očíslovány tak, jak byly postupně jednotlivé vzorky podrobeny zkoušce tahem. Je zřejmé, že s postupem času (vyhodnocení jednoho vzorku cca 130s) dochází ke snižování pevnosti v tahu a ke zvyšování hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Podmínky měření po 7 a po 30 dnech byly následující: po 7 dnech probíhalo měření při teplotě  $22,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,6 \pm 0,3\%$ , po 30 dnech probíhalo měření při teplotě  $23,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50,6 \pm 0,2\%$ . Naměřená hodnota pevnosti v tahu u kompozitu s obsahem 5% hmot. plniva křemelina je po 7 dnech  $7,92 \pm 0,31\text{MPa}$  a hodnota poměrného prodloužení při přetržení  $17,40 \pm 3,38\%$ . Z obrázku 54 je zřejmé, že hned první měřený vzorek označený pozicí 1 potvrzuje teoretický předpoklad, kdy dochází ke zvýšení pevnosti v tahu a ke snížení hodnoty poměrného prodloužení. Následující další měřené vzorky, dále absorbují vzdušnou vlhkost, a tak se s postupujícím časem měření jejich hodnota pevnosti v tahu snižuje, a hodnota poměrného prodloužení při přetržení zvyšuje. Hodnoty  $R_m$  a  $\epsilon_t$  se ustalují při měření již 5 vzorku, tedy cca po 520s. Pro názornost, je naměřenými hodnotami proložena křivka viz. obrázek 54 dole. Je tak zřejmé, že po určité době dochází k ustálení hodnot pevnosti v tahu. Všechny vystárnuté vzorky tak byly ponechány v místnosti měření, na otevřeném prostoru 9 minut, před vlastním měřením. Nebylo totiž možno ovlivnit klimatické podmínky v místnosti měření, aby byly podmínky měření srovnatelné po jakékoli době stárnutí (při měření).

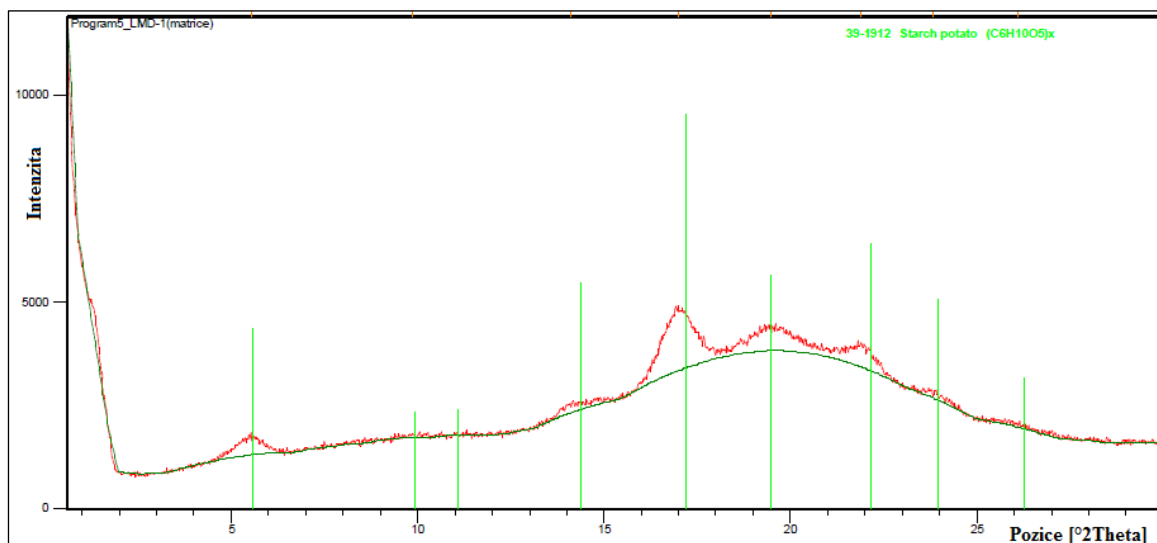


Obrázek 54 Vliv absorpce vlhkosti na  $R_m$  a  $\epsilon_t$

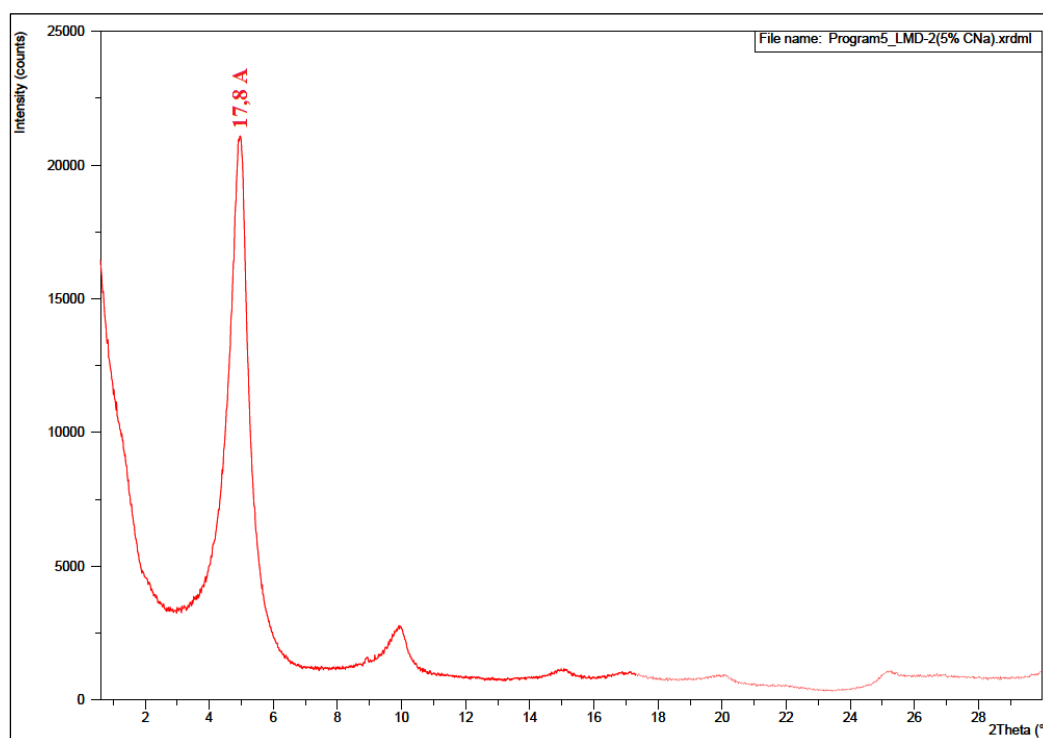
### 7.4.2 XRD analýza

U vybraných vzorků s plastickým plnivem byla provedena XRD analýza za účelem zjištění stupně interkalace či úplné exfoliace struktury jílových minerálů škrobovou maticí - 70BS-30G. Hodnoceny byly vzorky s označením 5CNa-66,5BS-28,5G, 5L-66,5BS-28,5G a 5K-66,5BS-28,5G.

Mezivrstevná vzdálenost produktu Cloisite® Na<sup>+</sup> udávaná výrobcem je podle XRD analýzy 11,7Å. V případě produktu Lutilla není mezivrstevná vzdálenost výrobcem udána. Proto byla tato hodnota převzata z předchozího výzkumu, a jak ve své práci uvádí Schubert [4], mezivrstevná vzdálenost je 12,5Å. Mezivrstevná vzdálenost kaolinitu jako hlavní složky v použitém kaolinu udávaná výrobcem je podle XRD analýzy 7,1Å.



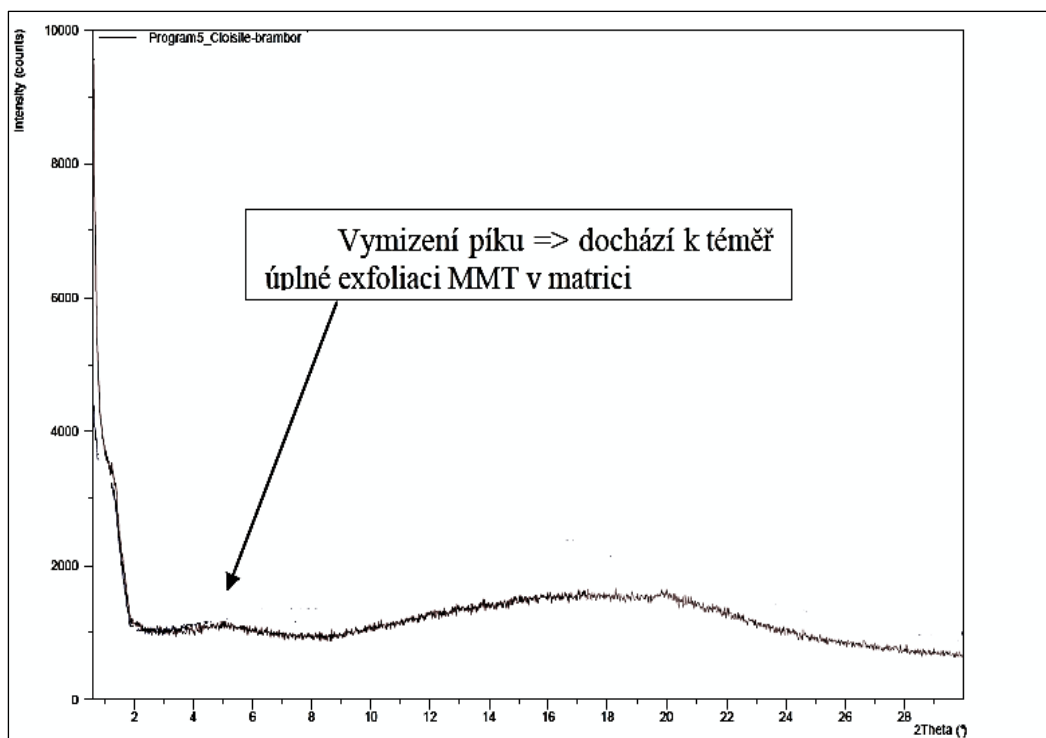
Obrázek 55 Difraktogram škrobové matrice



Obrázek 56 Difraktogram kompozitu 5CNa-66,5BS-28,5G

Na obrázku 55 je znázorněn difraktogram matrice z termoplastického škrobu - 70BS-30G. Červenou barvou je vyznačen naměřený záznam. Zelené čáry – jejich délky, odpovídají intenzitám a poloze píků semikrystalického bramborového škrobu z databáze. Z porovnání obou záznamů je zřejmé, že příprava amorfnní škrobové matrice byla úspěšná (nevyskytují se žádné výrazné píky, potvrzující krystalinitu škrobových zrn), a výsledkem je tedy téměř amorfnní matrice z termoplastického škrobu.

Difraktogram na obrázku 56 znázorňuje pronikání interkalátů do mezivrstevné struktury montmorillonitu v kompozitním materiálu 5CNa-66,5BS-28,5G. Mezivrstevná vzdálenost produktu Cloisite® Na<sup>+</sup> je 11,7Å. Podle údaje na difraktogramu 17,8Å je zřejmé že došlo k interkalaci molekul glycerolu nebo škrobu do struktury jílového minerálu. Z předchozího výzkumu je známo (viz. výsledky, které ve své diplomové práci uvedl Schubert <sup>[4]</sup>), že interkalace škrobových molekul do struktury CNa je možná, a lze jí snadno dosáhnout stejným postupem přípravy (příprava bez použití plastifikátoru - glycerolu). Podle difraktogramu na obrázku 57 dochází téměř k úplné exfoliaci struktury montmorillonitu díky přítomnosti škrobových molekul (bez přítomnosti glycerolu).

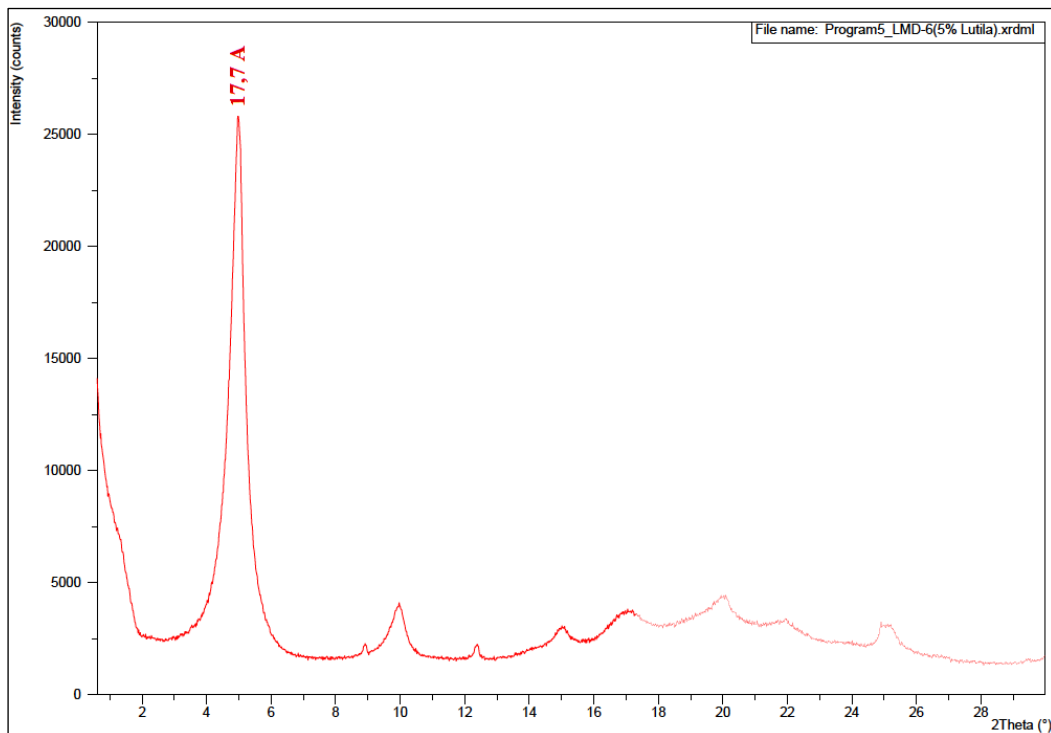


Obrázek 57 Difraktogram kompozitu 2,5% MMT ve škrobové matrici bez použití glycerolu[4]

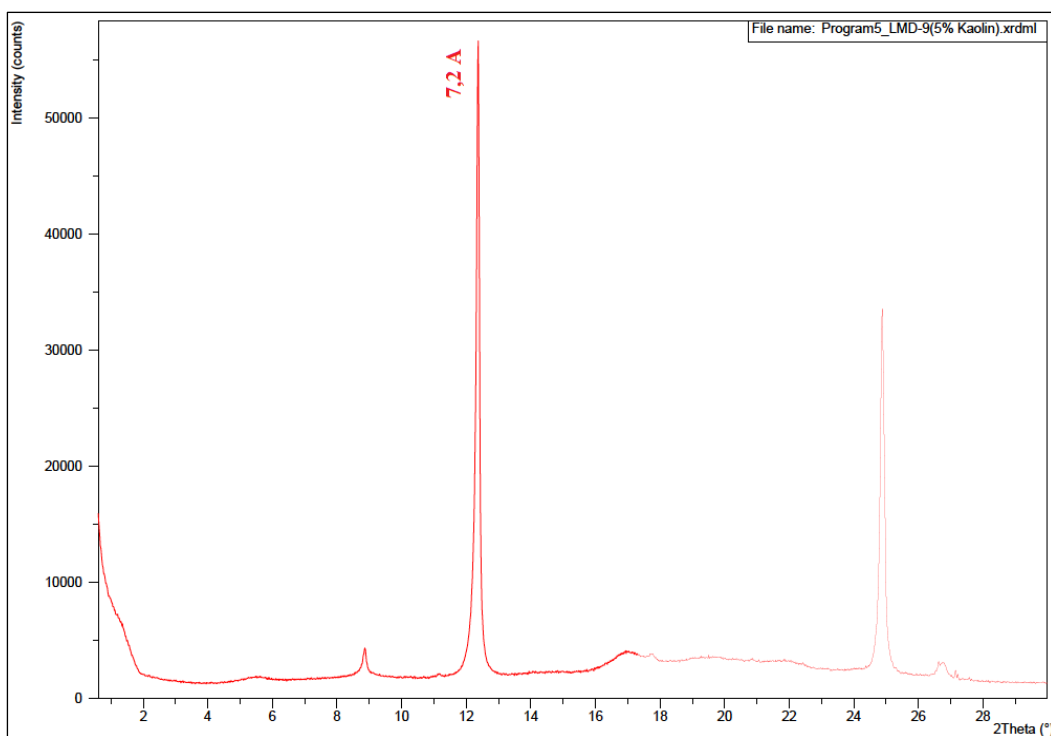
Z výše popsaného vyplývá, že v kompozitním materiálu dochází k částečné exfoliaci a interkalaci molekul škrobu a glycerolu do struktury montmorillonitu. Jelikož glycerol silně interaguje s plnivem, dochází k jevu, jenž se projeví výrazným píkem (na difraktogramu montmorillonitu s glycerolem bez obsahu škrobu) s hodnotou mezivrstevné vzdálenosti cca 17Å. Tomu odpovídá právě difraktogram materiálu 5CNa-66,5BS-28,5G na obrázku 56.

Na obrázku 58 je znázorněn difraktogram materiálu 5L-66,5BS-28,5G. Hlavní složkou produktu Lutila je opět jílový minerál montmorillonit. Podle difraktogramu dochází taktéž k interkalaci molekul škrobu nebo glycerolu do struktury montmorillonitu a tím i k zvětšení mezivrstevné vzdálenosti. Opět se zde objevuje výrazný pík na pozici úhlu  $2\theta = 4,5^\circ$

a jemu odpovídající mezivrstevná vzdálenost 17,7Å. S nejvyšší pravděpodobností se jedná o interkalaci škrobu a glycerolu do struktury jílového minerálu.



Obrázek 58 Difraktogram kompozitu 5L-66,5BS-28,5G



Obrázek 59 Difraktogram kompozitu 5K-66,5BS-28,5G

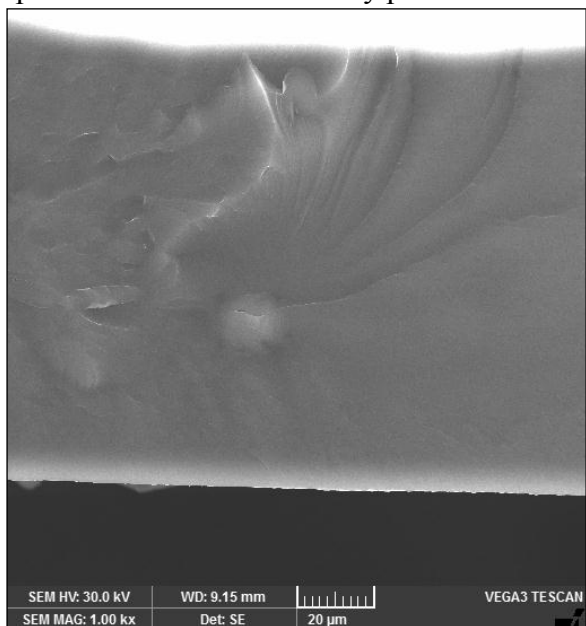
Posledním vzorkem, který byl podroben identifikaci pomocí XRD analýzy je 5K–66,5BS–28,5G. Mezivrstevná vzdálenost plniva tzn. kaolinitu v kaolinu je 7,1Å. Na obrázku 59 je zobrazen difraktogram tohoto kompozitu, a je zřejmé že mezivrstevná vzdálenost zůstala téměř nezměněna. Nedošlo tak k interkalaci molekul glycerolu ani škrobu do mezivrstevných prostor kaolinitu.

Lze tedy konstatovat, že v případě použití plniva, s majoritní složkou jílového minerálu montmorillonitu, došlo k částečné exfoliaci a zároveň k interkalaci molekul škrobu a glycerolu do mezivrstevných prostor. Exfoliace struktury jílového minerálu potvrzuje, že došlo k vytvoření nanokompozitního materiálu, neboť jednotlivé exfoliované útvary montmorillonitu mají nejméně jeden rozměr o velikosti cca 1nm.

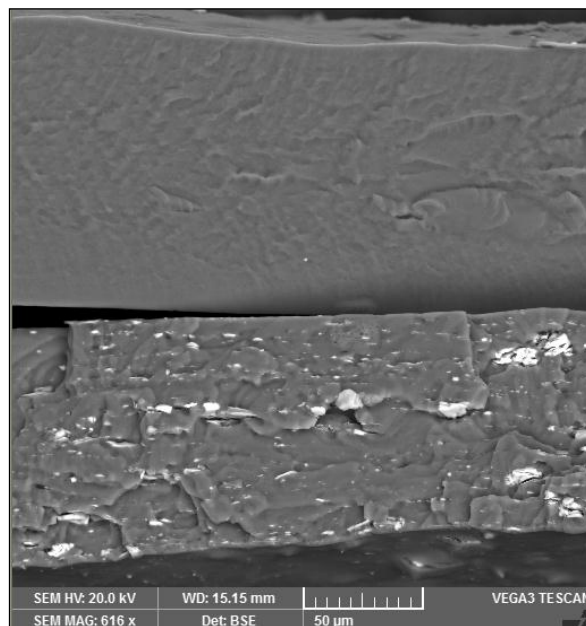
### 7.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie

U vybraných vzorků byly pořízeny snímky lomové plochy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Vzorky byly přetrženy tahem, za pokojové teploty. Jelikož se jedná o hodnocení materiálů, které nevykazují téměř žádnou plastickou složku deformace, předpokládá se, že při přetržení nedojde k přeskupení částic plniva. Je tedy sledována především distribuce částic plniva ve škrobové matrici. Hodnoceny byly vzorky s označením 5CNa-66,5BS-28,5G, 5L-66,5BS-28,5G, 5K-66,5BS-28,5G a 70BS-30G.

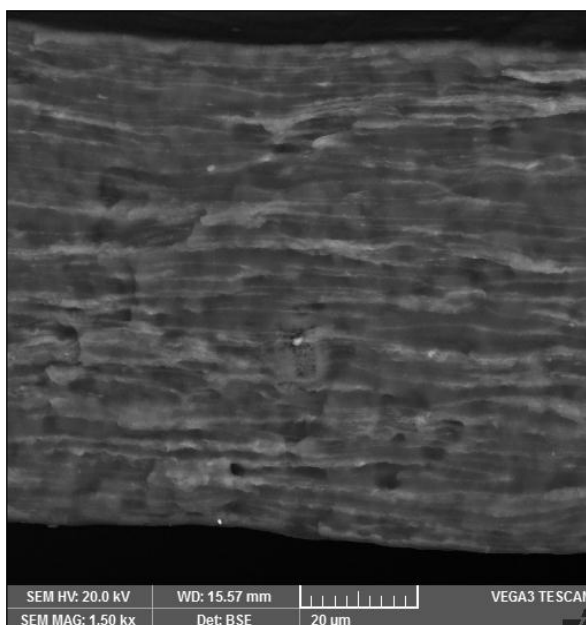
Na obrázku 60 je zobrazen přehledový snímek lomové plochy matrice pomocí sekundárních elektronů, pro zobrazení topografie povrchu. Jsou zde patrné čáry vystihující šíření trhliny. Na obrázku 61 je pro názorné srovnání zachycena jak lomová plocha matrice (nahore), tak i kompozitního materiálu 5K-66,5BS-28,5G (dole) pomocí zpětně odražených elektronů. V tomto režimu zobrazení jsou atomy těžších prvků zobrazeny světleji, než atomy prvků lehčích. Jsou zde tedy patrné náhodně distribuované částice kaolinu.



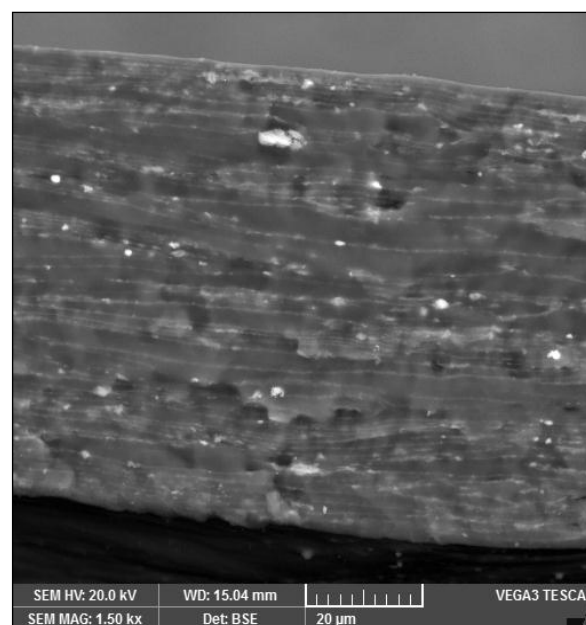
Obrázek 60 SEM - matrice



Obrázek 61 SEM - 5K-66,5BS-28,5G



Obrázek 62 SEM - 5CNa-66,5BS-28,5G

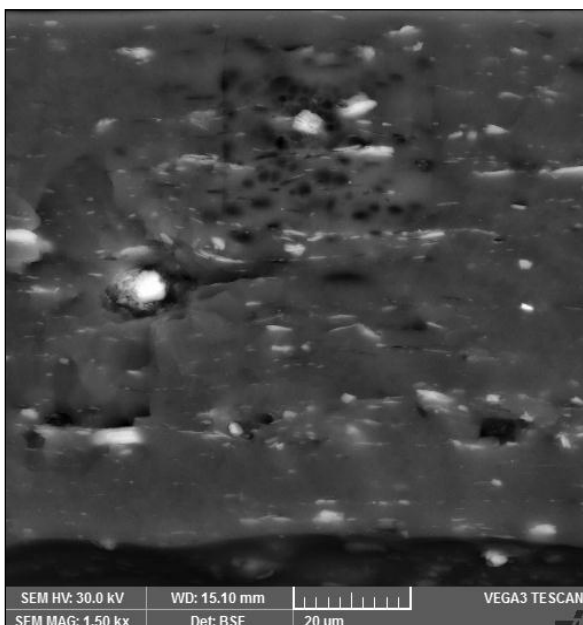


56 Obrázek 63 SEM - 5L-66,5BS-28,5G

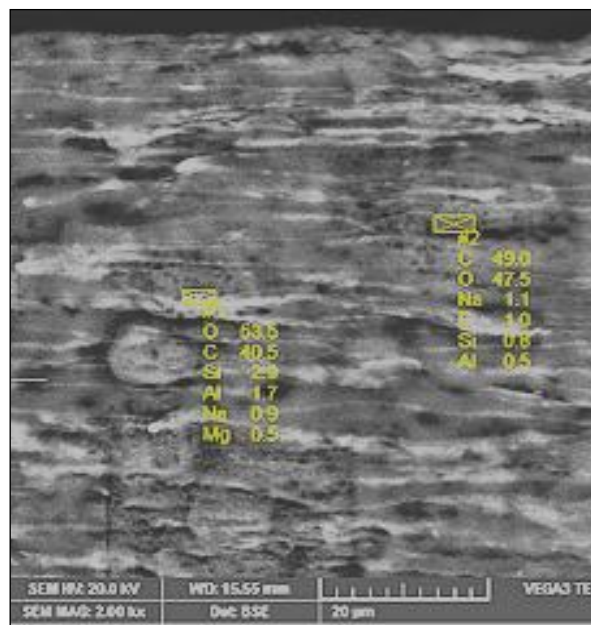


Na obrázku 62 je zachycen snímek lomové plochy vzorku 5CNa-66,5BS-28,5G. Jedná se o snímek vytvořený pomocí zpětně odražených elektronů. Jsou zde tak patrná světlá místa, která odpovídají rozložení částic montmorillonitu, které tvoří určité shluky a jsou řádkovitě uspořádány v určitém směru rovnoběžně, s povrchem folie. Tento jev je nejspíše způsoben vysycháním folie, kdy dochází k značné redukci průřezu díky odpařování vody.

Obrázek 63 zachycuje lomovou plochu vzorku 5L-66,5BS-28,5G. Na tomto snímku, pořízeném pomocí zpětně odražených elektronů, je opět zřetelná řádkovitá distribuce plniva ve formě shluků části montmorillonitu. Objevují se zde poměrně velké aglomeráty částic plniva, na rozdíl od předchozího vzorku (5CNa-66,5BS-28,5G).



Obrázek 64 SEM – 5K-66,5BS-28,5G



Obrázek 65 EDX – 5CNa-66,5BS-28,5G

Na obrázku 64 je zachycena struktura lomové plochy vzorku 5K-66,5BS-28,5G. Snímek je opět pořízen pomocí zpětně odražených elektronů, pro zvýraznění odlišení chemického složení. Z obrázku je zřejmé, že se zde objevují poměrně velké shluky částic, které jsou náhodně rozmístěny. Jednotlivé aglomeráty mají různé velikosti velkého rozmezí.

Na obrázku 65 je uveden výsledek EDX analýzy vzorku 5CNa-66,5BS-28,5G, ve kterém je nejméně rozlišitelné pozadí (matrice) od částic plniva viz obrázek 63. Analýza je aplikována na dvě místa. Na tmavé místo, kde předpokladem je, že je tvořeno škrobovou maticí, a na světlé místo, kde je předpokladem, že je tvořeno částicemi plniva. Z Výsledků analýzy uvedených na obrázku je zřejmé že, uvedené předpoklady jsou správné, neboť světlé místo, o kterém předpokládáme při pozorování pomocí zpětně odražených elektronů, že je tvořeno atomy těžších prvků, obsahuje zvýšený obsah křemíku a hliníku, oproti místu tmavému. To jsou právě prvky, které se vyskytují ve struktuře jílového minerálu montmorillonitu.

Z výše uvedených poznatků plyne, že v případě použití plniva s majoritní složkou jílového minerálu montmorillonitu se jedná o soustavu převážně jemných rozptýlených částic (aglomerátů) plniva v matici, orientovaných ve vrstvách rovnoběžných s povrchem fólie. V případě, kdy jako plnivo byl použit kaolin, jsou v matici přítomny poměrně velké shluky částic (aglomeráty), které jsou nahodile rozmístěny.

#### 7.4.4 Biodegradabilita

U vybraných vzorků s plastickými plnivými byly provedeny zkoušky biodegradace. Testem biodegradace byla testována také samotná matrice, tedy vzorek s označením 70BS–30G. Vybranými vzorky s plastickým plnivem jsou vzorky s označením 5CNa–66,5BS–28,5G, 5L–66,5BS–28,5G a 5K–66,5BS–28,5G.

Zkoušky biodegradace byly provedeny na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně (fakulta technologická – ústav inženýrství ochrany životního prostředí). Jedná se o test úplné aeróbní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru (ČSN EN ISO 9408).

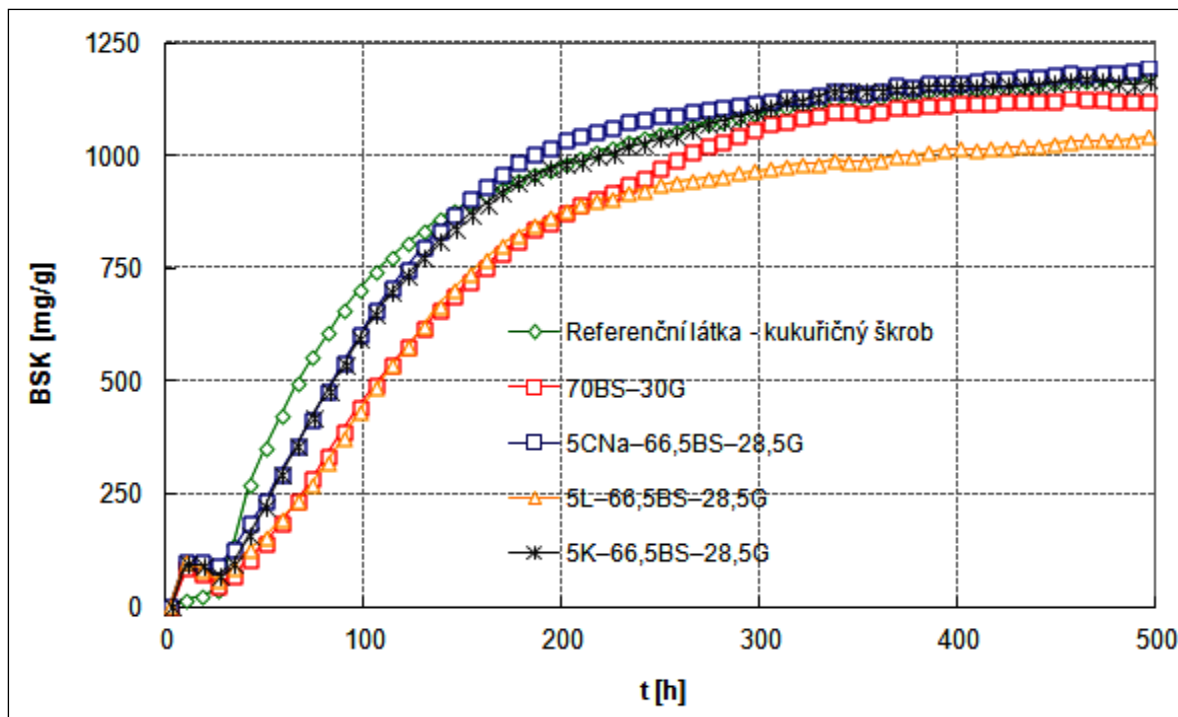
Úplný aeróbní biologický rozklad znamená rozklad chemické sloučeniny nebo organické látky mikroorganismy za přítomnosti kyslíku na oxid uhličitý, vodu, minerální soli dalších přítomných prvků (mineralizace) a novou biomasu. Pojem *primární biologický rozklad* vyjadřuje změny ve struktuře chemické sloučeniny činností mikroorganismů, které vedou ke ztrátě specifických vlastností (např. užitných). Biologická rozložitelnost organické látky aeróbními mikroorganismy byla stanovena ve zkušebním zařízení zvaném respirometr. Zkoušená směs obsahuje anorganické médium (minerální látky podporující životní pochody mikroorganismů) a organickou látku jako jediný zdroj energie a uhlíku. Dále pak směsné iokulum získané z čistírny odpadních vod. Směs se míchá v uzavřené skleněné zkušební nádobě - bioreaktoru. V tomto případě je spotřeba kyslíku stanovena pomocí mikrorespirometru MicroOxymax, kde dochází k měření koncentrace kyslíku v plynné fázi pomocí senzoru pracujícího na principu paramagnetické rezonance. Vznikající oxid uhličitý se absorbuje vhodnou látkou v respirometrické baňce. Rozklad se sleduje po dobu 28 dnů.

Biologická rozložitelnost testovaného materiálu byla hodnocena na základě biologické spotřeby kyslíku (BSK) [modifikovaná ČSN EN ISO 9408] mikroorganismy, kteří se podílejí na jejich rozkladu. Zkoušený materiál byl jediným zdrojem organického uhlíku.

Podmínky zkoušky byly následující: sušina aktivovaného kalu  $500\text{mg.l}^{-1}$  a koncentrace zkoušené látky cca  $200\text{mg.l}^{-1}$ . Veškerá měření byla prováděna 3x vedle sebe, analýza plynné fáze byla prováděna v 8hodinových časových intervalech. V průběhu testů byla udržována teplota  $25\pm 1^\circ\text{C}$  a hodnota pH 7.

Výsledky biologického rozkladu testovaných materiálů jsou tedy vyjádřeny jako biologická spotřeba kyslíku (BSK) v mg připadající na rozklad 1g testované látky v závislosti na čase. Jedná se o spotřebu kyslíku, která je nezbytná pro tvorbu  $\text{CO}_2$  z organicky vázaného uhlíku v testované látce. Jako konec přeměny, a tedy i biologické spotřeby kyslíku, je považován moment tzv. plató, kdy křivka nabývá nasycení. Tento moment je znamením, že byl vyčerpán uhlíkatý substrát (testovaná látka). Mikroorganismy pak dále spotřebovávají kyslík, ale pouze na tzv. endogenní respiraci (dýchání). Tato skutečnost je kompenzována slepým pokusem, tedy bez přítomnosti testované látky, kdy se sleduje, kolik kyslíku spotřebují při své samostatné existenci.

Na obrázku 66 je uveden graf závislosti BSK na čase. Zelenou barvou je vyznačen průběh biologického rozkladu referenční látky – kukuřičného škrobu, který se běžně používá pro hodnocení stupně biologického rozkladu, neboť tento průběh odpovídá biologicky dobře rozložitelné látce. Z obrázku je zřejmé, že všechny uvedené, testované látky mají podobný průběh spotřeby kyslíku, jako látka referenční, a lze tak konstatovat že jsou biologicky dobře rozložitelné. Křivka nabývá nasycení již cca po 450hod. (doba rozkladu cca 19 dní).



Obrázek 66 Průběh biologického rozkladu

## 8. Příprava kompozitu škrob – neplastické plnivo

Postup přípravy těchto kompozitních materiálů je téměř totožný s přípravou kompozitních materiálů s plastickým plnivem. Jediným rozdílem je, že nemusí a ani nemůže docházet k exfoliaci struktury plniva, neboť struktura neplastických plniv není vrstevnatá jako v případě jílových minerálů. Opět se tak jedná o přípravu kompozitu v roztoku polymeru, tentokrát bez exfoliace struktury plniva. Tato metoda již byla popsána v kapitole 4.1.1.

### 8.1 Použité materiály

Ke zhotovení těchto kompozitních materiálů byl použit stejný přírodní škrob a glycerol jako při tvorbě kompozitních materiálů s plastickým plnivem. Jejich charakteristika je uvedena v kapitole 7.1. Dále je uveden popis a charakteristika použitých neplastických plniv:

- **Křemelina**

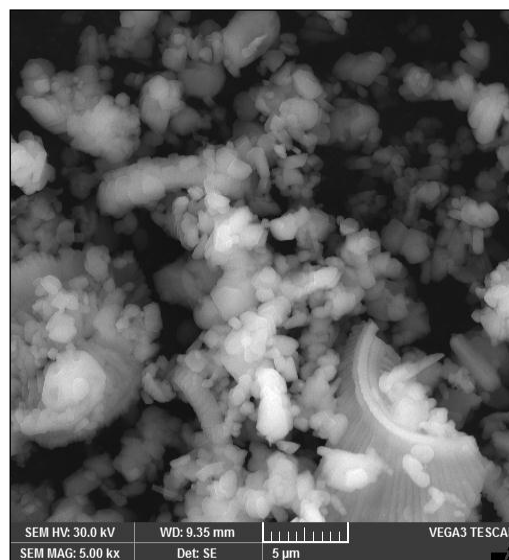
Jak již bylo popsáno, jedná se o horninu tvořenou schránkami odumřelých těl rozsivek (jednobuněčných řas). V tomto případě byla použita křemelina z ložiska Borovany u Českých Budějovic. Obsah  $\text{SiO}_2$  v tomto druhu křemeliny je cca 89,5%hmot. Dále obsahuje cca 3,9%hmot.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1%hmot.  $\text{CaO}$  a malá množství dalších sloučenin. Ztráta žíháním tohoto druhu křemeliny dosahuje cca 4%hmot. Obsahuje celistvé částice schránek rozsivek o průměrné velikosti 0,04mm ale také velký podíl drobné drti (až částice o průměrné velikosti 0,002mm). Pro její doplňující identifikaci byl pořízen snímek pomocí skenovacího elektronového mikroskopu viz. obrázek 67. Na tomto obrázku jsou patrné úlomky schránek rozsivek o různé velikosti a tvaru. Tvar těchto úlomků je nepravidelný a poměrně ostrohranný.

- **Křída**

Jedná se o blíže nspecifikovanou křídu z NDR. Křída je dostupná ve formě bílého jemného prášku. Pro její částečnou identifikaci byl pořízen snímek pomocí skenovacího elektronového mikroskopu – viz obrázek 68. Na tomto obrázku jsou patrné drobné částice různého tvaru i velikostí. Částice jsou poměrně ostrohranné. Je zřejmé, že křída je tvořena převážně úlomky schránek kokolitek a dírkonošců.



Obrázek 67 SEM - křemelina



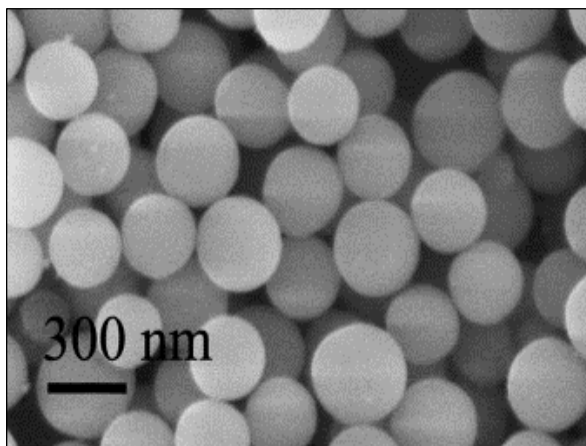
Obrázek 68 SEM - křída

- **Silika**

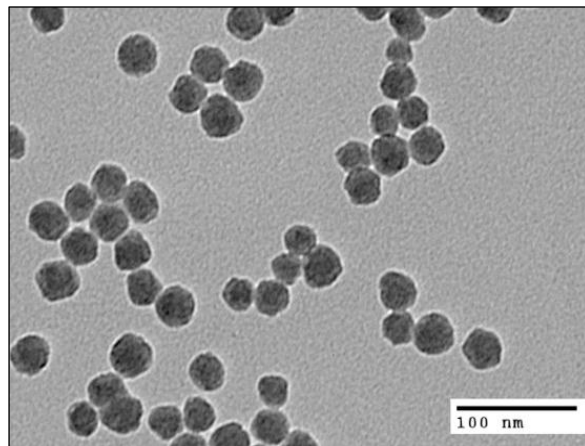
Všechny druhy tohoto použitého plniva (siliky) byly dodány od společnosti Sigma-Aldrich. Jak již bylo popsáno v kapitole 3.3, jedná se o velmi jemné částice amorfni formy oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ).

**A) Silika – prášek**

Tento materiál byl dodán ve formě sypkého prášku. Tento prášek je tvořen amorfni částicemi oxidu křemičitého o průměrné velikosti částic 0,2 - 0,3 $\mu\text{m}$ . Specifický povrch částic dosahuje hodnot  $200 \pm 25\text{m}^2/\text{g}$ . Povrch částic je hydrofilní, a umožňuje spojení pomocí vodíkových můstků s vhodnými molekulami. Těmi jsou například voda, glycerol, minerální olej apod. S těmito kapalinami snadno tvoří suspenzi, kde výsledkem je jejich zahuštění do podoby gelu (podle obsahu siliky). Tvar částic tohoto produktu, je zpravidla kulový viz obrázek 69.



Obrázek 69 SEM – silika powder [63]



Obrázek 70 TEM – Ludox TM-50 [64]

**B) Silika - Ludox® AM colloidal silica**

Jedná se o 30% (% hmot.) suspenzi částic siliky ve vodě. Jedná se o koloidní soustavu, tedy soustavu obsahující částice o velikosti 1-1000nm rozptýlené ve vodě. V tomto konkrétním případě je průměrná velikost částic 12nm. Specifický povrch částic je  $198-258\text{m}^2/\text{g}$ . Tato suspenze je stabilizována díky přítomnosti hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ ), díky kterému má povrch částic záporný náboj. Jednotlivé částice se tak navzájem odpuzují a netvoří se shluky částic. Stabilizace je zajištěna přidáním oxidu sodného ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) do vodné suspenze. Ten s vodou reaguje za vzniku hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ ). Poměr hmotnostních složek  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  je 225/1. Částice tohoto produktu jsou kulovitého tvaru.

**C) Silika - Ludox® AS-30 colloidal silica**

Tento materiál je opět tvořen 30% (% hmot.) suspenzí částic siliky ve vodě. Jedná se o koloidní soustavu s blíže nespecifikovanou velikostí částic. Specifický povrch částic je  $198-258\text{m}^2/\text{g}$ . Stabilizace je v tomto případě zajištěna přidávkem amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) do vodné suspenze. Poměr hmotnostních složek  $\text{SiO}_2/\text{NH}_3$  je 108/1. Tvar částic tohoto produktu je kulovitý.

**D) Silika - Ludox® TM-50 colloidal silica**

Silika s názvem Ludox® TM-50 colloidal silica je tvořena 50% (% hmot.) suspenzí částic siliky ve vodě. Opět se jedná o koloidní soustavu obsahující částice o průměrné velikosti 22nm. Specifický povrch částic dosahuje hodnot  $110-150\text{m}^2/\text{g}$ . Stabilizace je opět

zajištěna přidáním oxidu sodného ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) do vodné suspenze. Poměr hmotnostních složek  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  je 225/1. Tvar částic tohoto produktu je opět kulovitý viz obrázek 70.

Označení jednotlivých komponent je uvedeno v tabulce číslo 6. Připraveny byly opět vždy varianty vzorků s různým obsahem každého neplastického plniva a to 2,5 a 5% hmot. plniva. Označení vzorků je systematicky stejné jako v případě vzorků s plastickým plnivem. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek je, jak již bylo zmíněno, stejné jako v případě použití plastických plniv (viz. tabulka 2 v kapitole 7.1).

Název produktu	Typ složky	Označení
<b>Bramborový škrob</b>	pojivo	BS
<b>Glycerol</b>	plastifikátor	G
<b>Křemelina</b>	plnivo	KŘE
<b>Křída</b>	plnivo	KŘÍ
<b>Silika prášek</b>	plnivo	SP
<b>Ludox® AM</b>	plnivo	LAM
<b>Ludox® AS-30</b>	plnivo	LAS
<b>Ludox® TM-50</b>	plnivo	LTM

Tabulka 6 Označení komponent

## 8.2 Pístroje a pomůcky

Pro tvorbu a hodnocení kompozitních materiálů s neplastickým plnivem byly využity stejné pomůcky jako pro přípravu kompozitů s plnivem plastickým.

## 8.3 Postup přípravy

Postup přípravy kompozitních materiálů s neplastickým plnivem je téměř identický jako příprava kompozitu s plnivem plastickým. Jedinou odlišností je, že samotné přípravě nemusela předcházet příprava delaminované suspenze s částicemi plniva. Použitá neplastická plniva se totiž nevyznačují vrstevnatou strukturou, jako je tomu v případě plastických jílových minerálů. Fáze přípravy suspenze s delaminovaným plnivem tedy odpadá. Příslušné množství plniva (ve formě prášku nebo suspenze) se tak přidává přímo do směsi s plastifikátorem a škrobem, kdy následuje plastifikace škrobové matrice. Dále je postup identický jako v případě přípravy kompozitů s plastickými plnivy (viz. kapitola 7.3.1). Tenká fólie je vytvořena stejným postupem, který je uveden v kapitole 7.3.2. Výsledkem po vysušení, je opět tenká fólie proměnlivé tloušťky (cca 0,1mm).

## 8.4 Výsledky a diskuse

V následujících tabulkách číslo 7 a 8 je uveden přehled a označení vytvořených kompozitních materiálů s neplastickým plnivem. Je zde také uveden odkaz na obrázek, na kterém je zobrazena příslušná vytvořená fólie z kompozitního materiálu.

Označení	Složení [%hmot.]					Poměr BS/G	Obrázek
	BS	G	KŘE	KŘÍ	SP		
<b>2,5KŘE–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	2,5	-	-	7:3	Obrázek o10
<b>5KŘE–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	5	-	-	7:3	Obrázek o11
<b>2,5KŘÍ–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	2,5	-	7:3	Obrázek o12
<b>5KŘÍ–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	5	-	7:3	Obrázek o13
<b>2,5SP–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	-	2,5	7:3	Obrázek o14
<b>5SP–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	-	5	7:3	Obrázek o15

Tabulka 7 Označení vzorků-složení

Označení	Složení [%hmot.]					Poměr BS/G	Obrázek
	BS	G	LAM	LAS	LTM		
<b>2,5LAM–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	2,5	-	-	7:3	Obrázek o16
<b>5LAM–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	5	-	-	7:3	Obrázek o17
<b>2,5LAS–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	2,5	-	7:3	Obrázek o18
<b>5LAS–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	5	-	7:3	Obrázek o19
<b>2,5LTM–68,25BS–29,25G</b>	68,25	29,25	-	-	2,5	7:3	Obrázek o20
<b>5LTM–66,5BS–28,5G</b>	66,5	28,5	-	-	5	7:3	Obrázek o21

Tabulka 8 Označení vzorků-složení

#### 8.4.1 Mechanické vlastnosti

U všech výše uvedených vzorků byla provedena zkouška tahem v souladu s normou ČSN EN ISO 527-3, stejně jako v případě stanovení základních mechanických vlastností kompozitů s plastickým plnivem. Postup provedení zkoušky je stejný jako v předchozím případě a je popsán v kapitole 7.4.1. V tabulce číslo 9 jsou uvedeny výsledky tahových zkoušek (pevnost v tahu  $R_m$  a relativní prodloužení při přetržení  $\epsilon_t$ ) prováděných po 7 dnech ode dne výroby folie, i odkaz na obrázky kde jsou zobrazeny příslušné tahové diagramy. Výsledky měření po 30 dnech jsou uvedeny v tabulce číslo 10. Měření vzorků po 7 dnech probíhalo při teplotě  $22,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,6 \pm 0,3\%$ . Po 30 dnech probíhalo měření při teplotě  $23,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50,6 \pm 0,2\%$ . Z těchto naměřených klimatických hodnot je zřejmé, že naměřené hodnoty  $R_m$  a  $\epsilon_t$  jsou srovnatelné u vzorků s plastickými a neplastickými plnivy testovaných po 7 dnech. Stejně tak jsou vůči sobě srovnatelné naměřené hodnoty  $R_m$  a  $\epsilon_t$  vzorků s plastickými a neplastickými plnivy po 30





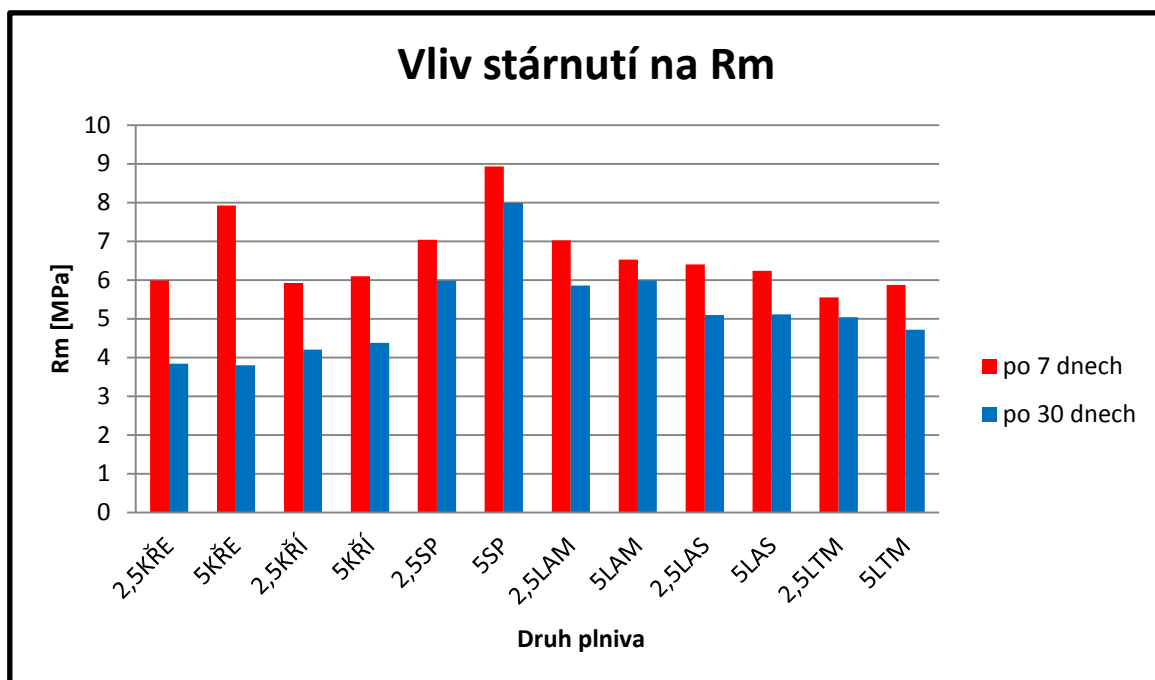
Vzorek	Měřeno po 7 dnech		Tahový diagram
	Rm [MPa]	$\epsilon_t$ [%]	
2,5KŘE-68,25BS-	5,99 ± 0,44	29,00 ± 3,03	Obrázek o31 vlevo
5KŘE-66,5BS-28,5G	7,92 ± 0,31	17,40 ± 3,38	Obrázek o32 vlevo
2,5KŘÍ-68,25BS-29,25G	5,92 ± 0,29	52,80 ± 5,04	Obrázek o33 vlevo
5KŘÍ-66,5BS-28,5G	6,10 ± 0,24	31,40 ± 9,24	Obrázek o34 vlevo
2,5SP-68,25BS-29,25G	7,04 ± 0,39	57,40 ± 9,67	Obrázek o35 vlevo
5SP-66,5BS-28,5G	8,93 ± 0,40	60,00 ± 8,88	Obrázek o36 vlevo
2,5LAM-68,25BS-	7,02 ± 0,23	67,00 ± 29,01	Obrázek o37 vlevo
5LAM-66,5BS-28,5G	6,53 ± 0,35	83,80 ± 10,13	Obrázek o38 vlevo
2,5LAS-68,25BS-29,25G	6,40 ± 0,46	55,80 ± 5,31	Obrázek o39 vlevo
5LAS-66,5BS-28,5G	6,24 ± 0,56	66,00 ± 7,04	Obrázek o40 vlevo
2,5LTM-68,25BS-	5,55 ± 0,16	60,80 ± 5,64	Obrázek o41 vlevo
5LTM-66,5BS-28,5G	5,87 ± 0,42	79,80 ± 5,31	Obrázek o42 vlevo

Tabulka 9 Výsledky zkoušky tahem po 7 dnech

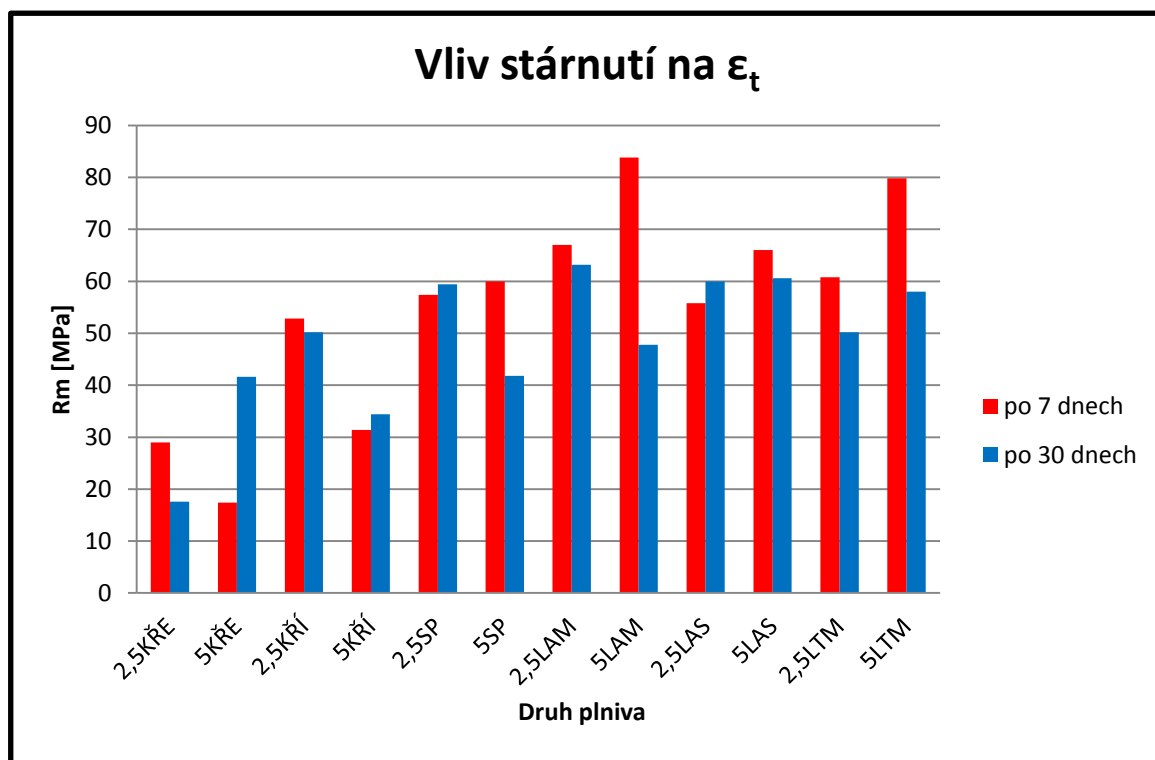
Vzorek	Měřeno po 7 dnech		Tahový diagram
	Rm [MPa]	$\epsilon_t$ [%]	
2,5KŘE-68,25BS-	3,84 ± 0,37	17,60 ± 2,80	Obrázek o31 vpravo
5KŘE-66,5BS-28,5G	3,80 ± 0,44	41,60 ± 9,35	Obrázek o32 vpravo
2,5KŘÍ-68,25BS-29,25G	4,20 ± 0,32	50,20 ± 9,50	Obrázek o33 vpravo
5KŘÍ-66,5BS-28,5G	4,38 ± 0,93	34,40 ± 13,54	Obrázek o34 vpravo
2,5SP-68,25BS-29,25G	5,98 ± 0,38	59,40 ± 8,80	Obrázek o35 vpravo
5SP-66,5BS-28,5G	7,99 ± 0,44	41,80 ± 9,99	Obrázek o36 vpravo
2,5LAM-68,25BS-	5,86 ± 0,32	63,20 ± 14,41	Obrázek o37 vpravo
5LAM-66,5BS-28,5G	5,99 ± 0,40	47,80 ± 12,54	Obrázek o38 vpravo
2,5LAS-68,25BS-29,25G	5,10 ± 0,56	60,00 ± 10,95	Obrázek o39 vpravo
5LAS-66,5BS-28,5G	5,11 ± 0,78	60,60 ± 9,41	Obrázek o40 vpravo
2,5LTM-68,25BS-	5,04 ± 0,99	50,20 ± 7,02	Obrázek o41 vpravo
5LTM-66,5BS-28,5G	4,72 ± 0,72	58,00 ± 12,38	Obrázek o42 vpravo

Tabulka 10 Výsledky zkoušky tahem po 30 dnech

V následujících grafech (obrázek 71 a obrázek 72) je uvedeno srovnání hodnot pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení vzorků před stárnutím a po stárnutí. Pro názornost je označení vzorků uvedeno zkráceně (pouze obsah [%hmot.] a druh plniva).



Obrázek 71 Vliv stárnutí na mez pevnosti v tahu



Obrázek 72 Vliv stárnutí na poměrné prodloužení při přetržení

Z výše uvedených naměřených hodnot se jako nejvhodnější neplastické plnivo, z hlediska pevnostních vlastností, jeví vzorek 5SP-66,5BS-28,5G, s naměřenými hodnotami po 7 dnech  $R_m 8,93 \pm 0,40\text{MPa}$ , a  $\varepsilon_t 60,00 \pm 8,88\%$ . U tohoto vzorku je zaznamenán určitý nárůst hodnoty pevnosti v tahu při zachování hodnoty poměrného prodloužení při přetržení vůči hodnotám matrice (matrice -  $R_m 7,68 \pm 0,39\text{MPa}$  a  $\varepsilon_t 59,40 \pm 4,72\%$ ). Jako plnivo v tomto kompozitním materiálu byla použita mikro silika ve formě prášku.

Poměrně vysoké hodnoty pevnosti, naměřené po 7 dnech, dosahuje i materiál s obsahem 5% hmot. plniva křemelina. Materiál 5KŘE-66,5BS-28,5G dosahuje hodnoty  $R_m 7,92 \pm 0,31\text{MPa}$  a hodnoty  $\varepsilon_t 17,40 \pm 3,38\%$ . Vůči matrici tak dochází k mírnému nárůstu  $R_m$  ale také k poklesu hodnoty  $\varepsilon_t$  na třetinu hodnoty matrice. U všech dalších kompozitních materiálů s neplastickým plnivem dochází, po 7 dnech, k poklesu hodnoty  $R_m$  vůči hodnotě matrice. Hodnoty  $\varepsilon_t$  ostatních kompozitních materiálů jsou vůči hodnotám matrice buďto větší nebo menší podle druhu neplastického plniva.

Naopak nejmenší hodnoty pevnosti po 7 dnech bylo dosaženo u materiálu 2,5LTM-68,25BS-29,25G, a to  $R_m 5,55 \pm 0,16\text{MPa}$  a hodnoty  $\varepsilon_t 60,80 \pm 5,64\%$ . Došlo tedy k poklesu hodnoty pevnosti v tahu oproti hodnotě matrice, při zachování hodnoty  $\varepsilon_t$ .

U všech kompozitních materiálů s neplastickým plnivem, mimo kompozity s obsahem plniva Ludox® AS-30 a Ludox® AM, bylo dosaženo vyšších hodnot pevnosti při koncentraci plniva 5% hmot. než při koncentraci 2,5% hmot. (měřeno po 7 dnech). U materiálů s obsahem plniva Ludox® AS-30 a Ludox® AM jsou hodnoty pevnosti při obou koncentracích srovnatelné.

Z výše uvedeného vyplývá, že jako nejvhodnější plnivo, vzhledem k pevnostním hodnotám (měřeno po 7 dnech), se jeví použití mikro siliky ve formě prášku. Nárůst pevnosti oproti matrici však nedosahuje takových hodnot, jako v případě použití plastického plniva s obsahem jílového minerálu montmorillonitu.

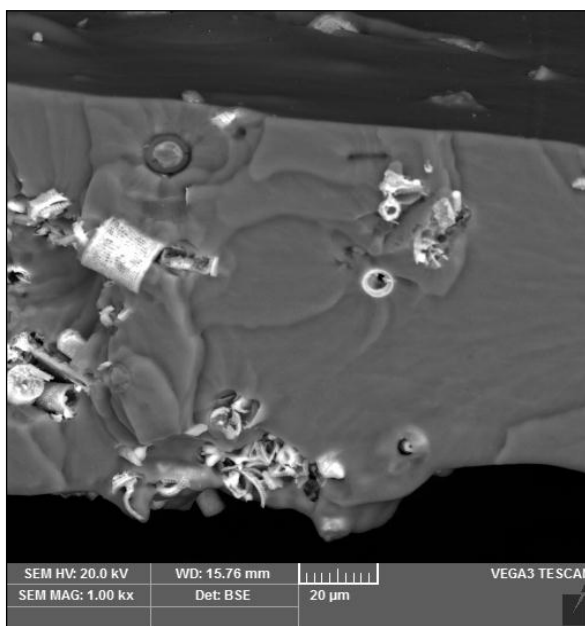
Vliv stárnutí, dle výše uvedených grafů, není opět v souladu s teoretickým předpokladem. Tento fakt je opět způsoben nedodržením stejných klimatických podmínek měření vzorků po 7 a 30 dnech, které byly výrazně odlišné. Měření po 7 dnech probíhalo při teplotě  $22,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,6 \pm 0,3\%$ . Po 30 dnech probíhalo měření při teplotě  $23,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50,6 \pm 0,2\%$ . Je tedy zřejmé, že vliv změny teploty je zanedbatelný, ale vliv změny hodnoty relativní vlhkosti (její nárůst) je výrazný, a má velký vliv na výsledné naměřené hodnoty  $R_m$  a  $\varepsilon_t$ . U všech kompozitů s neplastickým plnivem dochází s rostoucím časem k poklesu hodnoty  $R_m$ . Hodnota  $\varepsilon_t$  je po 30 dnech buďto menší nebo větší, v závislosti na druhu použitého plniva. Hodnoty mechanických vlastností, naměřených po 7 a 30 dnech tak nejsou objektivně porovnatelné, neboť nebyly dodrženy stejné klimatické podmínky měření. Nelze tak předpokládat že se vliv stárnutí projeví tak, jak je uvedeno v teoretické části v kapitole 5.1. Rychlost absorpce vzdušné vlhkosti a její vliv na mechanické vlastnosti je popsán v kapitole 7.4.1.

#### 8.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie

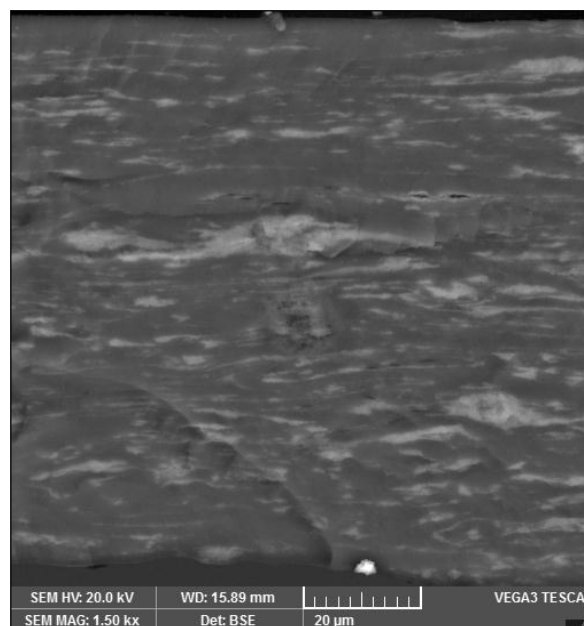
U vybraných vzorků s neplastickým plnivem byly taktéž pořízeny snímky lomové plochy pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Vzorky byly, stejně jako v předchozím případě, přetrženy tahem za pokojové teploty. Sledována je opět především distribuce částic plniva. Vybrány byly vzorky 5KŘE–66,5BS–28,5G, 5SP–66,5BS–28,5G, 2,5LAM–68,25BS–29,25G.

Na obrázku 73 je zobrazena lomová plocha vzorku 5KŘE–66,5BS–28,5G, s obsahem 5% hmot. křemelina. Jsou zde patrné úlomky, ale i celistvé částice schránek rozsivek. Snímek je pořízen pomocí zpětně odražených elektronů, pro zobrazení kontrastu mezi plnivem a maticí s odlišným chemickým složením. Částice jsou zcela nahodile rozmístěné ve škrobové matici.

Lomová plocha vzorku 5SP–66,5BS–28,5G je zobrazeno na obrázku 74. Opět se jedná o snímek pořízený pomocí zpětně odražených elektronů. Světlá místa jsou tvořena shluky částic. Je zřejmé, že jsou uspořádány řádkovitě, a tvoří tak jakési roviny rovnoběžné s povrchem fólie. Pro potvrzení správné interpretace byla provedena EDX analýza tohoto vzorku z oblasti světlého a tmavého místa viz obrázek 75. Podle této analýzy světlé místo obsahuje velké množství křemíku, což potvrzuje předpoklad, že je tvořeno z velké části shluky částic plniva, poněvadž plnivem je zde mikro silika ( $\text{SiO}_2$ ).

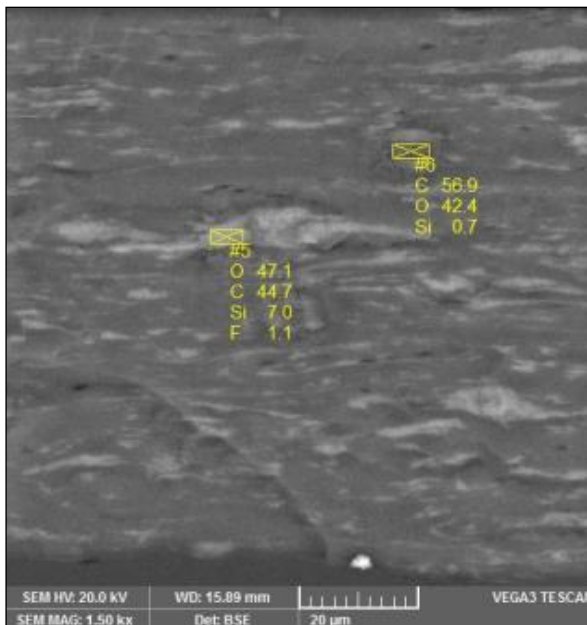


Obrázek 73 SEM – 5KŘE–66,5BS–28,5G

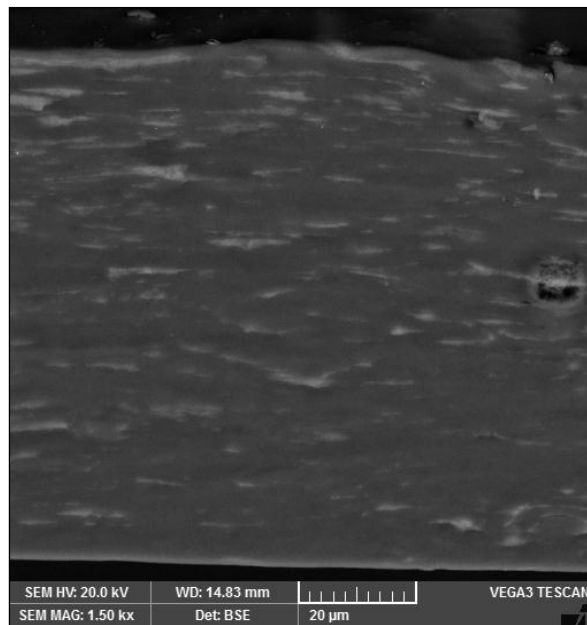


Obrázek 74 SEM – 5SP–66,5BS–28,5G

Na obrázku 76 je snímek lomové plochy vzorku 2,5LAM–68,25BS–29,25G, pořízený pomocí zpětně odražených elektronů. V tomto případě bylo jako plnivo použito nano částic siliky ve vodní suspenzi. Opět jsou zde patrné určité shluky částic, uspořádané řádkovitě, tedy v rovinách rovnoběžných s povrchem fólie. Světlá místa jsou tvořena právě těmito shluky částic.



Obrázek 75 EDX – 5SP-66,5BS-28,5G



Obrázek 76 SEM – 2,5LAM-68,25BS-29,25G

Z uvedených poznatků vyplývá, že plnivo silika (mikro silika, nano silika) je ve škrobové matici rozmístěno v rovinách rovnoběžných s povrchem folie. V případě použití plniva křemeliny, jsou částice plniva poměrně velké, a samotné částice nebo jejich shluky jsou nahodile rozmístěné.

### **8.4.3 Biodegradabilita**

U vzorků s neplastickými plnivy nebyly provedeny zkoušky biodegradace. U těchto vzorků se vzhledem k použitým surovinám předpokládá velmi podobný průběh biodegradace jako v případě kompozitů s plastickými plnivy. Zkoušky u těchto vzorků nebyly provedeny z důvodu jejich výrazně nižších hodnot pevnosti v tahu, než v případě vzorků s plastickými plnivy.

Samotná škrobová matrice (škrob a glycerol) je pro člověka nezávadná, což potvrzuje fakt, že obě její složky jsou často přidávány do potravin. Jediným problémem, který by mohl negativně ovlivnit zdraví člověka, je výskyt zbytků částic plniva (především siliky) ve formě nano částic, které by mohly určitým způsobem dráždit plíce.

## 9. Závěr

### 9.1 Kompozitní materiál škrob – plastické plnivo

Cílem experimentu bylo vytvořit kompozitní materiál na bázi škrobové matrice s obsahem plastického plniva. Metodou v roztoku byly připraveny kompozitní materiály s obsahem produktu Lutila (hlavní složka MMT), Sabenil (hlavní složka MMT aktivovaný sodou), Cloisite® Na<sup>+</sup> (MMT aktivovaný sodou) a Kaolin (hlavní složka kaolinit). Všechny kompozitní materiály byly připraveny ve dvou různých variantách obsahu plniva a to 2,5 a 5% hmot.

Vytvořené materiály, ve formě tenkých fólií, byly podrobeny hodnocení jejich mechanických vlastností, hodnocení pomocí SEM, pomocí XRD analýzy a hodnocení jejich schopnosti biodegradace.

- **Mechanické vlastnosti**

Z hlediska mechanických vlastností se jako nejvhodnější jeví vzorek s příměsí plniva Lutila o obsahu 5% hmot. U tohoto vzorku byla po 7 dnech naměřena největší pevnost v tahu a to  $15,38 \pm 0,31$  MPa s hodnotou poměrného prodloužení při přetržení  $31,40 \pm 6,80\%$ . Nárůst hodnoty pevnosti v tahu oproti matrici ( $R_m$   $7,68 \pm 0,39$  MPa a  $\epsilon_t$   $59,40 \pm 4,72\%$ ), je v tomto případě dvojnásobný. Oproti matrici došlo ale také ke snížení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení téměř o polovinu. Poměrně vysoké hodnoty pevnosti, naměřené po 7 dnech, dosahují i materiály s obsahem plniva Cloisite® Na<sup>+</sup> tedy jílového minerálu montmorillonitu aktivovaného sodou. Materiál s obsahem tohoto plniva 2,5% hmot. hodnoty  $R_m$   $14,57 \pm 1,00$  MPa a hodnoty  $\epsilon_t$   $19,40 \pm 3,83\%$  a materiál s obsahem tohoto plniva 5% hmot. hodnoty  $R_m$   $13,63 \pm 0,29$  MPa a hodnoty  $\epsilon_t$   $16,40 \pm 2,33\%$ . Naopak nejmenší hodnoty pevnosti, po 7 dnech, bylo dosaženo u materiálu s obsahem kaolinu 2,5% hmot., a to  $R_m$   $6,42 \pm 0,19$  MPa a hodnoty  $\epsilon_t$   $36,60 \pm 12,85\%$ . Hodnota pevnosti byla tedy menší, než v případě matrice.

U všech kompozitních materiálů s plastickým plnivem, mimo kompozity s obsahem plniva Cloisite® Na<sup>+</sup>, bylo dosaženo vyšších hodnot pevnosti při koncentraci plniva 5% hmot. než při koncentraci 2,5% hmot.

Z výše uvedených naměřených hodnot plyne, že jako nejvhodnější plnivo, vzhledem k pevnostním vlastnostem, se jeví jílový minerál montmorillonit ať už v aktivované, či přírodní podobě. V případě použití plniva Cloisite® Na<sup>+</sup> je dokonce dostačující použití koncentrace plniva 2,5% hmot., neboť při zvýšení jeho koncentrace na 5% hmot. dochází ke snížení hodnoty pevnosti v tahu.

Výše uvedené naměřené hodnoty (po 7 dnech) byly naměřeny při teplotě  $22,8 \pm 0,6^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,2 \pm 0,2\%$ . Vzorky, které byly hodnoceny po 30 dnech, však byly hodnoceny při teplotě  $23,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $51,4 \pm 0,1\%$ . Je tedy zřejmé, že nelze očekávat potvrzení vlivu stárnutí na mechanické vlastnosti tak, jak je uvedeno v teoretické části této práce. Tím, že nebylo možno vzorky hodnotit v uzavřené komoře, nebo v laboratoři s řízenými klimatickými podmínkami, byly vystárnuté vzorky hodnoceny při více než dvojnásobně vyšší hodnotě relativní vlhkosti. Došlo tak k poklesu jejich pevnosti v tahu (vůči vzorkům měřeným po 7 dnech), a dle druhu plniva, ke snížení nebo zvýšení hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Podle údajů uvedených v kapitole 7.4.1 je zřejmé, že absorpce vzdušné vlhkosti je v případě tenkých fólií, z těchto kompozitních materiálů, velmi rychlá (cca 8min.). Je tedy důležité si uvědomit, že dalším krokem k zajištění možnosti

využitelnosti těchto materiálů je jejich hydrofobizace, která zajistí určitou odolnost proti degradačnímu působení vody.

- **XRD analýza**

XRD analýza potvrdila, v případě jílového minerálu montmorillonitu v různých formách, přítomnost interkalátů v mezivrstevných prostorech jeho struktury ve všech případech. Na základě této analýzy lze konstatovat, že s největší pravděpodobností došlo k částečné exfoliaci částic montmorillonitu a k částečné interkalaci molekul škrobu a glycerolu do mezivrstevných prostor. To je nejspíše hlavním důvodem výborných hodnot pevnosti v tahu materiálů, s obsahem jílového minerálu montmorillonitu.

XRD analýza taktéž potvrdila, že škrobová matrice (škrob + glycerol) je z velké části amorfní. Struktura škrobových zrn tak byla úspěšně rozrušena, za vzniku, z velké části, amorfní polymerní termoplastické matrice.

U vzorku s obsahem jílového minerálu kaolinitu, dle XRD analýzy, nedošlo k interkalaci žádných interkalátů do struktury kaolinitu. Tím se částečně objasňují poměrně malé hodnoty pevnosti u vzorků, kde plnivem je hornina kaolin.

- **Skenovací elektronová mikroskopie**

Z rozboru snímků lomových ploch vzorků plyne, že v případě použití plniva s hlavní složkou jílového minerálu montmorillonitu (aktivovaného, neaktivovaného), se jedná o soustavu převážně jemných rozptýlených částic (aglomerátů) plniva v matici, orientovaných ve vrstvách rovnoběžných s povrchem fólie. V případě, kdy jako plnivo byl použit kaolin, jsou v matici přítomny poměrně velké shluky částic (aglomeráty), které jsou nahodile rozmístěné.

Z hodnocených vzorků, byl největší podíl jemných částic zaznamenán u vzorku s obsahem 5% hmot. jílového minerálu montmorillonitu v podobě CNa. U vzorků, s obsahem plniva Lutila nebo kaolin, se na snímcích vyskytuje určitý podíl shluků částic (aglomerátů), které tvoří poměrně velké částice.

- **Biodegradabilita**

Vybrané vzorky s plastickým plnivem byly podrobeny testu biodegradace. Jedná se o test úplné aeróbní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru. Výsledky byly porovnány s výsledkem testu referenční látky – kukuřičného škrobu, který se běžně považuje za referenční látku v takovýchto případech, neboť odpovídá dobře biologicky rozložitelné látce.

Výsledkem tedy je, že průběh biologického rozkladu testovaných materiálů, tedy 5CNa–68,25BS–29,25G, 5L–66,5BS–28,5G a 5K–66,5BS–28,5G, koresponduje s průběhem biologického rozkladu dobře biologicky rozložitelné referenční látky – kukuřičného škrobu. Lze tak konstatovat, že testované látky jsou dobře biologicky rozložitelné. Podobný průběh testování lze očekávat i u ostatních vzorků, a to vzhledem k použitým surovinám pro jejich přípravu.



## 9.2 Kompozitní materiál škrob – neplastické plnivo

Cílem experimentu bylo opět vytvořit kompozitní materiál na bázi škrobové matrice s obsahem tentokrát neplastického plniva. Metodou v roztoku byly připraveny kompozitní materiály s obsahem křemeliny, křídly a siliky (různé formy). Všechny kompozitní materiály byly připraveny opět ve dvou různých variantách obsahu plniva a to 2,5 a 5%hmot.

Vytvořené materiály, ve formě tenkých fólií, byly podrobeny hodnocení jejich mechanických vlastností, hodnocení pomocí SEM a pomocí XRD analýzy.

### • Mechanické vlastnosti

Z hlediska mechanických vlastností se jako nejvhodnější jeví vzorek s příměsí neplastického plniva mikro siliky ve formě prášku o obsahu 5%hmot. U tohoto vzorku byla po 7 dnech naměřena největší pevnost v tahu a to  $8,93 \pm 0,40\text{MPa}$  s hodnotou poměrného prodloužení při přetržení  $60,00 \pm 8,88\%$ . Nárůst hodnoty pevnosti v tahu oproti matici ( $R_m 7,68 \pm 0,39\text{MPa}$  a  $\epsilon_t 59,40 \pm 4,72\%$ ), není zdaleka takový jako v případě použití plastického plniva montmorillonitu. Byl tedy zaznamenán určitý nárůst hodnoty pevnosti v tahu oproti matici při zachování hodnoty poměrného prodloužení při přetržení.

Poměrně vysoké hodnoty pevnosti, naměřené po 7 dnech, dosahuje i materiál s obsahem 5%hmot. plniva křemelina. Dosahuje hodnoty  $R_m 7,92 \pm 0,31\text{MPa}$  a hodnoty  $\epsilon_t 17,40 \pm 3,38\%$ . Vůči matici tak dochází k mírnému nárůstu  $R_m$ , ale také k poklesu hodnoty  $\epsilon_t$  na třetinu hodnoty matrice. U všech dalších kompozitních kompozitů s neplastickým plnivem dochází, po 7 dnech, k poklesu hodnoty  $R_m$  vůči hodnotě matrice. Hodnoty  $\epsilon_t$  ostatních kompozitních materiálů jsou vůči hodnotám matrice buďto větší nebo menší podle druhu neplastického plniva.

Naopak nejmenší hodnoty pevnosti, po 7 dnech, bylo dosaženo u materiálu s příměsí plniva Ludox® TM-50 o obsahu 2,5%hmot., a to  $R_m 5,55 \pm 0,16\text{MPa}$  a hodnoty  $\epsilon_t 60,80 \pm 5,64\%$ . Hodnota pevnosti byla tedy menší, než v případě matrice.

Z výše uvedených naměřených hodnot plyne, že jako nejvhodnější plnivo, vzhledem k pevnostním vlastnostem, se jeví mikro silika nebo křemelina, vždy v koncentraci 5%hmot.

Výše uvedené naměřené hodnoty (po 7 dnech) byly naměřeny při teplotě  $22,4 \pm 0,7^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $21,6 \pm 0,3\%$ . Vzorky, které byly hodnoceny po 30 dnech, však byly hodnoceny při teplotě  $23,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti  $50,6 \pm 0,2\%$ . Opět je tedy zřejmé, že nelze očekávat potvrzení vlivu stárnutí na mechanické vlastnosti tak, jak je uvedeno v teoretické části této práce. U všech kompozitů s neplastickým plnivem dochází s rostoucím časem k poklesu hodnoty  $R_m$ . Hodnota  $\epsilon_t$  je po 30 dnech buďto menší nebo větší, v závislosti na druhu použitého plniva. Projev absorpce vlhkosti je zde tedy stejný, jako v případě kompozitů s plastickým plnivem.

### • Skenovací elektronová mikroskopie

Z rozboru snímků lomových ploch vzorků analyzovaných pomocí SEM plyne, že v případě použití plniva silika v různých formách, se jedná o soustavu převážně jemných rozptýlených částic (aglomerátů) plniva v matici, orientovaných v rovinách rovnoběžných s povrchem fólie. V případě, kdy jako plnivo byla použita křemelina, jsou v matici přítomny poměrně velké částice (úlomky ale i celistvé částice), které jsou nahodile rozmístěné.

### 9.3 Zhodnocení experimentu

Za úspěšný výsledek experimentu lze tedy považovat fakt, že byly vytvořeny kompozitní materiály, které jsou schopny přenést poměrně velké zatížení v tahu. Některé materiály, především materiály s obsahem plniva ve formě jílového minerálu montmorillonitu, lze považovat za nanokompozitní materiály. Díky přítomnosti vhodného plniva, hlavně jílového minerálu montmorillonitu, došlo ke zvýšení pevnosti v tahu oproti matici více než dvakrát. Tyto materiály jsou biodegradabilní, a podléhají tak velice snadno a rychle biologickému rozkladu.

Použití neplastických plniv (ta která byla k dispozici v této práci), se z hlediska pevnosti v tahu nejeví jako vhodné, neboť výsledné pevnosti v tahu jsou výrazně nižší než v případě použití plniv plastických (a většinou dokonce nižší než pevnost v tahu samotné matrice).

Jelikož se předpokládá využití těchto kompozitních materiálů především v oblasti obalové techniky, je nezbytné dále se zabývat způsobem a možnostmi hydrofobizace vytvořených fólií. Jak se totiž ukázalo, již přítomnost zvýšené hodnoty vzdušné vlhkosti, má za následek, již po velmi krátké době, výraznou ztrátu hodnoty pevnosti v tahu.

## Seznam použité literatury

- [1] GREGOR M., ČÍČEL B. Bentonit a jeho využití. Bratislava: Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1969.
- [2] WEISS Z., KUŽVART M. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2008.
- [3] Učebnice mineralogie. [online]. [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: [http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/system\\_min/s\\_4959.php](http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/system_min/s_4959.php)
- [4] SCHUBERT J. *Příprava biologicky odbouratelných nanokompozitů na bázi jílu a škrobu*. Plzeň, 2011. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní.
- [5] DLOUHÝ J. *Příprava nových nanokompozitních systémů typu jílo-polymer*. Plzeň, 2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní.
- [6] Encyklopedie: Smektit. [online]. [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/smektit>
- [7] Multimediální studijní texty z mineralogie: Fylosilikáty. [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_13\\_fylosil/kap\\_7\\_13\\_fylosil.htm#7.13.1.1](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.1).
- [8] Bentonit. [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/bentonit.htm>
- [9] KONTA J. *Keramické a sklářské suroviny*. Univerzita Karlova v Praze, 1983.
- [10] Encyklopedie: MMT. [online]. [cit. 2013-01-17]. Dostupné z: <http://leccos.com/index.php/clanky/MMT>
- [11] ČÍČEL B., NOVÁK I., HORVÁTH I. *Mineralógia a krysťalochémia ílov*. Bratislava: Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1981.
- [12] MEUNIER Alain. *Clays*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [13] Multimediální studijní texty z mineralogie: Systematická mineralogie. [online]. [cit. 2013-01-20]. Dostupné z: [http://mineralogie.sci.muni.cz/ucebnice\\_strukt.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/ucebnice_strukt.htm)
- [14] DUCHEK P. *MN\_Lekce 2\_Suroviny a analytika\_verze2012* – Přednáška. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni-KMM, 2010.
- [15] MILIČKOVÁ, R. *Nanoplňiva v PVC plastisolech pro automobilový průmysl*. Zlín, 2007. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

[16] Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty. [online]. 2009 [cit. 2013-01-29].  
Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_03\\_138-146.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_03_138-146.pdf)

[17] Antibakteriální a antiprotozoární účinek nanočástic interkalovaných ve fylosilikátech.  
[online]. [cit. 2013-02-02]. Dostupné z: [www.szu.cz/uploads/101021\\_Pazdiora.pdf](http://www.szu.cz/uploads/101021_Pazdiora.pdf)

[18] Jílové minerály. [online]. [cit. 2013-05-02]. Dostupné z:  
[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy)

[19] ČAPKOVÁ P. *Funkční nanostruktury* – Přednáška. Ostrava: Vysoká škola báňská-  
Technická univerzita Ostrava, 2011.

[20] KUŽVART M., a kolektiv. *Ložiska nerudných surovin ČSR*. Univerzita Karlova v  
Praze, 1983.

[21] KUŽVART M., WOLLER F. *Geologie ložisek nerudných surovin*. Univerzita Karlova  
v Praze, 1983.

[22] Encyklopedie: Diatoms. [online]. [cit. 2013-02-26]. Dostupné z:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Diatoms.png>

[23] Encyklopedie: Diatomit. [online]. [cit. 2013-02-26]. Dostupné z:  
<http://sk.wikipedia.org/wiki/Diatomit>

[24] Stoneway: Co je opál?. [online]. [cit. 2013-02-28]. Dostupné z:  
<http://www.stoneway.cz/rubriky/o-kamenech/co-je-opal>

[25] DUDEK A., MALKOVSKÝ M., SUK M. *Atlas hornin*. Praha: Nakladatelství  
Československé Akademie Věd v Praze, 1969.

[26] TUČEK K., TVRZ F. *Kapesní atlas nerostů a hornin*. Praha: Státní pedagogické  
nakladatelství Praha, 1982.

[27] PRICELOVÁ M., WALSH K. *Nový kapesní atlas horniny a minerály*. Praha:  
nakladatelství Slovart, s.r.o., 2006.

[28] BAUER J., TVRZ F. *Minerály*. Praha: Aventinum nakladatelství, s.r.o., 2002.

[29] Encyklopedie: Vápenec. [online]. [cit. 2013-03-05]. Dostupné z:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1penec>

[30] Encyklopedie: Křída (hornina). [online]. [cit. 2013-03-06]. Dostupné z:  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99%C3%ADda\\_\(hornina\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99%C3%ADda_(hornina))

[31] Geologická encyklopedie: Křída (hornina). [online]. [cit. 2013-03-06]. Dostupné z:  
[http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?krida\\_\(hornina\)](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?krida_(hornina))

- [32] Paleontologie: Třída Coccolithophyceae. [online]. [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/paleontologie/paleontologie/Fytopaleontologie/Coccolithophyceae.htm>
- [33] Coccolithus. [online]. [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://nannotax.org/content/coccolithus-pelagicus-1>
- [34] Encyklopedie: Dírkonošci. [online]. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/D%C3%ADrkono%C5%A1ci>
- [35] Encyklopedie: Dírkonošci. [online]. [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://leccos.com/index.php/clanky/dirkonosci>
- [36] Paleontologie: Třída Foraminifera. [online]. [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/paleontologie/paleontologie/zoopaleontologie/foraminifera.htm>
- [37] Botanika: Dírkonošci. [online]. [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.botanika-puchnerova.estranky.cz/fotoalbum/eukaryota/dirkonosci-3.jpg.-.html>
- [38] Bezpečnostní list: Křída plavená. [online]. [cit. 2013-03-10]. Dostupné z: [www.het.cz/file.php?id=1018](http://www.het.cz/file.php?id=1018)
- [39] Encyklopedie: Silicon dioxide. [online]. [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_dioxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide)
- [40] Minerály: Křemen. [online]. [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/kremen>
- [41] GeoWeb: Křemen. [online]. [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: <http://www.gweb.cz/dotazy/d-155/>
- [42] Encyklopedie: Silica. [online]. [cit. 2013-03-11]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Silica.svg>
- [43] Pyrogenic Silica for Thixotropic Liquids. [online]. [cit. 2013-03-13]. Dostupné z: [http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/en/info/app/thiliquids.htm](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/en/info/app/thiliquids.htm)
- [44] Fumed Silica. [online]. [cit. 2013-03-14]. Dostupné z: <http://www.reade.com/home/10039>
- [45] Encyklopedie: Fumed silica. [online]. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Fumed\\_silica](http://en.wikipedia.org/wiki/Fumed_silica)
- [46] wiseGEEK: Pyrogenic silica. [online]. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://www.wisegeek.com/what-are-the-different-uses-of-pyrogenic-silica.htm>
- [47] KRÍŽ A. *Kompozity* – Přednáška. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni-KMM, 2009.

[48] BARTÁK M. *Vlastnosti, příprava a použití nanokompozitů termoplast-minerální plnivo*. Zlín, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

[49] Encyklopedie: Synergie. [online]. [cit. 2013-03-26]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Synergie>

[50] Kompozitní materiály. [online]. [cit. 2013-03-26]. Dostupné z: [http://umi.fs.cvut.cz/files/6\\_kompozitni-materialy.pdf](http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf)

[51] Encyklopedie: Matrice vláknových kompozitů. [online]. [cit. 2013-03-27]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Matrice\\_vl%C3%A1knov%C3%BDch\\_kompozit%C5%AF](http://cs.wikipedia.org/wiki/Matrice_vl%C3%A1knov%C3%BDch_kompozit%C5%AF)

[52] KONTULULÁ V. *Elektrické vlastnosti nanokompozitních materiálů electrical properties of nanocomposite materials*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní.

[53] Kompozity.info: Nanokompozity. [online]. [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15&uid=&id=>

[54] PINNAVAIA T. J., BEAL G. W. *Polymer-Clay nanocomposites*. England: Wiley, 2000.

[55] BERTOLINI A.C. *Starches – Characterization, Properties, and Applications*. Ed. CRC Press, 2010.

[56] MARTINOVÁ L. *Průvodce studiem netkaných textilií*. Liberec, 2003. Studijní text. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní.

[57] Encyklopedie: Škrob. [online]. [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krob>

[58] Encyklopedie: Glukóza. [online]. [cit. 2013-03-30]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Gluk%C3%B3za>

[59] E-learning: Anorganické a organické látky. [online]. [cit. 2013-03-30]. Dostupné z: <http://athena.zcu.cz/kurzy/vspu/000/HTML/95/>

[60] Food Chemistry: Starch from hull-less barley. [online]. [cit. 2013-04-2]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814603002875>

[61] SMITH R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. England, 2005.

[62] TANG X. *Use of Extrusion for Synthesis of Starch-Clay Nanocomposites for Biodegradable Packaging Materials*. Manhattan: Kansas State University, 2008.

[63] Applied Surface Science: Microwave absorption of electroless Ni-Co-P-coated SiO<sub>2</sub> powder. [online]. [cit. 2013-04-5]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209002190>

[64] Particle and fibre toxicology: Silica-Ludox. [online]. [cit. 2013-04-5]. Dostupné z:  
<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/pdf/1743-8977-8-6.pdf>

## ***C. Obrazová část***





Obrázek o1 70BS-30G



Obrázek o2 2,5CNa-68,25BS-29,25G



Obrázek o3 5CNa-66,5BS-28,5G



Obrázek o4 2,5S-68,25BS-29,25G



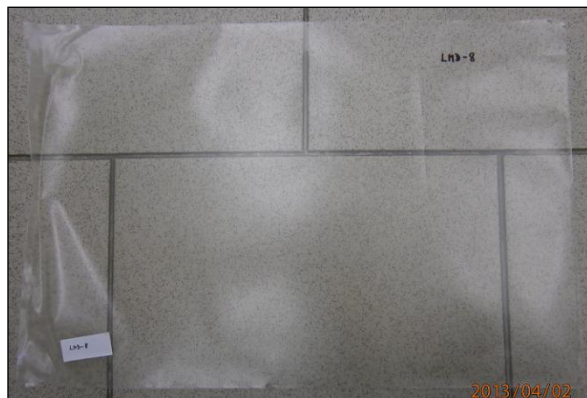
Obrázek o5 5S-66,5BS-28,5G



Obrázek o6 2,5L-68,25BS-29,25G



Obrázek o7 5L-66,5BS-28,5G



Obrázek o8 2,5K-68,25BS-29,25G





Obrázek o9 5K-66,5BS-28,5G



Obrázek o10 2,5KŘE-68,25BS-29,25G



Obrázek o11 5KŘE-66,5BS-28,5G



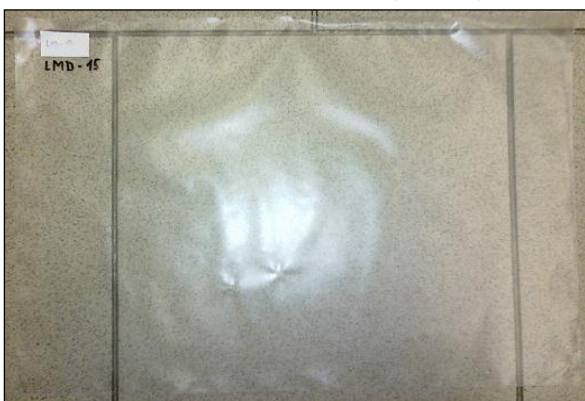
Obrázek o12 2,5KŘÍ-68,25BS-29,25G



Obrázek o13 5KŘÍ-66,5BS-28,5G



Obrázek o14 2,5SP-68,25BS-29,25G



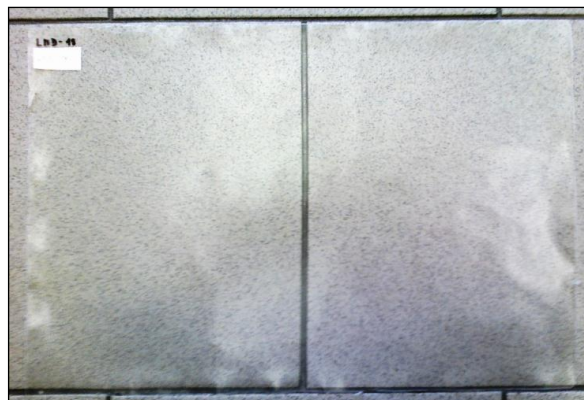
Obrázek o15 5SP-66,5BS-28,5G



Obrázek o16 2,5LAM-68,25BS-29,25G



Obrázek o17 5LAM-66,5BS-28,5G



Obrázek o18 2,5LAS-68,25BS-29,25G



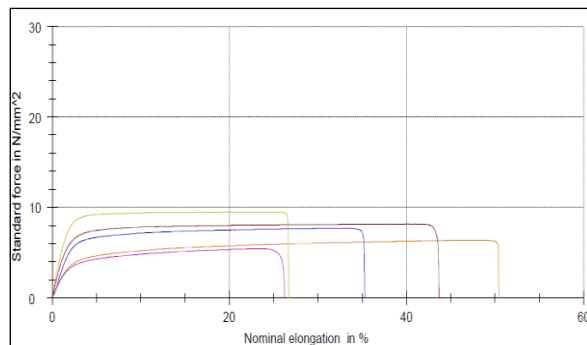
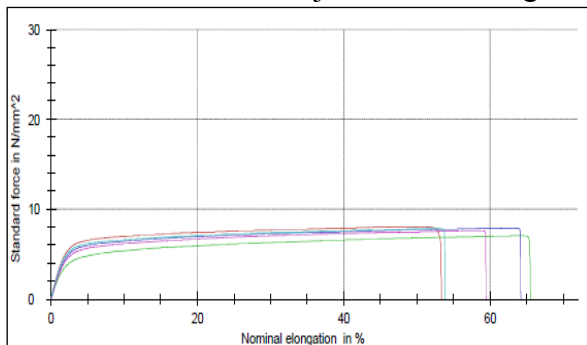
Obrázek o19 5LAS-66,5BS-28,5G



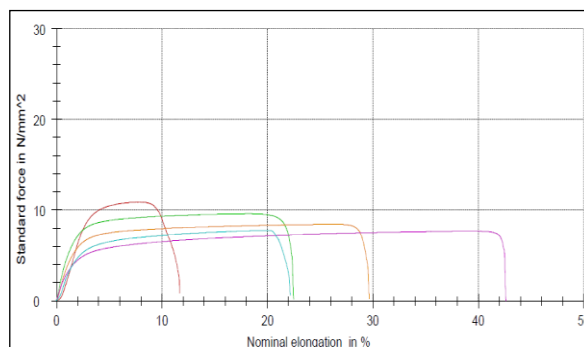
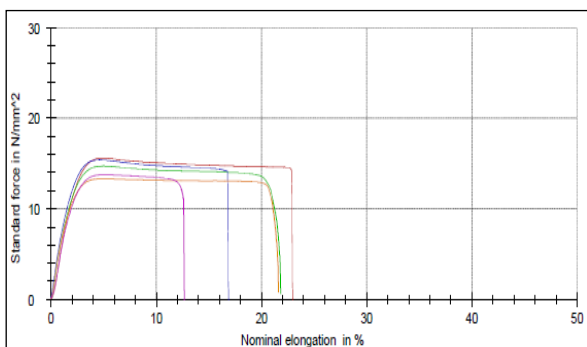
Obrázek o20 2,5LTM-68,25BS-29,25G



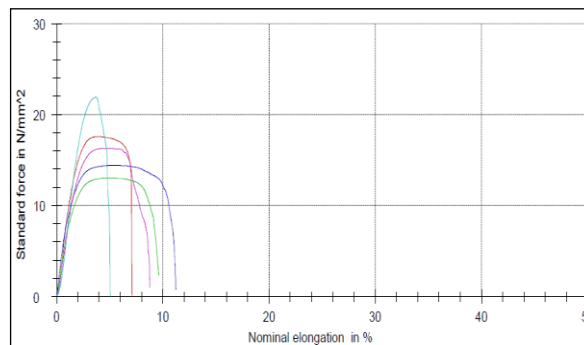
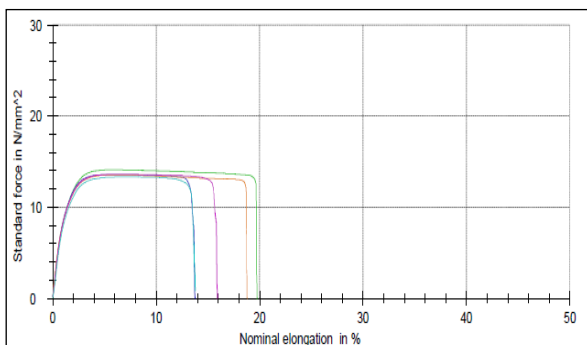
Obrázek o21 5LTM-66,5BS-28,5G



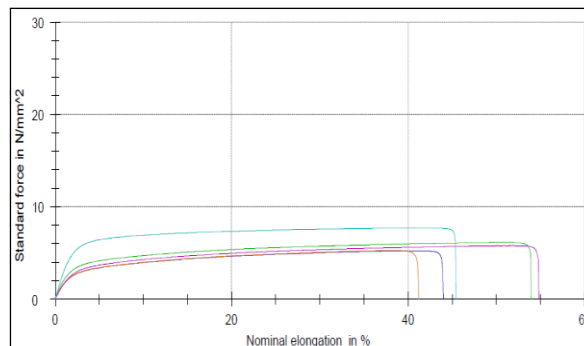
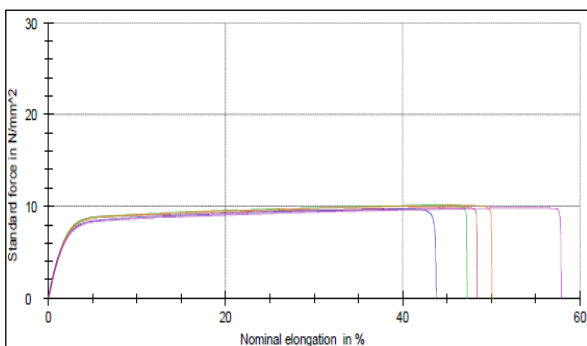
Obrázek o22 Tahový diagram: 70BS-30G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



Obrázek o23 Tahový diagram: 2,5CNa-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)

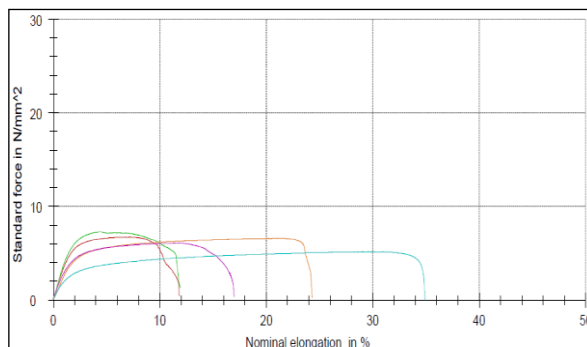
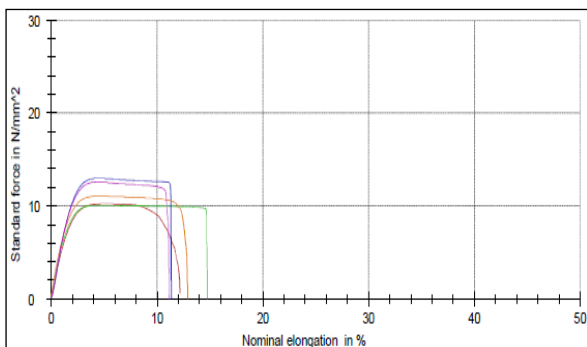


Obrázek o24 Tahový diagram: 5CNa-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)

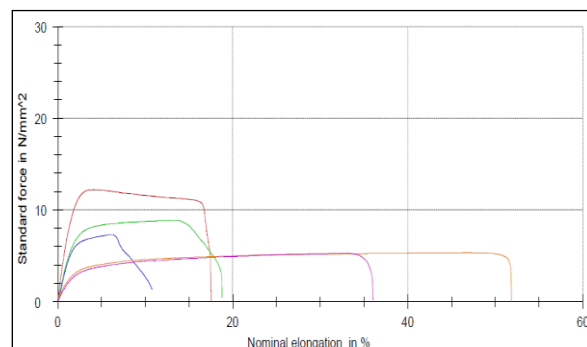
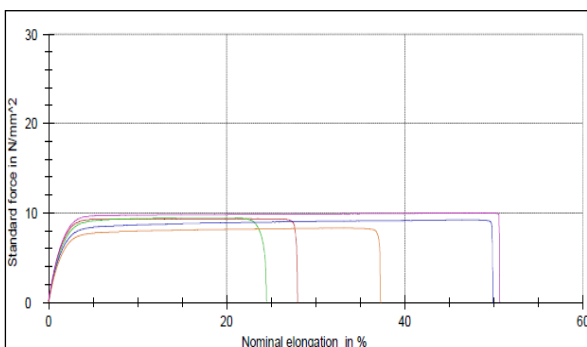


Obrázek o25 Tahový diagram: 2,5S-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)

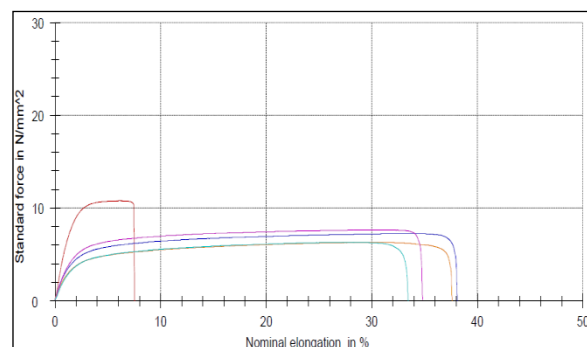
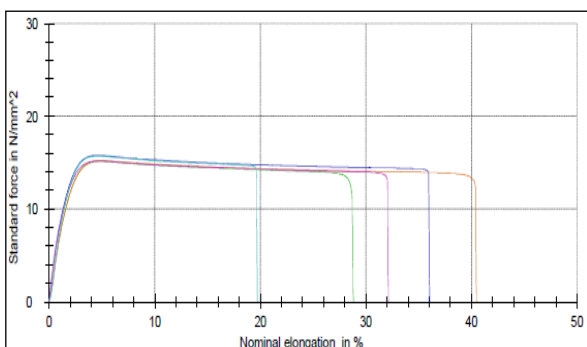




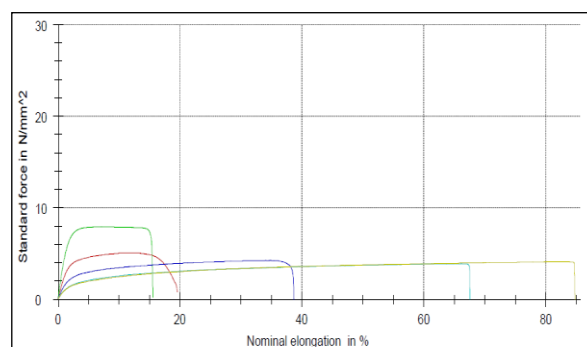
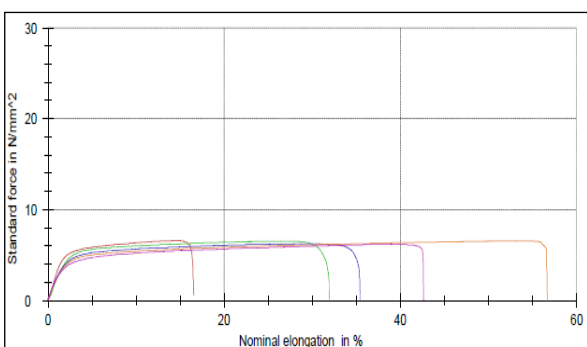
Obrázek o26 Tahový diagram: 5S-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



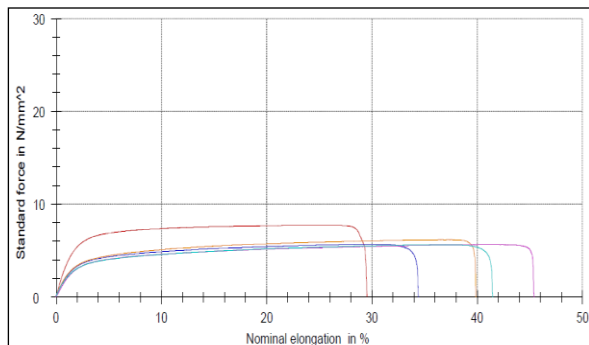
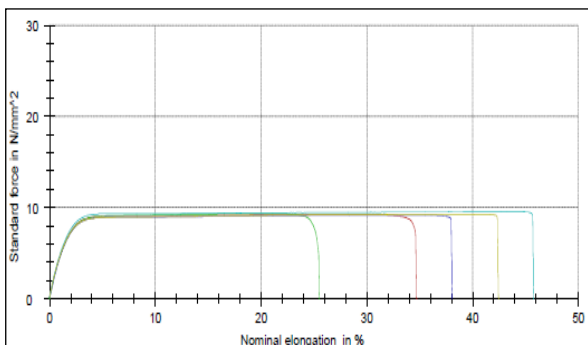
Obrázek o27 Tahový diagram: 2,5L-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



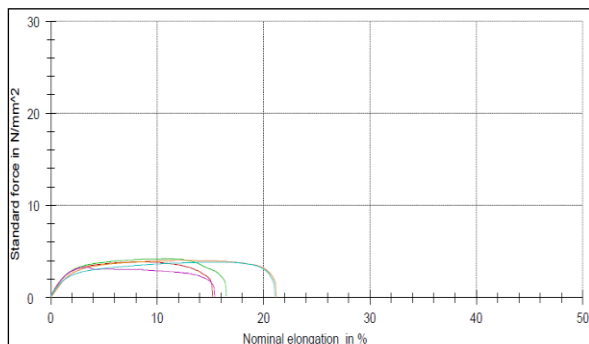
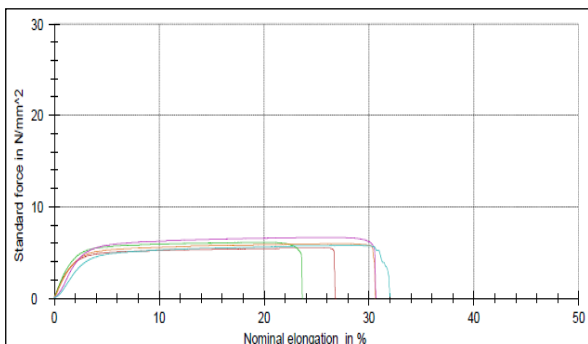
Obrázek o28 Tahový diagram: 5L-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



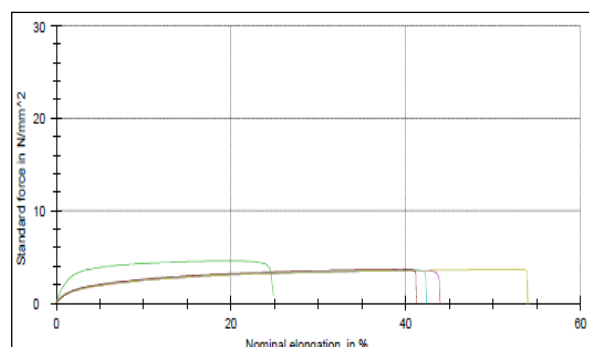
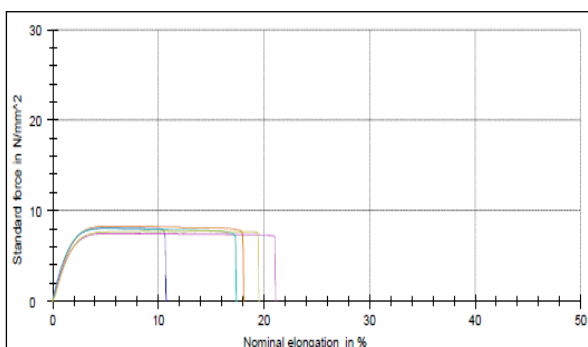
Obrázek o29 Tahový diagram: 2,5K-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



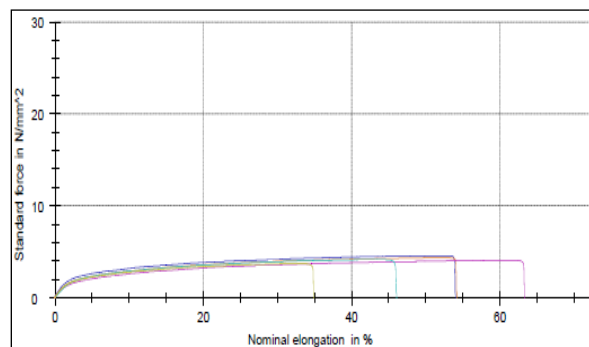
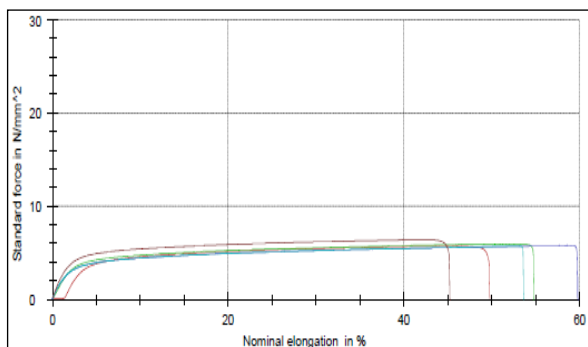
Obrázek o30 Tahový diagram: 5K-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



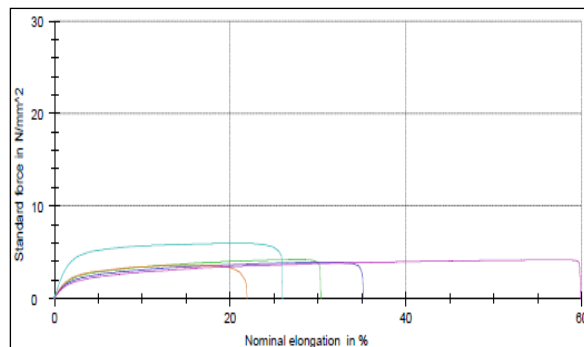
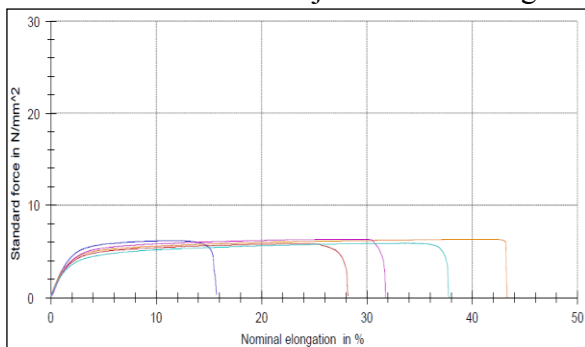
Obrázek o31 Tahový diagram: 2,5KŘE-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



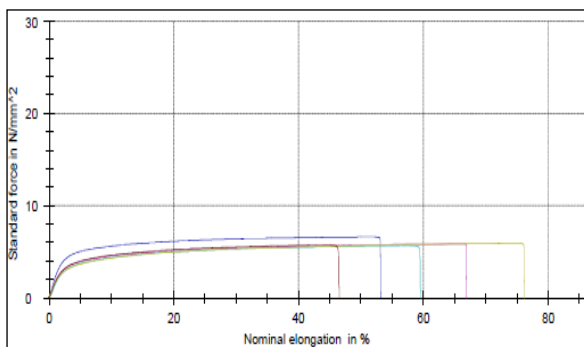
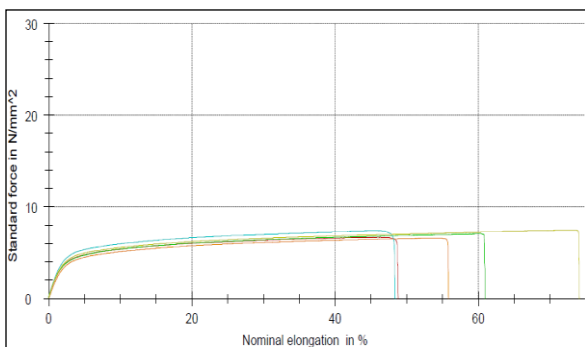
Obrázek o32 Tahový diagram: 5KŘE-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



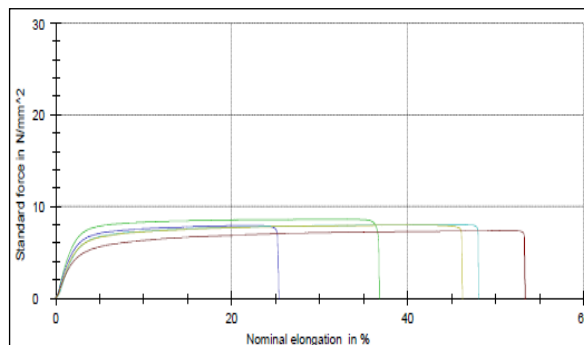
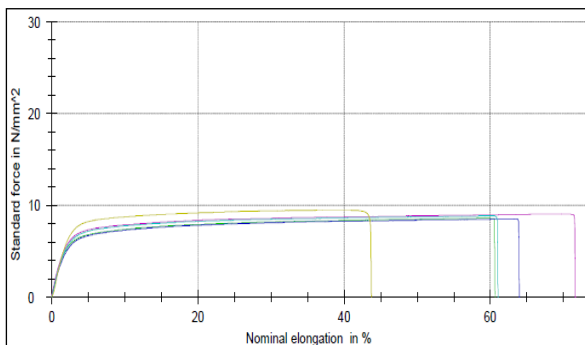
Obrázek o33 Tahový diagram: 2,5KŘÍ-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



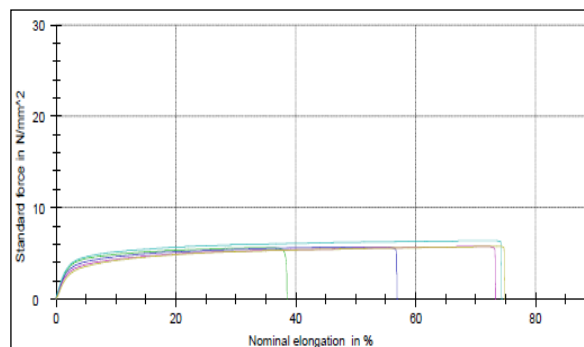
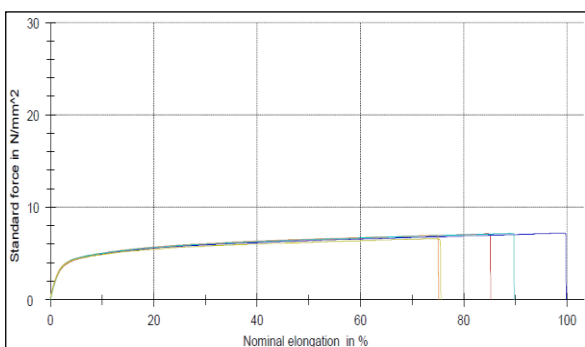
Obrázek o34 Tahový diagram: 5KŘÍ-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



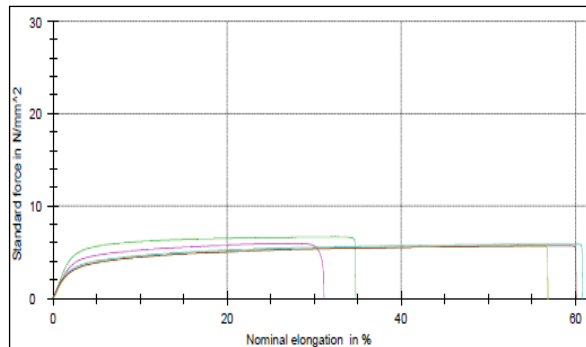
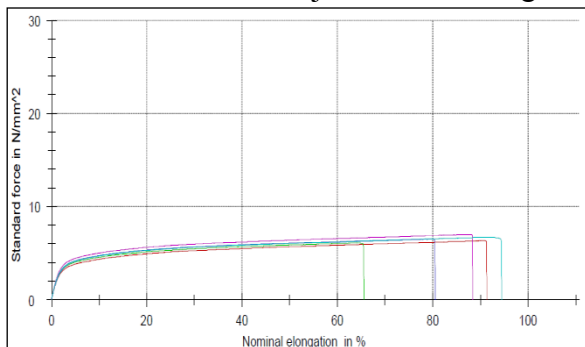
Obrázek o35 Tahový diagram: 2,5SP-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



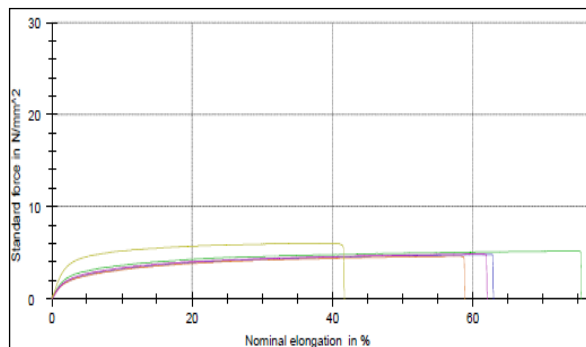
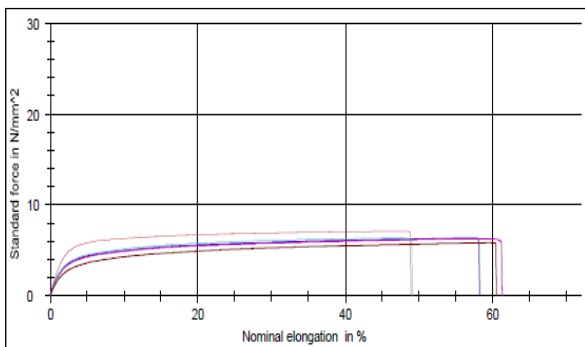
Obrázek o36 Tahový diagram: 5SP-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



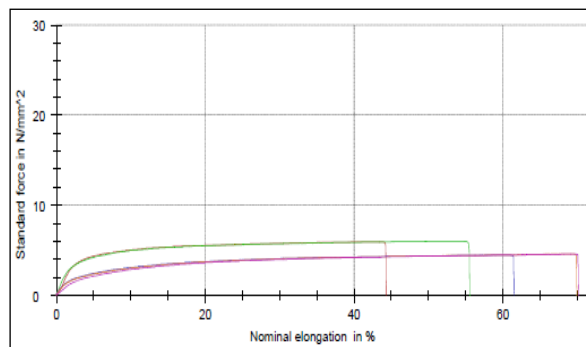
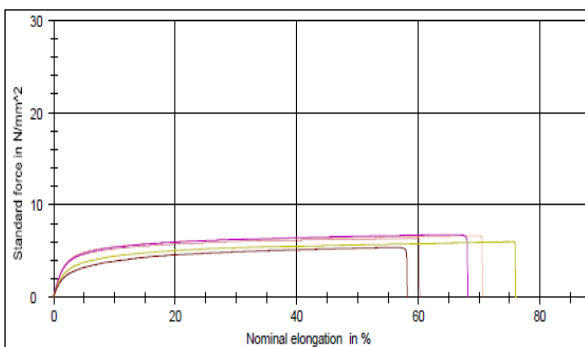
Obrázek o37 Tahový diagram: 2,5LAM-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



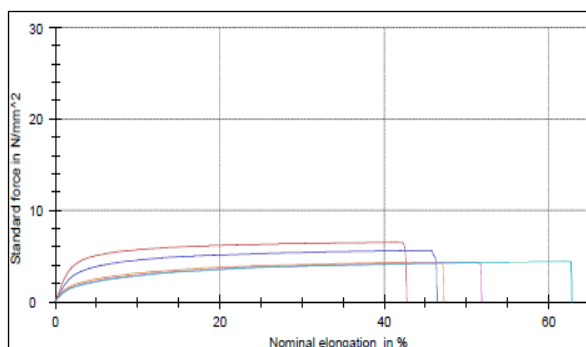
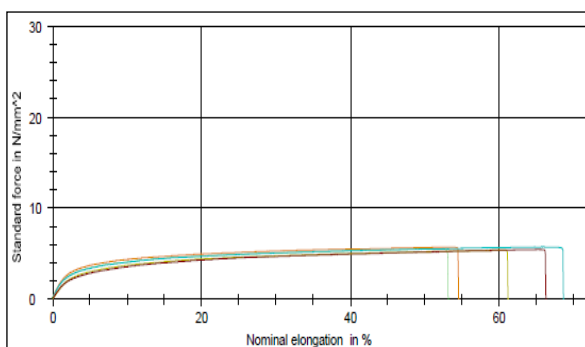
Obrázek o38 Tahový diagram: 5LAM-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



Obrázek o39 Tahový diagram: 2,5LAS-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)

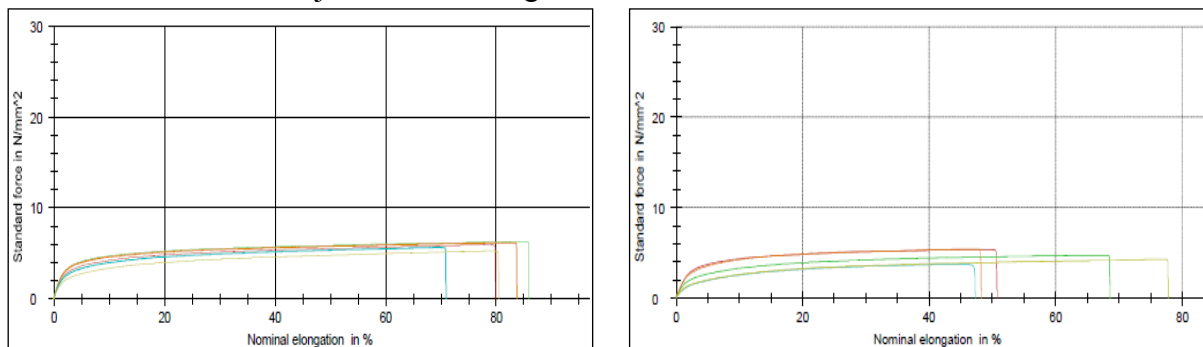


Obrázek o40 Tahový diagram: 5LAS-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)



Obrázek o41 Tahový diagram: 2,5LTM-68,25BS-29,25G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)





Obrázek o42 Tahový diagram: SLTM-66,5BS-28,5G (vlevo po 7 dnech, vpravo po 30 dnech)