



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLYMERNÍ NANOKOMPOZITY - METODY PŘÍPRAVY

POLYMERIC NANOCOMPOSITES - PREPARATION METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MIROSLAV ČERNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0391/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Miroslav Černý**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Polymerní nanokompozity - metody přípravy

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- experimentální část zaměřená na metody přípravy nanokompozitních vzorků, zejména s využitím polymerace v přítomnosti nanoplňiva
- shrnutí výsledků a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Miroslav Černý
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V bakalářské práci byla provedena rešerše metod přípravy a povrchové úpravy nanočástic CaCO_3 a přípravy PS/ CaCO_3 nanokompozitů. V experimentální části byla provedena příprava PS/ CaCO_3 nanokompozitů dvěma metodami: radikálovou polymerací styrenu v přítomnosti CaCO_3 technikou emulzní a blokovou a kompondováním CaCO_3 s PS v mixéru Brabender při 220 °C. Připravené vzorky byly pozorovány elektronovým mikroskopem.

ABSTRACT

Literature search of bachelor thesis was focused to methods of CaCO_3 nanoparticles preparation, surface modification and PS/ CaCO_3 nanocomposites processing. Experimental part was based on two methods of PS/ CaCO_3 nanocomposites preparation: emulsion and bulk technique of styrene radical polymerization in presence of CaCO_3 and by compounding CaCO_3 with PS in Brabender mixer at 220 °C. Prepared samples were observed using electron microscope.

KLÍČOVÁ SLOVA

CaCO_3 , příprava, nanočástice, polystyren, bloková polymerace, nanokompozity

KEYWORDS

CaCO_3 , nanoparticles, preparation, polystyrene, bulk polymerization, nanocomposites

ČERNÝ, M. *Polymerní nanokompozity - metody přípravy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Poděkování patří všem ochotným lidem, kteří mi umožnili vytvořit tuto práci tím, že mi věnovali svůj čas, poskytli své znalosti a kteří se mnou měli trpělivost. Za všechny jmenuji pana Mgr. Františka Kučera, Ph.D. (svého vedoucího), paní Pavlínu Holzerovou (laborantku v laboratoři makromolekulární chemie, kde jsem pracoval) a paní Ing. Radku Bálkovou Ph.D. (obsahu konfokálního mikroskopu).

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Příprava nanočástic CaCO ₃	8
2.1.1 Tradiční syntéza nanočástic CaCO ₃ srážením	8
2.1.2 Způsoby přípravy nanočástic CaCO ₃ srážením Ca(OH) ₂ oxidem uhličitým s různou povrchovou úpravou	8
2.1.3 Příprava nanočástic CaCO ₃ konverzí solí	11
2.1.4 Příprava nanočástic CaCO ₃ srážením CaCl ₂ a dimethylkarbonátu	11
2.1.5 Modifikace částic CaCO ₃ γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanem	12
2.2 Povrchové úpravy CaCO ₃ nanoplňiva	12
2.3 Příprava polymerních nanokompozitů	12
2.3.1 Emulzní polymerace MMA v přítomnosti CaCO ₃	13
2.3.2 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃	14
2.3.3 Kompaundování PS a CaCO ₃	14
2.3.4 Blokovaná polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃ a jiných nanoplňiv	15
2.3.5 Suspenzní polymerace vinylchloridu v přítomnosti CaCO ₃	16
2.3.6 Roztoková polymerace MMA v přítomnosti TiO ₂	16
2.4 Metody charakterizace nanočástic CaCO ₃ a polymerních nanokompozitů	17
2.4.1 Elektronová mikroskopie (TEM, SEM)	17
2.4.2 Termogravimetrická analýza, diferenciální termogravimetrie (TGA, DTG)	18
2.4.3 Infračervená spektroskopie (FTIR)	19
2.4.4 Rentgenová difrakce (XRD)	20
2.4.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	21
2.4.6 Měření kontaktních úhlů	21
2.4.7 Tahové zkoušky	22
2.4.8 Konfokální mikroskopie	22
2.5 Shrnutí teoretické části	22
3 CÍL PRÁCE	24
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1 Seznam chemikálií	25
4.2 Použité přístroje	26
4.3 Příprava plniva konverzí Ca(NO ₃) ₂ a Na ₂ CO ₃ + povrchová úprava částic oleanem sodným	26
4.4 Příprava plniva z CaO a CO ₂ + povrchová úprava částic oleanem sodným	28
4.5 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃	30
4.6 Blokovaná polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃	31
4.7 Kompaundování polystyrenu KRASTEN 154 s CaCO ₃	31
4.8 Úprava vzorků na mikroskopii	31
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	33
5.1 Charakterizace CaCO ₃ plniv	33
5.2 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃ plniva	36
5.3 Blokovaná polymerace styrenu v přítomnosti CaCO ₃ plniva	36
5.4 Kompaundování polystyrenu KRASTEN 154 s CaCO ₃	38

5.5	Pozorování PS/CaCO ₃ kompozitů pomocí elektronové mikroskopie	38
6	ZÁVĚR	48
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	49
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

1 ÚVOD

Bakalářská práce se zabývá přípravou polymerních nanokompozitů. Zadané téma nabízí až příliš široké možnosti vzhledem k rozsahu práce. Na základě toho bylo rozhodnuto, že práce se bude věnovat metodám přípravy pouze nanokompozitů složených z polystyrenu (PS) jako matrice a uhličitanu vápenatého (CaCO_3) jako nanoplňiva. Systém PS/ CaCO_3 byl vybrán z důvodu dostupnosti a nízké ceny plniva a matrice.

Příprava, výroba a aplikace nanokompozitů se v současné době rychle rozvíjí, protože je výhodné již známý polymer se známými vlastnostmi upravit malým množstvím plniva a získat materiál s vlastnostmi, které se od vlastností čistého polymeru mohou výrazně lišit.

Tato práce se zabývá přípravou nanočástic CaCO_3 , které je možno získat více způsoby. Tady se využívá srážení roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým (v literatuře často se vyskytující způsob přípravy) a konverze solí – konkrétně $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ s Na_2CO_3 , což je způsob přípravy, který se v dostupné literatuře v použité podobě nevyskytuje. Připravené částice nanoplňiva jsou ještě v reakční směsi povrchově upraveny oleanem sodným. Hydrofilní karboxylová skupina oleanu sodného je umístěna směrem dovnitř upravené částice a hydrofobní uhlovodíkový řetězec směrem ven, kde umožní dobrou adhezi částic nanoplňiva s polystyrenem, který je rovněž hydrofobní. Tím je možné získat nanokompozit PS/ CaCO_3 s dobrou adhezí plniva k matrici.

Nanokompozity jsou v souladu s literárními zdroji připravovány hlavně emulzní polymerací styrenu v přítomnosti CaCO_3 plniva a kompaundováním polystyrenu s CaCO_3 plnivem v tavenině. Vyzkoušena je i bloková polymerace styrenu v přítomnosti CaCO_3 plniva, která se již v dostupné literatuře vyskytuje méně.

Polystyren se vyrábí převážně suspenzní a blokovou polymerací. Emulzní polymerace se neuzívá z důvodu znečištění produktu elektrolytem užitým ke srážení latexu vzniklého polymerací. PS se obvykle používá ve spotřebním průmyslu při výrobě elektrotechnických součástí a hraček, v obalovém průmyslu např. při výrobě kelímků a v potravinářském průmyslu při výrobě misek, podnosů a kelímků.

Využití nanokompozitů PS/ CaCO_3 by mohlo být podobné jako u PS s tím rozdílem, že u nanokompozitů bývá zvýšená tepelná odolnost a výrobky užívané např. na potravinářské účely by mohly vydržet styk s čerstvě připravenými a ještě nezchladnutými potravinami (až 100 °C). U nanokompozitů se vzhledem k dostupné literatuře jeví jako nejnadějnější emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO_3 nanoplňiva. Emulzně připravený nanokompozit bude mít kvůli znečištění elektrolytem horší elektroizolační vlastnosti a nebude se moci používat v elektrotechnice na rozdíl od čistého PS vyrobeného suspenzní či blokovou polymerací.

Výsledkem bakalářské práce bude srovnání metod přípravy PS/ CaCO_3 nanokompozitů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Příprava nanočástic CaCO₃

2.1.1 Tradiční syntéza nanočástic CaCO₃ srážením

Tradiční syntéza nanočástic CaCO₃ sestává z několika následujících kroků – hašení vápna, ochlazení, karbonizace (tj. zavádění CO₂ do suspenze Ca(OH)₂ za vzniku CaCO₃ dle rovnice 1), aktivace (proces obalení nanočástic CaCO₃ povrchově aktivními látkami za současného zvýšení hydrofobnosti povrchu oproti čistému CaCO₃) a sušení. Před karbonizací musí teplota klesnout ke 20 °C a během aktivace musí naopak dosáhnout 80 °C. Jako modifikující činidlo během aktivace se užívá stearan sodný. Oba procesy, karbonizace a aktivace, jsou energeticky náročné (1,04 · 10⁶ kJ / 1 t částic CaCO₃). [1]



2.1.2 Způsoby přípravy nanočástic CaCO₃ srážením Ca(OH)₂ oxidem uhličitým s různou povrchovou úpravou

Povrchová úprava částic CaCO₃ lněným olejem

Článek [1] se zabývá nahrazením kyseliny stearové pro úpravu CaCO₃ částic lněným olejem, který je výhodnější díky nižší ceně a možnosti vynechat aktivační proces, neboť CaCO₃ je aktivován lněným olejem. Lněný olej je šetrnější k životnímu prostředí z důvodu výrazné úspory energie (6 · 10⁶ kWh elektrické energie při výrobě 20 t aktivních částic CaCO₃). Lněný olej je obnovitelný zdroj a jeho složení [1] je: 13-29 % kyselina olejová, 12–30 % kyselina linolová, 40-60 % kyselina linolenová a 9-11 % nasycené mastné kyseliny.

Příprava nanočástic CaCO₃ dle článku [1]: 100 g CaO bylo hašeno 480 cm³ vody ohřáté na 80 °C za vytvoření suspenze Ca(OH)₂, která byla po 24 h filtrována přes síto 200 mesh tak, aby byly odděleny nečistoty a velké částice. Koncentrace suspenze v 1l kádince se rovnala 7 °Be (stupně Baume). Následně byl do kádinky přidán zmýdelněný lněný olej a směs byla intenzivně míchána 1 h při teplotě 20 °C. Směs byla dána do reaktoru, kde do ní byl trubkou zaváděn plyn obsahující 2/3 objemu vzduchu a 1/3 objemu CO₂. Teplota reakce byla 20 °C. Karbonizace byla zastavena, když pH suspenze dosáhlo hodnoty 7. Vzniklá sraženina byla odfiltrována a sušena 1 den v sušárně při teplotě 105 °C.

Velikost nanočástic CaCO₃ může být snížena pomocí snížené teploty. Zmýdelněný lněný olej může být rozpuštěn při 20 °C ve vodě. Podíl aktivních částic CaCO₃ se při teplotě 20 °C zvyšoval s rostoucím hmotnostním poměrem lněný olej : nanočástice CaCO₃. Při 3 hm% lněného oleje ku hmotnosti povrchově neupraveného CaCO₃ byl podíl aktivních částic 99,07 %. Dle snímku z transmisní elektronové mikroskopie měly nanočástice CaCO₃ modifikované lněným olejem oválný tvar s délkou asi 200 nm a šířkou asi 100 nm [1].

Povrchová úprava částic CaCO₃ kyselinou olejovou

Příprava latexu CaCO₃ obsahujícímu nanočástice o velikosti 40-100 nm [2] je podobná předchozímu způsobu přípravy. CaO byl dán do vařící deionizované vody a vzniklá nasycená suspenze Ca(OH)₂ byla po odstranění nečistot zředěna. Zředěný roztok byl nasycen CO₂ za kontrolovaného proudu CO₂ a vzniku nanočástic CaCO₃ do dosažení pH=7. Kyselina olejová

byla rozpuštěna v ethanolu, aby se lépe smísila s vodou a následně byla do baňky obsahující nanočástice CaCO₃ přidávána po kapkách během 1 hodiny při 60 °C.

Povrchová úprava částic CaCO₃ kyselinou olejovou a stearanem sodným

Článek [3] se věnuje přípravě nanočástic CaCO₃ pomocí různých modifikátorů. Jako kontrola získání určité distribuce velikostí částic CaCO₃ sloužila teplota, která byla udržována pod 15 °C. Koncentrace roztoku Ca(OH)₂ byla 0,35 mol·dm⁻³ a průtok CO₂ byl udržován pod 300 cm³/min. Připravené nanočástice CaCO₃ v trojhrdlé baňce vybavené míchadlem byly upraveny přikapáváním kyseliny olejové nebo stearanu sodného. Ke zlepšení dispergovatelnosti ve vodě byl do kyseliny olejové přidán ethanol a stearan sodný byl rozpuštěn v deionizované vodě o teplotě 80 °C. Po intenzivním hodinovém míchání byly získány hydrofobní nanočástice CaCO₃ s velikostí okolo 40 nm. Získané nanočástice se navíc mohly vznášet na hladině bez další úpravy. Váha modifikujících činidel byla 2 hm% z hmotnosti nanočástic CaCO₃ [3].

Povrchová úprava částic CaCO₃ oleanem sodným

CaO a olean sodný obsažený v destilované vodě vytvořily suspenzi Ca(OH)₂. Suspenze se nechala stát přes noc a následně byla filtrována přes síto 150 mesh. Následně byla dána do probublávací kolony o vnitřním průměru 5 cm s přírodní trubicí pro plyny o průměru 0,8 cm na dně aparatury. Přiváděný plyn obsahoval CO₂ a N₂ v molárním poměru 3 : 10. Probublávání bylo ukončeno při pH=7. Připravené nanočástice CaCO₃ měly velikost v rozmezí 60-80 nm [4].

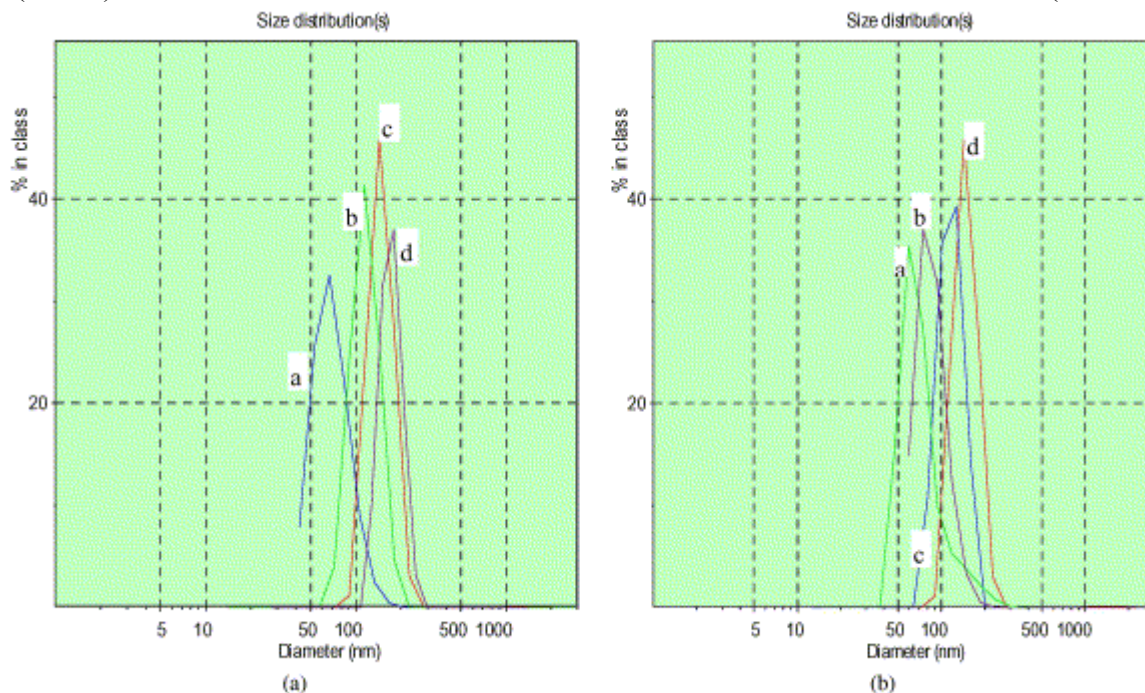
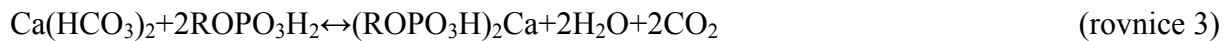
Povrchová úprava částic CaCO₃ dihydrogenfosforečnanem oktadecylnatým (DPO)

K přípravě nanočástic CaCO₃ byl užit nečištěný dihydrogenfosforečnan oktadecylnatý obsahující DPO (78,05 %), oktadekan-1-ol (7,13 %), H₃PO₄ (11,55 %) a hydrogenfosforečnan dioktadecylnatý (3,27 %). K přípravě byly použity i CaO a destilovaná voda [5].

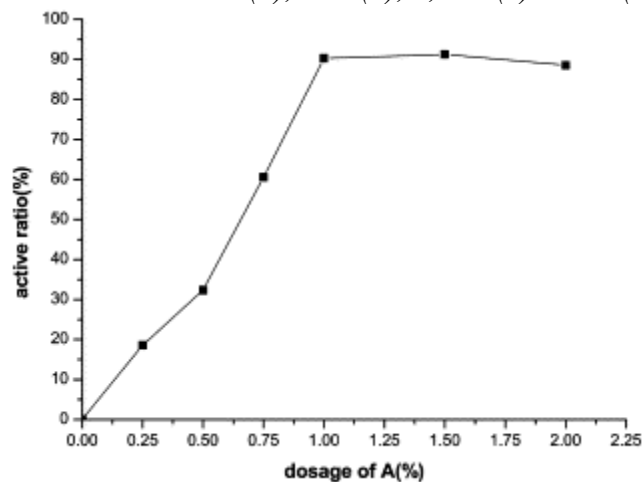
CaO byl rozpuštěn v destilované vodě s nebo bez DPO za vytvoření suspenze Ca(OH)₂. Suspenze byla ponechána v klidu přes noc a následně byla filtrována přes síto 150 mesh. Suspenze byla následně přemístěna do probublávací aparatury o průměru 5 cm se vstupem plynu o průměru 0,8 cm na dně aparatury. Plyn byl složen z CO₂ a N₂ v molárním poměru 3 : 10. Reakce byla prováděna za laboratorní teploty při kontrole pH. Přívod plynu byl změněn na čistý N₂ po dobu 30 min po dosažení hodnoty pH rovnající se 7. Filtrací byla získána bílá sraženina, která byla 3krát promyta destilovanou vodou a nakonec 24 h sušena při teplotě 80 °C. Výsledky dle doby přidání DPO a dle velikosti dávky DPO jsou na obrázku 1 [5].

Testem bylo zjištěno, že největšího účinku při aktivaci povrchu CaCO₃ mělo přidání DPO při pH = 7. Podíl aktivních částic (tj. částic CaCO₃ obalených DPO, přičemž dochází k reakci mezi CaCO₃ a DPO) CaCO₃ mohl být okolo 90 %. Dále bylo zjištěno, že byl získán malý podíl aktivních částic, když byl DPO přidáván při rozpouštění CaO ve vodě a když byl ukončen přívod plynu při pH = 7. Na obrázku 2 je funkce velikosti aktivního podílu částic na přidané dávce DPO. DPO byl přidáván při pH = 7, přičemž směs plynů byla přidávána ještě 0,5 h po dosažení pH=7 a N₂ dalších 30 min. Dle autorů textu reaguje DPO ochotněji s aniontem hydrogenuhličitanovým než s aniontem uhličitanovým rovnicemi 2,3 a 4 [5]:





Obr. 1 : Distribuční analýza velikosti částic CaCO_3 – vliv času přidání DPO na velikost částic produktu (vlevo) – přidání DPO při rozpouštění CaO (a), přidání DPO při začátku karbonizace (b), slepý vzorek (c) a přidání DPO při $\text{pH} = 9$ (d). Vliv na velikost částic (vpravo) měla i koncentrace DPO – 1 % (a), 2 % (b), 0,5 % (c) a 0 % (d). [5].



Obr. 2 : Vliv koncentrace DPO na aktivní podíl částic získaného CaCO_3 [5].

Příprava dihydrogenfosforečnanu oktadecylnatého (DPO)

Dihydrogenfosforečnan oktadecylnatý byl připraven z oktadekanolu, H_3PO_4 a P_2O_5 . Za stálého míchání při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$ byl do 85% roztoku H_3PO_4 přidáván P_2O_5 . Roztok byl míchán ještě 1 h a následně byl do něj přidán oktadekanol. Přidávání oktadekanolu probíhalo v N_2 atmosféře k zabránění oxidace. Po dosažení $80\text{ }^\circ\text{C}$ byla teplota udržována ještě 4 h. Potom byl do roztoku přidán nadbytek P_2O_5 kvůli zvýšení výtěžku DPO. Výsledná suspenze

obsahující DPO byla užita přímo pro přípravu povrchově upravených nanočástic CaCO_3 , konkrétně byla přidávána přefiltrovaná suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6].

2.1.3 Příprava nanočástic CaCO_3 konverzí solí

Článek [7] se věnuje přípravě 1D částic (tzn. 1 rozměr dosahuje velikostí v μm) z anorganických solí – nanotrubek, nanotyčinek a nanodrátů. Pro přípravu částic byl použit neionogenní detergent Triton x-100 [složení: poly(oxyethylen) (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenylether)], cyklohexan, voda, CaCl_2 a Na_2CO_3 .

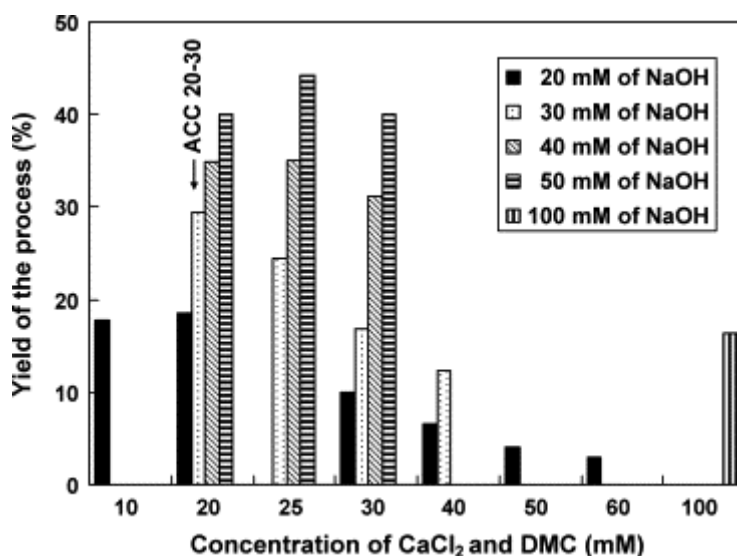
Příprava probíhala tak, že do cyklohexanu obsahujícího T x-100 detergent byl přidán vodný roztok anorganických solí – 0,002 mol T x-100, 25 cm^3 cyklohexanu, 0,5 cm^3 vody a 0,001 mol CaCl_2 a stejně Na_2CO_3 . Následně byly obě emulze slity a 10 min míchány při laboratorní teplotě a na závěr byla získaná emulze ponechána v klidu po 48 h. Vzniklá vlákna CaCO_3 měla výslednou délku 10 μm a průměr 5 – 30 nm [7].

2.1.4 Příprava nanočástic CaCO_3 srážením CaCl_2 a dimethylkarbonátu

Nanočástice ACC (amorfni CaCO_3 , z angl. amorphous calcium carbonate) byly připraveny z $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dimethylkarbonátu a NaOH. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a dimethylkarbonát byly rozpuštěny v deionizované vodě o teplotě 20 °C. V oddělené skleněné nádobě byl připraven roztok NaOH, také v deionizované vodě o teplotě 20 °C. Po rychlém smísení obou roztoků proběhla hydrolytická dekompozice dimethylkarbonátu za vzniku CO_2 a následného vysrážení ACC. Sraženina ACC byla od matečného roztoku oddělena centrifugací, promyta acetonem a následně sušena ve vakuu za pokojové teploty.

Srážení ACC bylo prováděno v rozmezí koncentrací CaCl_2 a dimethylkarbonátu od 0,01 do 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vždy byly užity ekvimolární koncentrace CaCl_2 a dimethylkarbonátu. Na přípravu ACC pro tvorbu nanokompozitů byly užity koncentrace 0,02 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro CaCl_2 a dimethylkarbonát a 0,03 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro NaOH nebo 0,03 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro CaCl_2 a dimethylkarbonát a 0,05 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro NaOH. Alkalickou hydrolyzou byly připraveny velmi pravidelné kuličky s úzkou distribucí průměrů okolo 700 nm. Sraženina ACC byla z roztoku odstraněna po 20 minutách průběhu reakce. Na obrázku 3 jsou znázorněny výtěžky ACC v % v závislosti na koncentraci CaCl_2 a dimethylkarbonátu (v $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a NaOH (v $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Materiál, který je v obrázku označen šipkou byl později použit k míchání s polymery [8].

ACC při působení vlhkosti (a možná i vyšších teplot) přestává být amorfni a krystalizuje. ACC (koncentrace CaCl_2 a dimethylkarbonátu byla 0,02 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a NaOH 0,03 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) prošel teplotami od 80 °C do 200 °C za odstranění vázané vody a za zvýšení stupně krystalizace. Sušení materiálu trvající 72 h při 80 °C na vzduchu aktivovalo krystalizaci, což dokazuje analýza rentgenovou difrakcí (XRD) ukazující kromě ACC i malé množství krystalického vápence [8].



Obr. 3 : Výťažek ACC při různých koncentracích CaCl_2 a DMC (tj. dimethylkarbonátu) a NaOH [8].

2.1.5 Modifikace částic CaCO_3 γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanem

Do baňky s CaCO_3 byl po kapkách přidáván γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilan za intenzivního míchání. Po dobu 20 minut a následně byla reakční směs uložena při pokojové teplotě nejméně 4 dny. Připravené částice CaCO_3 měly velikost od 13 do 43 nm. γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilan byl použit z důvodu přítomnosti dvojných vazeb schopných se účastnit polymerace na povrchu CaCO_3 částic [9].

2.2 Povrchové úpravy CaCO_3 nanoplňiva

Částice CaCO_3 plniva jsou hydrofilní, zatímco PS jako matrice nanokompozitu je hydrofobní, v důsledku to způsobuje slabou adhezi mezi těmito látkami. Ke zlepšení dochází při povrchové úpravě částic CaCO_3 – tj. použití povrchově aktivních látek jako obalu nanočástic CaCO_3 . Molekuly ke zlepšení adheze mezi plnivem a matricí mají hydrofilní (polární, má vysoká adhezi k CaCO_3) a hydrofobní část (nepolární, má vysokou adhezi k polymeru). Látkami, které se dají použít jsou lněný olej (směs mastných kyselin) [1], kyselina olejová [2,3], stearan sodný [3], olean sodný [4], dihydrogenfosforečnan oktadecylnatý [5], γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilan [9] a další. V případě kyseliny olejové (součást lněného oleje) a oleanu sodného se v nepolární části molekuly vyskytuje dvojná vazba, v případě kyseliny linolové obsažené ve lněném oleji 2 dvojně vazby a v případě kyseliny linolenové obsažené ve lněném oleji 3 dvojně vazby, dvojnou vazbu obsahuje i γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilan. Dvojně vazby se mohou podílet na polymeraci, což dále zvyšuje adhezi povrchově upravených částic CaCO_3 k polymeru – např. PS.

2.3 Příprava polymerních nanokompozitů

Existuje několik metod přípravy nanokompozitů, které často souvisí i se vznikem polymerů tvořících matrici nanokompozitů. Jde o emulzní polymeraci, kde monomer (a následně polymer) a plnivo jsou pomocí emulgátoru odděleny od disperzní fáze a tvoří dispergovanou fázi. Produktem emulzní polymerace je prášek nanokompozitu. Při suspenzní polymeraci je

situace podobná, jen vznikající polymer a plnivo tvoří dispergovanou kapalnou fází, ale pevnou fází. Obě fáze jsou odděleny pomocí disperzního činidla, produktem bývají perličky. Při blokové polymeraci je v nádobě žádaného tvaru utvořena směs monomeru a plniva, přičemž monomer se nechá zpolymerovat. Při roztokové polymeraci je plnivo i monomer a následně polymer rozpuštěn a po skončení polymerace je vzniklý nanokompozit vysrážen. Poslední možností přípravy nanokompozitů je kompaundování, tj. již syntetizovaný polymer se v tavenině smísí s plnivem). V této kapitole jsou popsány návody k přípravě nanokompozitů amorfních polymerů (PS, případně PMMA a PVC) a CaCO₃ (příp. TiO₂, ZnS a SiO₂) jako plniva dle jednotlivých metod.

2.3.1 Emulzní polymerace MMA v přítomnosti CaCO₃

Baňka 500 cm³ opatřená 4 hrdly pro zpětný chladič, teploměr, mechanické míchadlo a vstup N₂ atmosféry obsahovala 100 g deionizované vody, nanočástice CaCO₃ upravené kyselinou olejovou a 0,100 g peroxidisiranu amonného jako iniciátoru. Po kapkách bylo při 60 °C přidáváno 5 cm³ methylmethakrylátu. Množství přidaného CaCO₃ je uvedeno v tabulce 1. Směs byla dále udržována při 60 °C celkem 0,5 h a dále při 80 °C celkem 4 h. Produkt byl získán pomocí filtrace za sníženého tlaku a sušení, které trvalo 6 h při teplotě 70 °C. Nanočástice CaCO₃ neobalené matricí byly odstraněny ponořením produktu do 0,01M HCl po dobu 1 h. Výhoda emulzní bezmýdelné (= na povrchovou úpravu užita kyselina místo soli) polymerace spočívá ve zvyšujícím se obaleném množství nanočástic CaCO₃ s rostoucím obsahem CaCO₃ v nanokompozitu a v dobré adhezi nanoplňiva s matricí. Pomocí nanoplňiva byla dosažena vysoká mechanická odolnost polymeru proti poškrábání [2].

Tab. 1 : *Různá množství CaCO₃ v bezmýdelném emulzním procesu [2]*

obsah CaCO ₃ [g]	výtěžek [%]	podíl obalení [%]
0,47	78,9	6,7
0,75	77,6	7,2
1,10	85,4	18,2
1,45	83,1	23,3
2,00	84,7	28,1
2,35	64,2	17,6

Ve článku [3] je jednoduše popsána příprava nanokompozitu PMMA/CaCO₃ podobná přípravě dle článku [2] (předchozí odstavec). MMA byl přidáván do latexu CaCO₃. Když teplota dosáhla 80 °C, byl přidán peroxidisiran amonný jako iniciátor. Polymerace trvala 4 hodiny. Průměr mikrosfér nanokompozitů se lišil od průměru mikrosfér čistého PMMA (150 nm) a byl 420 nm pro nanokompozity obsahující nanočástice CaCO₃ modifikované stearanem sodným, 310 nm pro nanokompozity obsahující nanočástice CaCO₃ modifikované kyselinou olejovou a 260 nm pro nanokompozity modifikované jen pomocí PMMA [3]. Dobrá adheze částic nanočástic CaCO₃ a PMMA byly zajištěna hydrofobností povrchu (velká hodnota kontaktního úhlu vody na povrchu) částic nanovápence, nikoliv dvojnou vazbou obsaženou v molekule kyseliny olejové [3].

2.3.2 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃

Baňka 250 cm³ opatřená 4 hrdly o zpětném chladiči, míchadlu, přikapávací nálevkou a přívodu N₂. Baňka obsahovala modifikovaný CaCO₃, dodecylbenzensulfonan sodný jako detergent a NaHCO₃ (pufr). Obsah byl míchán 30 minut za laboratorní teploty a následně byl přidán styren. Po dosažení teploty 80°C byl do směsi přidán peroxidisíran draselný jako iniciátor a teplota byla dále udržována po dobu 8 hodin. Obsah baňky byl odstředěn, několikrát promyt vodou a nakonec vysušen při 80°C. Ke zjištění adheze PS a CaCO₃ byl produkt extrahován 12 h aparaturou Soxhlet pomocí xylenu. Rozměr získaných částic CaCO₃ byl 80 nm. [4].

Nanočástice CaCO₃ [9] měly velikost od 13 do 43 nm a byly povrchově upraveny pomocí γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanu. Rozměr částic připraveného nanokompozitu byl 50 nm. Postup přípravy nanokompozitu byl následující: 4-hrdlá baňka o objemu 250 cm³ vybavená zpětným chladičem, teploměrem a mechanickým míchadlem a vtokem pro N₂ byla naplněna 50 g deionizované vody; 0,65 g kationogenního surfaktantu HTAC (hexadecyltrimethylamonium chlorid) a 0,1 g neionogenního surfaktantu OP-10 (poly(ethylen glykol)decylphenylether). Teplota směsi byla zvýšena na 40 °C. Směs styrenu (15 cm³), AIBN (0,1 g) jako iniciátoru a CaCO₃ (2,4 nebo 8 g) byla přidána po 10-minutové ultrazvukové přípravě. Teplota směsi byla zvýšena na 85 °C a udržována 1,5 h, pak zvýšena na 90 °C a udržována 0,5 h. Emulze byla nalita do kádinky, kam bylo následně přidáno 10 cm³ 20% vodného roztoku AlCl₃ po hydrolyze. Produkt byl odfiltrován za sníženého tlaku, promyt horkou vodou a usušen. K ohodnocení adheze mezi PS a CaCO₃ byl produkt extrahován xylenem během 12 h za užití aparatury Soxhlet za odstranění volného PS [9].

Konverze monomeru byla 81-85 % v přítomnosti CaCO₃ a 92 % bez přítomnosti CaCO₃, ale jinak probíhala polymerace za stejných podmínek. γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilan byl nutný pro přípravu nanokompozitů se silnou adhezí. Když byl použit neupravený CaCO₃ (stejně podmínky jako vzorek 4 v tabulce 2), dosahovalo množství extrahovatelného PS 82 %. V tabulce 2 jsou zobrazeny podíly CaCO₃ v nanokompozitu, % teoretického výtěžku nanokompozitu, podíl obalení částic CaCO₃ a extrahovatelný podíl PS.

Tab. 2 : Emulzní polymerace s různým množstvím CaCO₃ [9]

vzorek	hmotnostní % CaCO ₃ /styren	výtěžek [%]	podíl obalení dle TGA	extrahovatelný podíl PS [%]
2	59,2	78,8	1,8	29
3	29,6	81,4	4,2	4
4	14,8	81,8	8,1	4

2.3.3 Kompaundování PS a CaCO₃

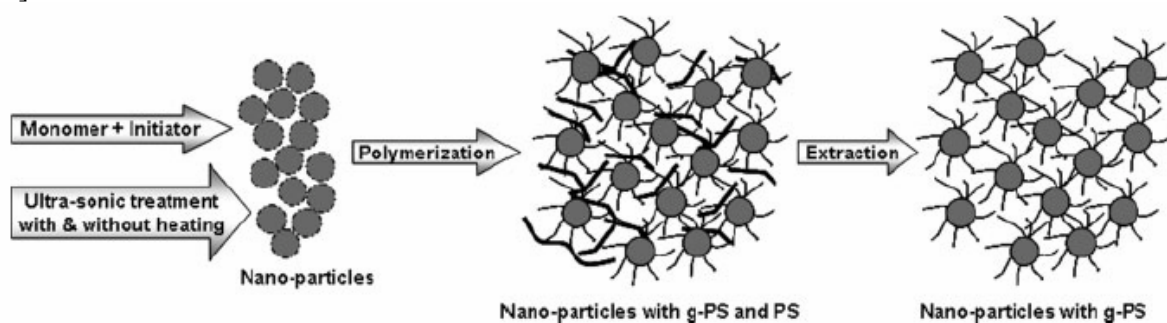
Na přípravu nanokompozitu [10] byl užit syndiotaktický polystyren o M_w = 226 000 a M_w/M_n = 2,8 (zjištěno pomocí gelové permeační chromatografie (GPC)) a nanovápenec upravený kyselinou stearovou. Střední velikost částic CaCO₃ byla určena analýzou TEM (transmisní elektronovou mikroskopií) v rozmezí 40-60 nm. Granulát syndiotaktického PS byl smíchán s 2,5-5 hm% vysráženého nanovápence. Směs PS a nanovápence byla extrudována na 2-šnekovém extrudéru SJ-SH-Z-30 při teplotě 280 °C a rychlosti šneku 100 otáček/min. Produkt byl bez zdržení ochlazován pomocí vodní lázně a granulován [10].

V článku [8] je popsáno míchání ACC (= amorfni CaCO_3) s různými polymery (LLDPE, HDPE, PP, PLA, PS). ACC použitý pro tvorbu nanokompozitů byl připraven pomocí roztoku obsahujícího CaCl_2 a dimethylkarbonát o koncentraci $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a roztoku obsahujícího NaOH o koncentraci $0,03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Před mícháním byl ACC vysušen v sušárně při $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Sušení trvalo 6 h a ACC byl zbaven vázané vody. Při sušení částečně zkrystalizoval na vápenec bez ztráty kulovitého tvaru. Nejprve byl ACC smíšen s polymery ve formě prášku či granulátu za získání 10, 20 nebo 40 obj% CaCO_3 v kompozitu. Pro kompaundaci plniva a polymerů byl užit dvojšnekový mikroextrudér. 5 g směsi bylo dáno do násypky a následně byl materiál vytlačován přes extrudér do formy. Teplota při extruzi byla $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pro nanokompozity obsahující PS, rychlost šneku byla 100 otáček/min. Extruze probíhala v N_2 atmosféře, aby se zabránilo degradaci materiálu [8].

2.3.4 Bloková polymerace styrenu v přítomnosti CaCO_3 a jiných nanoplňiv

Koloidní TiO_2 byl připraven kontrolovanou hydrolyzou TiCl_4 . Povrch TiO_2 byl upraven kyselinou askorbovou-6-palmitátem. Připravené nanokompozity obsahovaly různé množství TiO_2 . Bloková polymerace styrenu byla provedena ve skleněné trubici obsahující 5 cm^3 styrenu s příslušnou koncentrací TiO_2 modifikovaného kyselinou askorbovou-6-palmitátem a AIBN jako iniciátor o koncentraci $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Disperze byla 30 min probublávána dusíkem kvůli odstranění kyslíku a následně uzavřena. Polymerace probíhala ve tmě při $60 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 h. Za stejných podmínek se nechala proběhnout i polymerace styrenu bez TiO_2 . Všechny vzorky byly vysráženy v methanolu, filtrovány a sušeny ve vakuu při $40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 72 h [11].

Styren obsahující 0,3 hm% rozpuštěného dibenzoylperoxidu byl smíšen s částicemi siliky tak, aby silika tvořila 30 hm% vzniklé směsi. Polymerace probíhala v N_2 atmosféře při teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$ po 24 h. PS nenaroubovaný na siliku byl extrahován xylenem. Izolace roubovaného PS z povrchu siliky proběhla následovně: nanočástice siliky a 150 cm^3 12 % vodného roztoku NaOH bylo dáno do baňky a refluxováno 8 h. Vodný roztok byl následně 4x extrahován toluenem. Toluenná vrstva byla promyta vodou a sušena nad horkou deskou za odpaření toluenu. Vzorek byl následně sušen ve vakuové sušárně po 3 h při teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a potom testován metodou FTIR. Získané částice siliky byly smíseny s polypropylenem za vzniku nanokompozitů. Na obrázku 4 je schematicky znázorněn vznik nanokompozitů PS a siliky [12].



Obr. 4 : Schéma přípravy nanokompozitů – roubovaného PS [12].

Příprava nanokompozitu PS/ZnS byla popsána v článku [13]. Methakrylát zinečnatý a thioacetamid byly dispergovány v N,N -dimethylakrylamidu, styrenu a divinylbenzenu za míchání v N_2 atmosféře. Molární poměr methakrylátu zinečnatého ku thioacetamidu byl

1 : 0,85. Hmotnostní poměr N,N - dimethylakrylamid : styren : divinylbenzen byl 10 : 4 : 1. Směs byla následně umístěna ve vodní lázni o teplotě 70 °C za intenzivního míchání trvajícího 4 h. Po přidání 4 hm% AIBN a odplynění byla transparentní směs nalita do skleněné formy. Forma byla uzavřena a umístěna na 24 h do sušárny o teplotě 60 °C. Každou hodinu se teplota zvyšovala o 10 °C do 100 °C a během dalších 3 h byla teplota zvýšena na 110 °C a nakonec během 1 h na 120 °C. Připravený nanokompozit byl transparentní a obsahoval 5, 10, 15 nebo 20 hm% ZnS. Velikost částic ZnS před polymerací i po polymeraci byla okolo 3 nm [13].

V článku [14] byly nanočástice CaCO₃ převedeny z vody do ethanolu a upraveny pomocí kyseliny methakrylové za vytvoření reaktivního rozhraní pomocí iontových vazeb. Přefiltrované a ve styrenu dobře dispergované nanočástice CaCO₃ byly užity pro polymeraci. Disperzní směs byla podrobena blokové polymeraci při teplotě trochu vyšší než 100 °C. Výsledná směs po polymeraci obsahovala více než 80 % pevné fáze. Snímky TEM ukázaly, že částice CaCO₃ o velikosti menší než 100 nm byly v polymerní matici homogenně distribuovány [14].

2.3.5 Suspenzní polymerace vinylchloridu v přítomnosti CaCO₃

Průměrná velikost částic CaCO₃ použitých pro přípravu nanokompozitu byla 44 nm. Nejprve byla připravena pryskyřice PVC/CaCO₃ v dávkové suspenzní polymeraci vinylchloridu v přítomnosti CaCO₃. Reakce probíhala v nerezové nádobě o objemu 30 l se 4 nerezovými plechy rozmístěnými rovnoměrně uvnitř. Míchadlem byla turbína se 4 plochými čepelemi. Reakční směs obsahovala tekutý vinylchlorid jako dispergovanou fázi a deionizovanou vodu jako kontinuální fázi. Reakční teplota byla (54±0,2) °C a tlak byl 3 MPa. Polyvinylacetát a hydroxypropylcelulóza (HPMC) byly užity jako suspenzní činidla iniciátorem byla směs AIBN s 2-ethylhexyl-peroxydikarbonátem (EHP). Když konverze vinylchloridu dosáhla 85 %, byla polymerace zastavena. Získaný produkt měl velikost částic okolo 150 μm a obsahoval 0; 2,5; 5 nebo 7,5 hm% CaCO₃ nanočástic. Složení nanokompozitů bylo: 100 dílů PVC/CaCO₃ nanokompozitu, 7 dílů XP-301 (teplotní stabilizátor, směs Pb solí); 0,6 dílu parafinového vosku (mazadlo) a 0,8 dílu kyseliny stearové. Směs byla smíšená v mixéru velkou rychlostí a následně plastifikována 2-válcovým mlýnkem po 10 minut při 180 °C. Kompozitní díly o rozměrech 200x80x3,2 mm³ byly tvarovány stlačením při 175 °C po 8 min s předehřívacím časem 5 min. Zde bylo důležité přesné časování, aby vzorky měly stejnou tepelnou historii, čímž by se zabránilo rozdílu. Připravené desky byly řezány na tělíška pro tahovou zkoušku ve tvaru dog-bone [15].

2.3.6 Roztoková polymerace MMA v přítomnosti TiO₂

Nanočástice TiO₂ o průměru 4,5 nm byly připraveny kontrolovanou hydrolýzou TiCl₄. Povrchová úprava koloidních částic TiO₂ byla provedena slitím 20 cm³ vodného roztoku TiO₂ o koncentraci 0,15 mol·dm⁻³ s 0,2486 g kyseliny askorbové-6-palmitátu rozpuštěné ve směsi 4 cm³ methanolu a 10 cm³ toluenu. Modifikované částice TiO₂ byly vytřepány do toluenu, odstředěny a rozdispergovány. TiO₂/PMMA nanokompozit byl získán radikálovou polymerací PMMA v toluenu obsahujícím povrchově upravené nanočástice TiO₂ (0,02 mol MMA, 2·10⁻⁴ mol azobisisobutyronitrilu jako iniciátoru v 10 cm³ toluenu s různými koncentracemi částic TiO₂). Všechny vzorky byly probublávány 30 minut dusíkem. Polymerace proběhla ve tmě během 8,5 h při teplotě 60 °C. Vzorky byly vysráženy v hexanu, přefiltrovány a sušeny 72 h ve vakuu za pokojové teploty [16].

2.4 Metody charakterizace nanočástic CaCO₃ a polymerních nanokompozitů

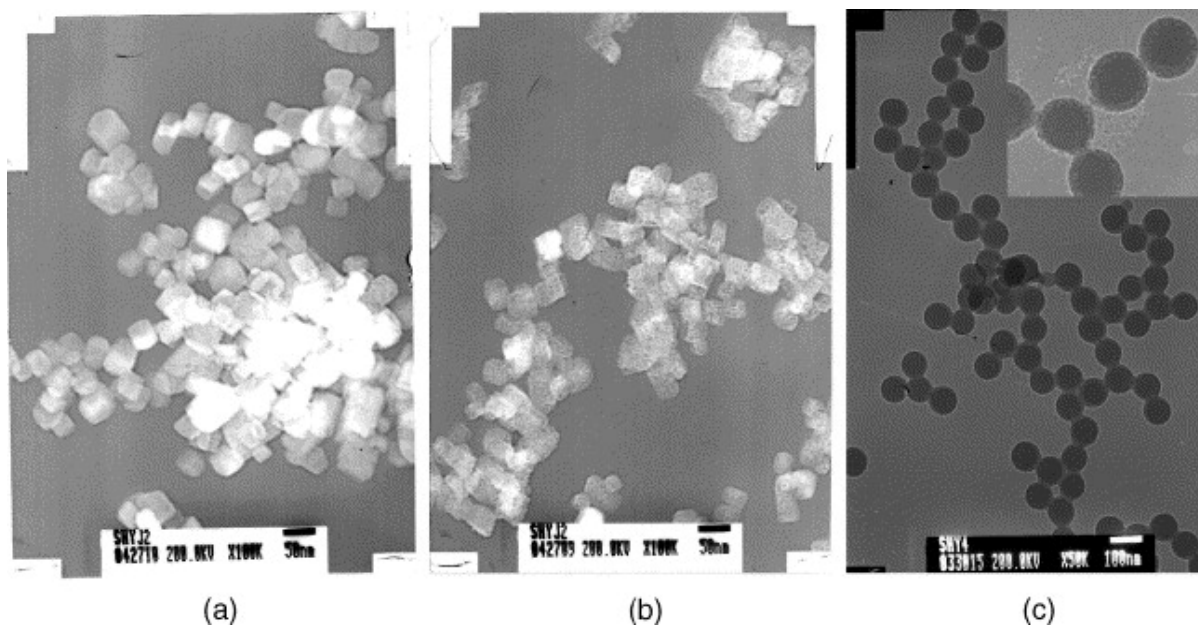
2.4.1 Elektronová mikroskopie (TEM, SEM)

Struktura vzorku je pozorována ve vakuu pomocí svazku elektronů vzniklém emisí elektronů na katodě a urychlovaném směrem k anodě. Svazek je fokusován elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby došlo k požadovanému zvětšení. Při transmisní elektronové mikroskopii (TEM) jsou některé elektrony ve svazku odchýleny z původního směru interakcemi se vzorkem. Obraz je ale tvořen dopadem převážně neodchýlených elektronů na zobrazovací systém (odchýlené elektrony jsou vyloučeny ze svazku pomocí clony). Při řádkovací elektronové mikroskopii (SEM) vyráží svazek elektronů elektrony z povrchu vzorku. Vyražené elektrony jsou potenciálem přitahovány na detektory, které vytváří signál zpracovatelný v zobrazovacím systému. Výsledkem je snímek zachycující povrchovou strukturu vzorku [17].

Při charakterizaci nanočástic CaCO₃ byla autory zdrojových článků užívána převážně TEM – např. pro nanočástice CaCO₃ modifikované lněným olejem [1], oleanem sodným [4], dihydrogenfosforečnanem oktadecylnatým [5] a γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanem [9] a nanočástice CaCO₃ připravené konverzí CaCl₂ s Na₂CO₃ [7]. SEM byla použita pouze pro nanočástice vzniklé konverzí CaCl₂ a CO₂ vzniklého rozkladem dimethylkarbonátu [8]. U charakterizace nanokompozitů byla SEM používána pro PMMA/CaCO₃ připravené emulzní polymerací [2,3]. Pro nanokompozity PS/CaCO₃ připravené emulzní polymerací byla užita TEM [4,9]. Ve zdrojích týkajících se přípravy nanokompozitů PS/CaCO₃ kompaundováním, příp. blokovou polymerací nebyly snímky součástí zdrojů.

Příkladem TEM snímků je obrázek 5 zobrazující holý CaCO₃, modifikovaný CaCO₃ a nanokompozit PS/CaCO₃. Všechny látky byly vzaty z emulzního systému po skončení reakce. Velikost částic CaCO₃ pro oba případy byla 40 – 60 nm. Čistý CaCO₃ má hladký povrch a modifikovaný obsahoval tečky, které ukazovaly na ukládání vzniklého oleanu vápenatého. Na snímku nanokompozitu lze rozlišit jádro z CaCO₃ a polystyrenový obal. Průměr CaCO₃ částic byl 10 až 60 nm [4].

TEM byla snímána i rostoucí vlákna z CaCO₃ připraveného konverzí CaCl₂ a Na₂CO₃ [7]. Snímky byly pořízeny 10 min, 1 h, 4 h a 48 h po odebrání vzorku z reakční směsi (po ukončení míchání). Po 10 min měly částice v průměru méně než 10 nm, po 1 h měl CaCO₃ tendenci tvořit vlákna, po 4 h měla vlákna délku už několik set nm a po 48 h byla dlouhá 10 μ m s průměrem 5-30 nm [7].



Obr. 5 : TEM snímky (a) neupraveného CaCO_3 , (b) modifikovaného CaCO_3 oleanem sodným a (c) kompozitní nanočástice PS/CaCO_3 50 x zvětšené (vložený snímek: zvětšeno 100 x) [4].

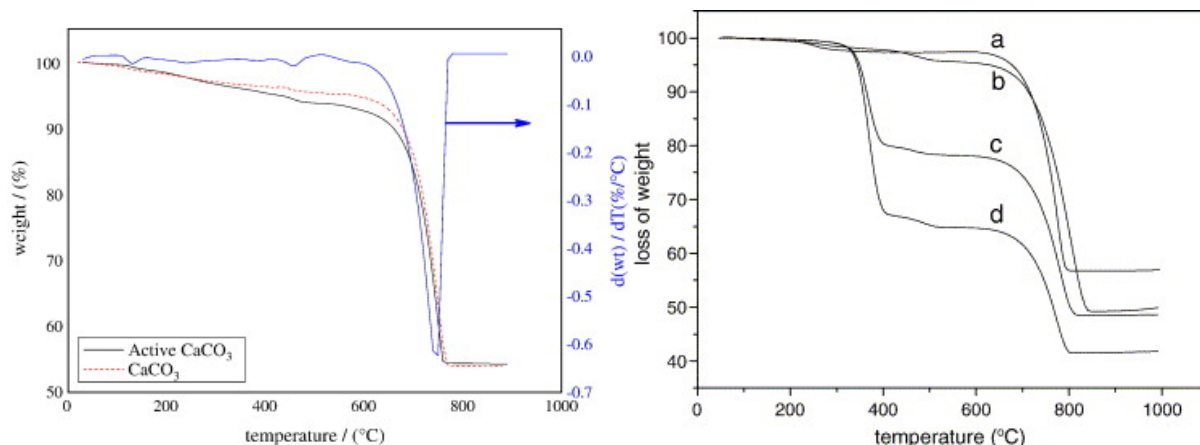
2.4.2 Termogravimetrická analýza, diferenciální termogravimetrie (TGA, DTG)

Termogravimetrická analýza (TGA) nebo zkráceně termogravimetrie (TG) je analýza, která kvantitativně sleduje změny hmotnosti vzorku v závislosti na čase za konstantní teploty nebo v závislosti na stoupající teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která je závislostí aktuální hmotnosti na čase a teplotě. Lepší rozlišení probíhajících procesů se zobrazí na křivce diferenciální termogravimetrie (DTG), která je první derivací termogravimetrické křivky [18].

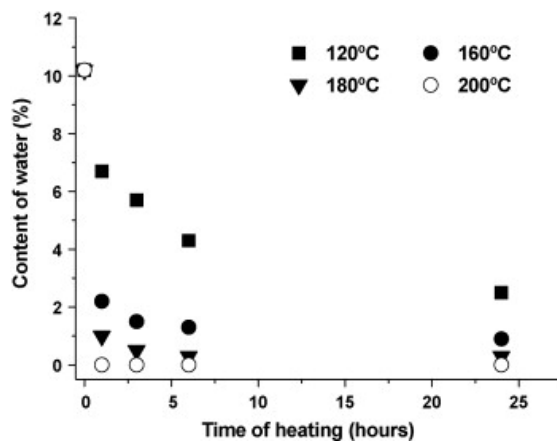
Obrázek 6 (vlevo) obsahuje termogravimetrickou křivku tj. graf závislosti úbytku hmotnosti částic na teplotě pro nanočástice CaCO_3 bez povrchové úpravy i částice CaCO_3 modifikované lněným olejem a také křivku DTG. Nejdříve zde došlo ke ztrátě vody (170 °C) a následně k rozložení lněného oleje (nad 240 °C) a CaCO_3 (nad 700 °C) [1]. Podobně vypadají termogravimetrické křivky pro nanočástice CaCO_3 modifikované dihydrogenfosforečnanem oktadecylnatým. Modifikující činidlo se rozkládá v rozmezí teplot od 200 do 500 °C, úbytek hmotnosti je větší než 1 hm% modifikujícího činidla [5].

Termogravimetrické křivky nanočástic CaCO_3 a nanokompozitů složených z PS a CaCO_3 se zásadně liší, jak ukazuje obrázek 6 (vpravo). CaCO_3 bez modifikace i modifikovaný oleanem sodným mají podobné TGA křivky jako na obrázku 6. Lze pozorovat odpaření vody při asi 200 °C (2,5 hm%) a rozklad oleanu mezi 400 a 500 °C (1-2 hm%). U nanokompozitů dochází v rozmezí teplot asi 350-500 °C k rozkladu PS provázeným hmotnostním úbytkem 22 % (po extrakci volného PS) a 36 % (bez extrakce)). Nad 700 °C následuje ve všech případech rozklad CaCO_3 [4].

Izotermická termogravimetrie, tj. závislost úbytku hmotnosti na čase za konstantní teploty byla využita pro zjištění úbytku vody v nanočásticích CaCO_3 za teplot 120 až 200 °C. Jednalo se o nanočástice CaCO_3 připravené z CaCl_2 a dimethylkarbonátu. Získané hodnoty zobrazuje obrázek 7 [8].



Obrázek 6: Křivky TG a DTG nanočástic CaCO_3 bez modifikace a s modifikací lněným olejem [1] (vlevo), TGA CaCO_3 (a), CaCO_3 modifikovaného olejem sodným (b), kompozitu PS/ CaCO_3 po extrakci PS (c) a PS/ CaCO_3 kompozitu bez provedení extrakce PS (d) (vpravo) [4]



Obr. 7 : TGA stanovení zůstatkové vody při sušení částic CaCO_3 [8].

2.4.3 Infračervená spektroskopie (FTIR)

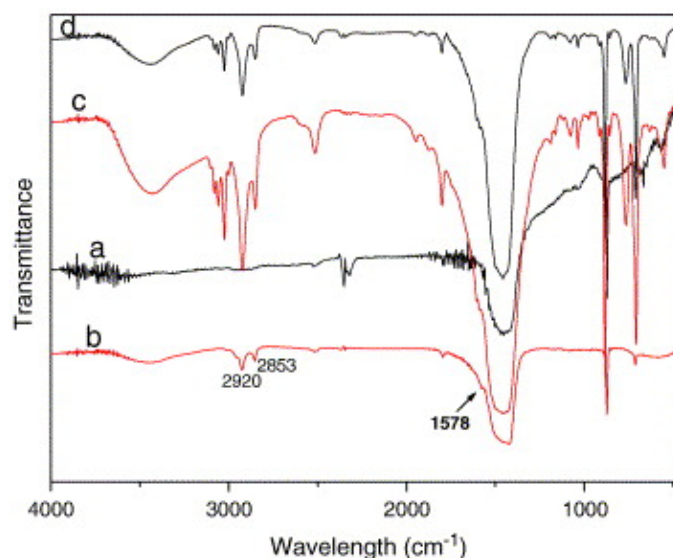
Infračervená spektroskopie (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) se užívá ke stanovení charakteristických vazebných skupin polarizovatelných částí molekul. Technika je založena na měření pohlcení infračerveného záření (vlnové délky v rozmezí 0,78 – 1000 μm , což odpovídá vlnočtu v rozmezí 12800 – 10 cm^{-1}). Rozsah vlnočtů bývá rozdělen na blízkou, střední a vzdálenou oblast. K charakterizaci nanočástic CaCO_3 a připravených nanokompozitů PS/ CaCO_3 a PMMA/ CaCO_3 byly autory zdrojových článků užita pouze střední oblast vlnočtů v rozmezí asi (200) 400 – 4000 cm^{-1} .

Principem metody je absorpce infračerveného záření, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekul. Výsledkem je grafická závislost transmitance (T) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem ku intenzitě záření vycházející ze zdroje. FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) umožňuje měření i silně absorbujících vzorků. [19].

Obrázek 8 ukazuje infračervená spektra čistého CaCO_3 , olejem sodným modifikovaného CaCO_3 , kompozitu PS/ CaCO_3 a kompozitu PS/ CaCO_3 po extrakci. U křivky modifikovaného CaCO_3 jsou kromě charakteristického píku vibrace vazebné skupiny CO_3^{2-} (necelých 1500 cm^{-1}) ještě hodnoty vlnočtů 2920 a 2853 cm^{-1} patřící symetrickým a asymetrickým

valenčním vibračním vazeb H–C–H. Vrchol o hodnotě 1578 cm^{-1} indikuje přítomnost vápenatého kationtu navázaného na karboxylovou skupinu a tedy přítomnost oleanu vápenatého. Křivky pro nanokompozit PS/CaCO₃ ukazují vrcholy v hodnotách $3060\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 1795 cm^{-1} a 700 cm^{-1} typické pro PS a 1457 cm^{-1} a 873 cm^{-1} typické pro částice CaCO₃. Křivka pro nanokompozit PS/CaCO₃ po extrakci má však nižší intenzitu, a proto není vhodné extrahovat PS kompozity xylenem [4].

FTIR spektra pro nanočástice CaCO₃ modifikované lněným olejem a dihydrogenfosforečnanem oktadecylnatým ukazují rovněž hodnoty vlnočtu typické pro vazby H–C–H a navíc vrchol pro vlnočtu 3024 cm^{-1} pro vazby C=C–H [1] a 1029 cm^{-1} pro symetrické valenční vibrace vazby P–O [5]. IR spektrum PMMA/CaCO₃ nanokompozitu obsahuje (kromě dalších hodnot) hodnoty vlnočtu odpovídajícího valenčním vibračním 1145 , 1192 , 1240 , 1272 a 1728 cm^{-1} ukazujícím na přítomnost vazeb C=O a C–O [2]. Analýza FTIR ukázala, že ACC (amorfní CaCO₃ připravený z dimethylkarbonátu a CaCl₂) obsahoval v malém množství i krystalickou fázi – vápenec, pro něhož je typická hodnota vlnočtu 712 cm^{-1} [8].

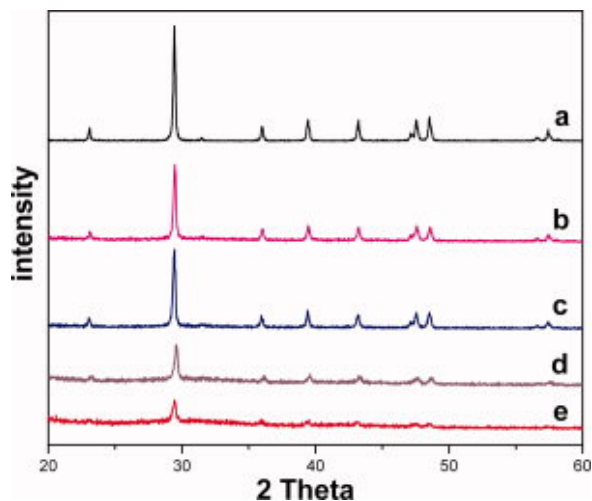


Obr. 8 : IR spektrum čistého CaCO₃ (a), modifikovaného CaCO₃ (b), PS/CaCO₃ kompozitu (c) a kompozitu PS/CaCO₃ po extrakci (d) [4].

2.4.4 Rentgenová difrakce (XRD)

Principem je rozptylování rentgenového záření procházejícího vzorkem. Rozptyl záření je způsoben interakcí záření s elektrony jednotlivých atomů. Intenzita rozptýleného záření je úměrná atomovému číslu Z (počet elektronů v elektronovém obalu daného atomu). V prostorově uspořádané periodické struktuře krystalu dochází k interferenci záření a v určitých směrech dochází ke vzniku difrakčních maxim. Intenzita maxim závisí na množství atomů v příslušných difrakčních rovinách [20].

Obrázek 9 obsahuje XRD hodnoty pro CaCO₃ modifikovaný kyselinou olejovou a PMMA/CaCO₃ nanokompozity s různým obsahem CaCO₃ 28. Na obrázku byly pozorovány difrakční vrcholy o hodnotách $29,35^\circ$, $39,42^\circ$, $47,50^\circ$ a $48,62^\circ$, které odpovídají krystalům vápence. Velikost vrcholů odpovídala množství CaCO₃ a vrstvě PMMA [2].



Obr. 9 : XRD hodnoty pro CaCO_3 modifikovaný kyselinou olejovou (a), PMMA/ CaCO_3 kompozity s 28,1 % CaCO_3 (b), s 23,2 % CaCO_3 (c), s 18,2 % CaCO_3 (d) a s 7,1 % CaCO_3 (e) [2].

2.4.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

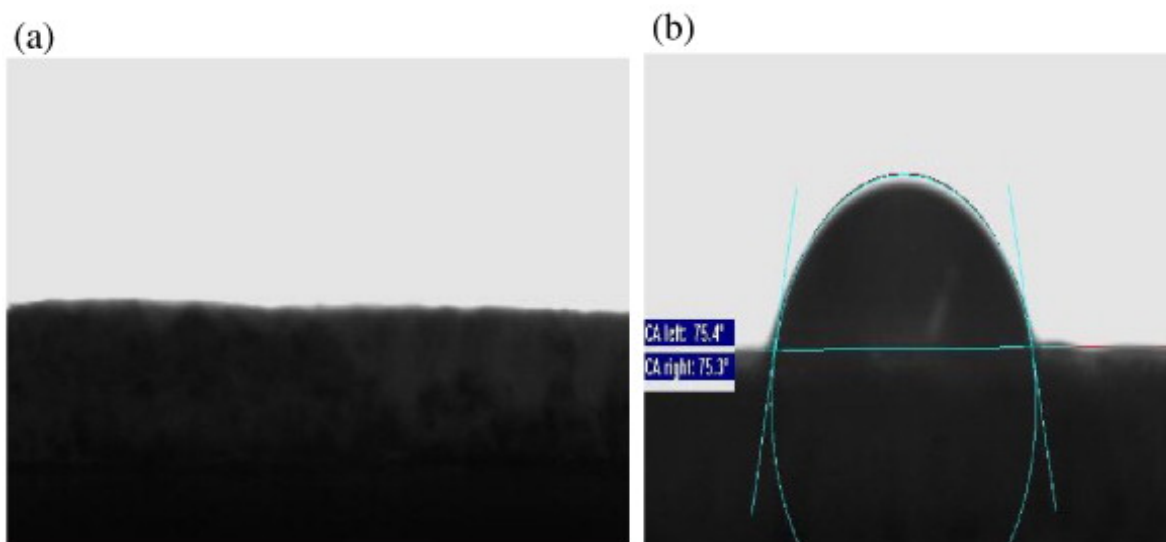
V průběhu DSC se vzorek podrobí lineárnímu ohřevu, při kterém se plynule měří rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. Teplota měřeného vzorku je udržována izotermní se srovnávacím vzorkem dodáváním tepla do srovnávacího vzorku. Množství tepla dodaného do srovnávacího vzorku se zapisuje v závislosti na času či teplotě. Používají se malé vzorky (v mg), u kterých je tepelný spád snížen na minimum. Malá tepelná kapacita systému umožňuje ohřevy o rychlosti v desítkách K za minutu. DSC umožňuje stanovení termodynamických parametrů vzorků v intervalu teplot od $-150\text{ }^\circ\text{C}$ do $700\text{ }^\circ\text{C}$. U polymerních materiálů se měří teplota tání, krystalizace a zesklnění, měrná tepelná kapacita a hodnota krystalinity [21].

2.4.6 Měření kontaktních úhlů

Hodnota aktivního úhlu vyjadřuje smáčivost daného povrchu určitou kapalinou – např. vodou. V případě vody určí hodnoty kontaktního úhlu, zda je povrch hydrofilní nebo hydrofobní a v jaké míře. Čím je hodnota kontaktního úhlu vyšší, tím je povrch hydrofobnější. Voda na hydrofobním povrchu tvoří kapičky, které mají co nejmenší kontakt s daným povrchem. Čím klesá hodnota kontaktního úhlu, tím je větší kontakt vody a povrchu až nakonec při nulové hodnotě je povrch materiálu vodou úplně smáčen. Povrch částic CaCO_3 je hydrofilní. Aby mohly mít částice CaCO_3 dobrou adhezi k PS, musí být hydrofobní, což se zajistí obalením částic CaCO_3 látkami majícím ve svých molekulách polární část (styk s CaCO_3) a nepolární část (styk s PS).

Na obrázku 10 je po kápnutí vody na povrch kontaktní úhel 0° v případě neaktivního CaCO_3 a až $75,3^\circ$ u aktivního CaCO_3 obsahujícího 3 hmotnostní % lněného oleje. Aktivní CaCO_3 je tedy značně hydrofobní [1].

Kontaktní úhel pro CaCO_3 modifikovaný stearanem sodným je $125,96^\circ$, kyselinou olejovou $111,30^\circ$ a PMMA $42,67^\circ$. První 2 povrchy jsou hydrofobní, což zvyšuje mísitelnost monomeru MMA a částic CaCO_3 v emulzním systému. Třetí povrch je modifikovaný PMMA je hydrofilní [3].



Obr. 10 : Kontaktní úhly – neaktivní (hydrofilní) CaCO_3 (a) a aktivní (hydrofobní) CaCO_3 (b) [1].

2.4.7 Tahové zkoušky

Nejedná se o obecný popis tahových zkoušek, ale o popis použitý autory jednoho ze zdrojových článků. Mechanické vlastnosti kompozitů obsahujících 10 obj% CaCO_3 byly zkoumány tahovými testy na přístroji Instron 4200 vybaveným komorou se silou od 0,1 do 1 kN s rychlostí posuvu křížové hlavy 10 mm/min. Pro měření vzorků ve tvaru dogbone ($2 \times 15 \times 0,16 \pm 0,02$ mm) byly vyříznuty z filmu připraveného z extrudovaných těles v hydraulickém lisu při teplotě 180 °C pod tlakem 40 kN [8].

2.4.8 Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskopie je optická zobrazovací technika využívající bodového rastru laseru po povrchu vzorku, což umožňuje 3D zobrazení pozorovaného vzorku. K vytvoření kontrastu je užita reflexe. Metoda slouží především k zobrazení povrchu vzorku, pozorování vnitřní morfologie je omezeno transparentností. Laserový mikroskop rastrovacího typu vysílá paprsek vždy na určité místo vzorku a pohybuje paprskem po osách X a Y. Odražené světlo je zachyceno a získaný obraz odeslán na monitor. Při mikroskopování je užita clona se štěrbinou, která zachytí světlo odražené z míst vzorku ležících mimo oblast zaostření, čímž nedojde k rozmazání obrazu jako u optického mikroskopu [22].

2.5 Shrnutí teoretické části

V teoretické části byly popsány metody přípravy nanočástic CaCO_3 včetně povrchové úpravy a přípravy nanokompozitů pomocí emulzní, blokové, roztokové a suspenzní polymerace a pomocí smísení extrudováním. Kvůli problému nalezení rozsáhlejšího zdroje popisujícího přípravu nanokompozitu obsahujícího PS a CaCO_3 byly zvoleny přípravy s jinými plnivými – ZnS [13], TiO_2 [11,16] a SiO_2 [12]. Stejně tak byl PS v některých případech zastoupen PMMA [2,3,16] a PVC [15]. Získané produkty byly charakterizovány mnoha metodami – TEM, SEM, TGA, DTG, FTIR, XRD a DSC a u povrchu CaCO_3 byl zjišťován kontaktní úhel. Byly pořizovány i SEM a TEM snímky. Následující text nabízí porovnání především velikosti, tvaru částic a tepelné stability CaCO_3 i nanokompozitů.

U částic CaCO_3 je důležitá jejich velikost, tvar, aktivní podíl, tepelná odolnost a hydrofobnost. Při užití různých způsobů přípravy měly tyto vlastnosti různé hodnoty. Ne u všech zdrojů však byly uvedeny hodnoty pro všechny vlastnosti, a tak zde uvedené informace nejsou úplně ucelené. Co se týče velikosti, byly nejmenší částice upraveny pomocí γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanu a měly velikost 13-43 nm [9] dále pomocí kyseliny olejové a stearanu sodného [3] s velikostí 40 nm. Větší částice poskytovala úprava pomocí oleanu sodného [4] a to 80 nm a dihydrogenfosforečnanu oktadecylnatého (DPO) [5] s rozměrem 50-200 nm, ale největší částice byly připraveny pomocí CaCl_2 a dimethylkarbonátu – 700nm [8]. Různé byly i tvary částic – oválné částice po úpravě lněným olejem [1], oválné či nepravidelné po úpravě pomocí DPO [5], či kulovité [8]. Byla připravena i vlákna CaCO_3 o délce 5-10 μm a průměru 5-30 nm konverzí CaCl_2 a Na_2CO_3 [7]. Aktivní podíl částic, pokud byl uveden, byl vysoký - přes 90 % při přidání 1 % DPO [5] a 99,07 % při užití 3 % lněného oleje [1]. Tepelná odolnost byla zjišťována termogravimetricky. Organický obal částic CaCO_3 se rozkládal při různých teplotách – např. lněný olej při 240-460 °C [1] a DPO při 220-700 °C [5]. Hydrofobnost zajistí dobrou adhezi plniva a polymeru. Bývá zjišťována měřením kontaktního úhlu kapky kapaliny na povrchu materiálu, zde kapky vody. Malé smáčení (a tedy hydrofobnost povrchu) bývá potvrzena měřením vykazujícím vysoké hodnoty kontaktního úhlu. Kontaktní úhel byl na povrchu neupravených částic CaCO_3 0° [1], ale při užití 3 % lněného oleje vzrostl na 75,3° [1]. Vyšší hodnoty kontaktního úhlu byly dosaženy pomocí kyseliny olejové (111,30°) a stearanu sodného (125,96°) [3].

Byla zjišťována i velikost částic připravených nanokompozitů, či plniva v nich obsaženého. Při užití emulzní polymerace byla velikost částic čistého PMMA 150 nm [3] a při polymeraci s CaCO_3 plnivem vzrůstala na 260 nm (užit čistý CaCO_3), 310 nm (užit CaCO_3 upravený kyselinou olejovou) a 420 nm (užit CaCO_3 upravený stearanem sodným) [3]. Při užití CaCO_3 upraveného kyselinou olejovou byla velikost 400 nm dle článku [2]. Dle obou článků [2,3] byly připravené částice kulovité. Při emulzní polymeraci PS byla velikost připravených částic 40-60 nm (užit CaCO_3 upravený oleanem sodným) [4] a 50 nm (užit CaCO_3 upravený γ -methakryloxypropyl-trimethoxysilanem) [9]. I zde byly částice v obou případech kulovité [4,9]. Velikost částic byla uváděna i při přípravě pomocí blokové polymerace PS či směšování nanoplňniva s PS. Zde se zřejmě jednalo o velikost částic nanoplňniva, která byla 40-60 nm [10] a menší než 100 nm [14].

Důležitá je termická stabilita nanokompozitů a případná odlišnost od termické stability čistého polymeru zjišťovaná termogravimetricky. U připraveného nanokompozitu PMMA/ CaCO_3 se PMMA rozkládal v teplotním rozmezí 270-400 °C, což přítomnost nanoplňniva ovlivnila minimálně [2]. U emulzní polymeraci připraveného nanokompozitu PS/ CaCO_3 se PS rozkládal při 350-500 °C a CaCO_3 při 550-800 °C. I v tomto případě nebyla téměř zvýšena termická odolnost pomocí nanoplňniva [4]. Podobné hodnoty teplot vykazuje i stejný typ nanokompozitu připravený dle článku [9]. Zvýšena byla termická stabilita plniva odolnost nanokompozitu TiO_2 /PS, kdy rozklad PS probíhal buď v intervalu 350-430 °C bez přítomnosti TiO_2 a 400-470 °C v přítomnosti TiO_2 , vše v N_2 atmosféře [11]. U nanokompozitů PS/ CaCO_3 připravených smísením extruzí nebyla TGA provedena [10,8].

3 CÍL PRÁCE

Pro experimentální zkoumání metod přípravy nanokompozitů byl vybrán systém PS/CaCO₃. Cílem práce je připravit různými metodami nanokompozity složené z polystyrenu (PS) jako matrice a povrchově upravených částic CaCO₃ jako nanoplňiva. Nejprve se vybranou metodou připraví nanočástice CaCO₃ za použití poznatků shromážděných v teoretické části. Z připravených nanočástic a styrenu či PS budou vytvořeny nanokompozity pomocí metod, jejichž postupy jsou popsány v teoretické části. Postupy přípravy CaCO₃ a nanokompozitů budou utvořeny pomocí poznatků z návodů uvedených v teoretické části a budou upraveny dle dostupných podmínek. K přípravě nanokompozitů bude užita emulzní a bloková polymerace. Nanokompozity budou připraveny i smísením taveniny PS a nanočástic CaCO₃ (kompaundováním). K přípravě nanokompozitů nebude užita suspenzní a roztoková polymerace uvedená v teoretické části. Tyto dva způsoby přípravy nanokompozitů budou vynechány z důvodu rozsahu práce a roztoková polymerace navíc kvůli potřebě organických rozpouštědel. Připravené vzorky budou charakterizovány dostupnými popsánymi metodami.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Seznam chemikálií

Tab. 3 : Seznam použitých chemikálií, * používána tlaková láhev 1,2 MPa, ** byl použit styren vakuově predestilovaný pod argonem, teplota par 25 °C, p=20-40 mbar, sušidlo CaH₂, ***používán připravený 0,1M roztok.

název	vzorec, M _r	čistota	výrobce či dodavatel	šarže	CAS
oxid vápenatý	CaO, 56,08	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.	2008 11187	1305-78-8
oxid uhličitý*	CO ₂ , 44,01	99,5%	Siad Czech spol., s.r.o.	1013	000124- 38-9
olean sodný	C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na, 304,44	čistý	nezjištěno	nezjištěno	143-19-1
uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃ , 106,00	p.a.	Lachema,n.p.	47273 0478	497-19-8
dusičnan vápenatý tetrahydrát	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O, 236,15	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.	2008 07318	13477-34- 4
styren**	C ₈ H ₈ , 104,00	technický	Brenntag ČR,s.r.o.	442321	100-42-5
dibenzoylperoxid	C ₈ H ₁₀ O ₄ , 242,23	97%	Fluka	424959 1 52904165	94-26-0
peroxodisíran draselný	K ₂ S ₂ O ₈	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.	50210 0303	7727-21-1
chlorid sodný	NaCl, 58,44	p.a.	Lach-Ner,s.r.o.	2008 12906	7647-14-5
dusičnan stříbrný ***	AgNO ₃ , 169,88	min. 99,8%	Lach-Ner,s.r.o.	2007 105970	7761-88-8
polystyren	PS KRASTEN 154	-	Synthos Kralupy n. Vlt., a.s.	9001 K0807 107	-
polyethylen (Bralen)	LDPE	-	Slovnaft Petrochemicals	RB 03 23	-
hexan	C ₆ H ₁₄ ,	čistý	Lachema, a.s.	30555 0502	110-54-3
toluen	C ₇ H ₈	čistý	Lach-Ner,s.r.o.	PP 2009 11596	108-88-3
kyselina chlorovodíková	HCl	35%, p.a.	Lach-Ner,s.r.o.	31174090 6	7647-01-0
ethanol	C ₂ H ₆ O, 46,04	96,29 %	Moravský lihovar Kojetín, a.s.	266 2010	64-17-5

4.2 Použité přístroje

- mikroskop LEXT OLS 3000, (výrobce Olympus, Japan)
- sušárna ECOCELL (výrobce Brněnská medicínská technika, a.s., ČR)
- digitální fotoaparát FinePix F11 (výrobce FUJI PHOTO FILM CO., LTD., Japan)
- ultrazvuková lázeň Kraintek K12 (výrobce Vitrum, s.r.o., SK)
- magnetická míchačka, (výrobce LAVAT CHOTUTICE, ČR)
- vařič (výrobce ETA, Hlinsko, ČR)
- míchačka RW16 basic (výrobce Kika Werke, Germany)
- mixér (výrobce Brabender Duisburg, Germany)
- lis, 300 kN (výrobce FONTIJNE PRESSES, Netherlands)
- rastrovací elektronový mikroskop Phillips XL 30 (výrobce Philips, Netherlands)
- energiový disperzní spektrometr EDAX (USA)

4.3 Příprava plniva konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 + povrchová úprava částic oleaneem sodným

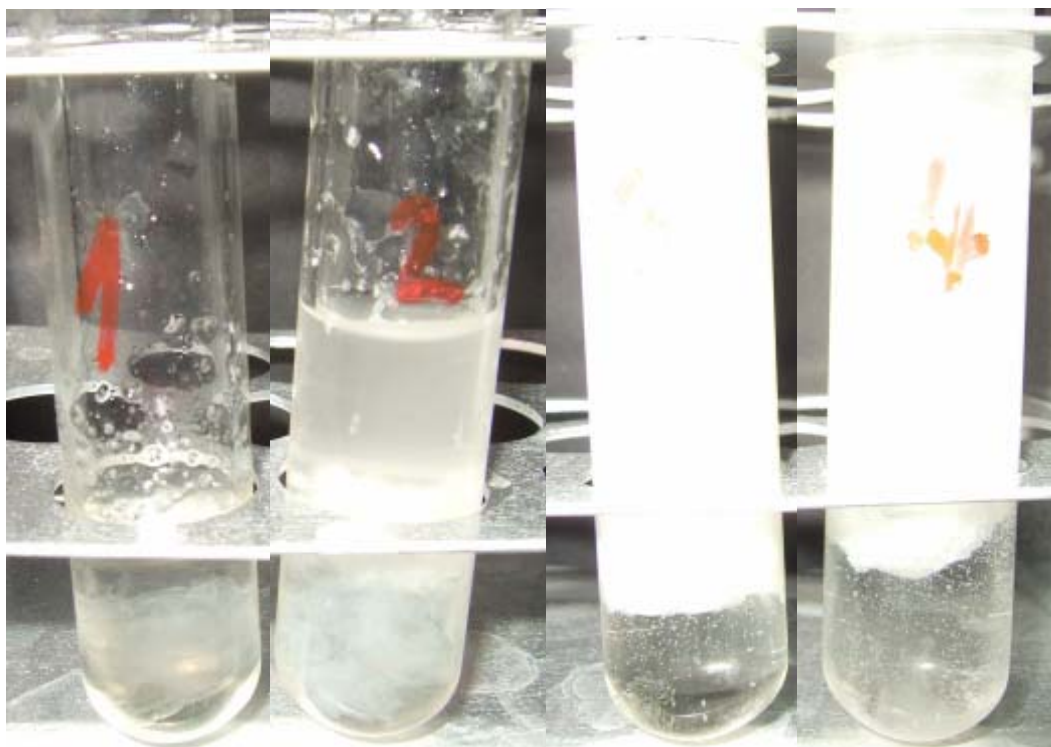
Výběr koncentrace výchozích roztoků $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3

Byly připraveny přibližně nasycené roztoky složené z 10,0 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 4 cm³ destilované vody (3,5 mol·dm⁻³) a 4,5 g Na_2CO_3 a 20 cm³ destilované vody (2,1 mol·dm⁻³). Z roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bylo vždy pipetou odebrán 1 cm³ a dán do zkumavky, kam byla následně přidána destilovaná voda a nakonec 1,7 cm³ roztoku Na_2CO_3 . V reakční směsi docházelo k reakci dle rovnice 5. Další údaje jsou v tabulce 4 a na obrázku 11:



Tab. 4 : *Výsledky smíchání přibližně nasycených roztoků $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 a dest. vody*

číslo zkumavky	destilovaná voda [cm ³]	přibližná koncentrace CaCO_3 [mol·dm ⁻³]	vzhled
1	-	1,32	bezbarvý gel (stáním zbělal)
2	2,7	0,56	světle bílý gel
3	8,1	0,33	bílá sraženina
4	13,5	0,22	bílá sraženina



Obr. 11 : Zleva doprava jsou zkumavky č. 1-4 (číslo 3 je z fotografie nezřetelné) o složení uvedeném v tabulce 4.

Příprava povrchově upravených částic CaCO_3

K přípravě byly užity roztoky $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 3,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 6,66 \text{ g}$) a Na_2CO_3 ($c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,99 \text{ g}$), které zbyly z výběru koncentrace výchozích roztoků. Roztoky nebyly ředěny, protože cílem byl bezbarvý gel, který vznikl pouze při smísení přibližně nasycených roztoků.

Do roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ byl za míchání na magnetické míchače vlit roztok Na_2CO_3 . Bylo naváženo 0,0542 g (teoreticky 0,0564 g, tj. 2 hm% neupraveného CaCO_3) oleanu sodného a rozpuštěno v asi 6,5 cm^3 vody. Roztok oleanu sodného byl vlit do již zbělalého gelu a vzniklá směs byla zahřívána na teplotu asi 80 °C za vzniku bílé pěny na hladině, která po ochlazení zmizela.

Plnivo po přípravě sedimentovalo na dno, což znamená, že obsahovalo velké množství větších částic. Mikroskopování bylo provedeno s částicemi s pomalejší sedimentací.

Velikost připravených částic odebraných ze suspenze byla 0,3-5 μm . Asi třetina hmotnosti připraveného plniva byla tvořena NaNO_3 . Připravená suspenze nebyla vícekrát promývána a filtrována, aby se zamezilo případné ztrátě nejmenších částic CaCO_3 .

Připravená suspenze byla zfiltrována na fritě za sníženého tlaku a vysušena v sušárně při zhruba 40 °C. Teoretický výtěžek byl 2,8 g, skutečný 4,2 g (1,4 g navíc tvořil NaNO_3 vzniklý konverzí solí). Připravené plnivo bylo použito na přípravu kompozitu PS/ CaCO_3 připraveného emulzní a blokovou polymerací. Pro přípravu kompozitu smísením polystyrenu KRASTEN 154 a CaCO_3 jako plniva bylo plnivo připraveno jako předtím, lišily se jen navážky zvětšené ve stejném poměru. K přípravě byly užity roztoky připravené z 20,0 g ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a cca 7,75 cm^3 destilované vody, z 9,0 Na_2CO_3 a 40,5 cm^3 destilované vody a z 0,197 g oleanu sodného a 18 cm^3 destilované vody. Suspenze byla při přípravě ohřána za stálého míchání na magnetické míchače na 87 °C. Připravené plnivo bylo odfiltrováno na fritě za

sníženého tlaku a vysušeno v sušárně při teplotě zhruba 40 °C. Teoretický výtěžek byl 8,6 g povrchově upraveného CaCO₃, skutečný výtěžek 8,3 g. Plnivo pravděpodobně obsahovalo výrazně méně NaNO₃ než v předchozím případě.

4.4 Příprava plniva z CaO a CO₂ + povrchová úprava částic oleanem sodným

Příprava 1

Bylo naváženo 0,188 g (teoreticky 0,19 g) CaO a částečně rozpuštěno v destilované vodě o objemu cca 250 cm³ za míchání a ohřevu na magnetické míchače při zahřátí až na 62,5 °C). Vzniklý roztok byl přefiltrován za sníženého tlaku na fritě. Filtrát byl přelit do odměrného válce, kam byla ponořena fritka na probublávání napojená na tlakovou nádobu obsahující CO₂. Roztok Ca(OH)₂ byl probubláván CO₂, přičemž se měnila hodnota pH z 12 na 6-7 (k měření pH užity univerzální pH papírky). Polovina roztoku (115 cm³) byla odlita do kádinky a zbytek užit k přípravě plniva č.2.

Bylo naváženo 0,0098 g (teoreticky 0,0084 g, tj. 5 hm% neupraveného CaCO₃) oleanu sodného a rozpuštěno v asi 5 cm³ vody. Roztok Ca(OH)₂ byl ohřát na asi 75 °C. Následně, za stálého ohřevu a míchání na magnetické míchače, byl ve zhruba minutových intervalech přidáván roztok oleanu sodného během 21 minut za vzniku intenzivně bílého povlaku povrchově upravených částic na hladině. Suspenze byla ochlazená na laboratorní teplotu a byla zfiltrována za sníženého tlaku přes fritu a získaný prášek byl vysušen v sušárně při teplotě přibližně 40 °C.

Příprava 2

Bylo naváženo 0,0091 g (teoreticky 0,0084 g, tj. 5 hm% CaCO₃) oleanu sodného a rozpuštěno v asi 5 cm³ vody. Připravený roztok byl ve zhruba minutových intervalech přidáván během 21 minut (zkouška obalení částic CaCO₃ za laboratorní teploty – zde 24,5 °C) do suspenze CaCO₃ v kádince (115 cm³, oddělen od roztoku Ca(OH)₂ určeného pro přípravu vzorku 1). Roztok byl následně zahřát na 78 °C za vyloučení intenzivně bílého povlaku povrchově upravených částic na hladině, stejně jako v případě vzorku 1. Část částic sedimentovala na dno, velikost připravených částic byla 1-5 μm po ultrazvukové lázni (2x 15 min).

Příprava 3

Oproti vzorku 2 zde byly sníženy koncentrace CaO a oleanu sodného na 1/10 (snaha připravit menší částice než ve vzorku 2). Bylo naváženo 0,040 g (teoreticky 0,038 g) CaO a částečně rozpuštěno v destilované vodě o objemu cca 500 cm³ za míchání a ohřevu na asi 31 °C na magnetické míchače. Vzniklý roztok byl přefiltrován za sníženého tlaku na fritě. Filtrát Ca(OH)₂ byl probubláván CO₂, přičemž se měnila hodnota pH z 9 na 6-7 (k měření užity univerzální pH papírky). Bylo naváženo 0,0041 g (teoreticky 0,0034 g, tj. 5 hm% neupraveného CaCO₃) oleanu sodného a rozpuštěno v asi 12,5 cm³ vody. Připravený roztok byl vlit do suspenze CaCO₃ a následně zahřát na 85 °C. Po několika dnech se na dně a na stěnách vytvořily malé bílé shluky. Velikost připravených částic odebraných ze suspenze (primární částice i shluky) byla 0,5-5 μm po užití ultrazvukové lázně (2 x 15 min).

Příprava 4

Oproti vzorku 2 zde bylo změněno pořadí probublávání roztoku Ca(OH)₂ oxidem uhličitým a přidávání roztoku oleanu sodného. Bylo naváženo 0,189 g (teoreticky 0,19 g) CaO a částečně rozpuštěno v destilované vodě (cca 250 cm³) za míchání a ohřevu až na 47 °C na magnetické míchače. Vzniklý roztok byl přefiltrován za sníženého tlaku na fritě. Filtrát byl přelit zpět do kádinky. Bylo naváženo 0,0162 g (teoreticky 0,0169 g, tj. 5 hm% neupraveného

CaCO₃) oleanu sodného, rozpuštěno v asi 14 cm³ vody a vlito do roztoku Ca(OH)₂ za vzniku slabého bílého zákalu. Hodnota pH byla 11-12 (univerzální pH papírky). Do kádinky s roztokem obsahujícím Ca(OH)₂ a olean sodný byla ponořena fritá na probublávání napojená na tlakovou nádobu obsahující CO₂. Roztok Ca(OH)₂ byl probubláván CO₂, přičemž se měnila hodnota pH z 12 na 6-7 a vznikl bílý zákal. Obsah kádinky byl ohřát na asi 77 °C za stálého míchání na magnetické míchače za vzniku intenzivně bílého povlaku povrchově upravených částic na hladině. Část částic sedimentovala na dno. Velikost připravených částic odebraných ze suspenze byla 0,5-5 μm po užití ultrazvukové lázně (2 x 15 min).

Příprava 5

Oproti vzorku 4 byla příprava vzorku 5 dělána v nádrži ultrazvukové čističky místo užití magnetické míchačky. Bylo naváženo 0,262 g (teoreticky 0,266 g) CaO a rozpuštěno (neúplně) v destilované vodě (cca 350 cm³) za míchání a ohřevu na magnetické míchače (zahřátí až na 43 °C). Vzniklý roztok byl přefiltrován za sníženého tlaku na fritě. Filtrát byl přelit zpět do kádinky a byl 5 min ultrazvukován (lázeň) Bylo naváženo 0,0096 g (teoreticky 0,0095 g, tj. 2 hm% neupraveného CaCO₃) oleanu sodného, rozpuštěno v asi 12 cm³ vody a přiléváno do roztoku Ca(OH)₂ během 26 min v asi 1-min intervalech za působení ultrazvuku. Hodnota pH byla 11-12 (k měření užity univerzální pH papírky). Do kádinky s roztokem obsahujícím Ca(OH)₂ a olean sodný byla ponořena fritá na probublávání napojená na tlakovou nádobu obsahující CO₂. Roztok Ca(OH)₂ byl probubláván CO₂, přičemž se měnila hodnota pH z 12 na 6-7 (k měření užity univerzální pH papírky). Probublávání proběhlo za působení ultrazvuku (14 min včetně přípravy probublávání). Vznikl bílý zákal a matně bílý slabý povlak na hladině. Obsah kádinky byl ohřát během působení ultrazvuku na 65 °C.

Kádinka se suspenzí byla předělána na magnetickou míchačku. Obsah kádinky byl ohřát až na 79 °C za stálého míchání za vzniku intenzivně bílého povlaku povrchově upravených částic na hladině a zeslabení zákalu v suspenzi. Část částic sedimentovala na dno. Velikost připravených částic odebraných ze suspenze byla 0,3-2 μm po ultrazvukové lázni (2 x 15 min) a zakápnutí 3x hexanem a 3x toluenem.

Příprava 6

Za sníženého tlaku bylo přes fritu přefiltrováno 150 cm³ roztoku Ca(OH)₂ (obsah 0,24 g Ca(OH)₂ při předpokládané rozpustnosti 1,6 g Ca(OH)₂ ve 100 g vody při 20 °C dle zdroje [23]) a filtrát přelit do kádinky. Filtrát byl pomocí frity probubláván CO₂ do dosažení pH o hodnotě 7. Bylo naváženo 0,0071 g (teoreticky 0,0065 g, tj. 2 hm% neupraveného CaCO₃) oleanu sodného, rozpuštěno v asi 10 cm³ vody a vlito do suspenze CaCO₃. Suspenze byla následně zahřívána až na zhruba 86 °C za vzniku intenzivně bílého povlaku na hladině, který časem sedimentoval. Částice připravené tímto způsobem byly po filtraci za sníženého tlaku a vysušení v sušárně při teplotě zhruba 40 °C užity pro přípravu kompozitů PS/CaCO₃ emulzní a blokovou polymerací, anebo jako připravená suspenze užity pro přípravu kompozitů PS/CaCO₃ emulzní polymerací s nižší koncentrací plniva.

Konkrétní přípravy pro vybrané kompozity:

Kompozit PS/CaCO₃ připravený emulzní polymerací s 1,98 hm% plniva – plnivo dodáno jako suspenze dle přípravy v předchozím odstavci.

Kompozit PS/CaCO₃ připravený emulzní polymerací s 10 hm% plniva i blokovou polymerací s 1,98 hm% i 10 hm% plniva – příprava plniva z 1,5 dm³ roztoku Ca(OH)₂ a 0,065 g oleanu sodného (zahřívání na vařiči za míchání míchačkou do 90,5 °C).

Kompozit PS/CaCO₃ připravený smísením (kompaundováním) s 1,98 hm% a 5 hm% plniva – příprava plniva z 1,8 dm³ roztoku Ca(OH)₂ a 0,078 g oleanu sodného (zahřívání na vařiči za míchání míchačkou do 89,8 °C).

Všechno plnivo připravené dle přípravy 6 (kromě první malé přípravy pro emulzní polymeraci připravený kompozit PS/CaCO₃) bylo odděleno ze suspenze filtrací za sníženého tlaku na fritě a vysušeno v sušárně při teplotě zhruba 40 °C.

Čištění frit

Frity používané na přefiltrování roztoku Ca(OH)₂ a na probublávání CO₂ přes roztok Ca(OH)₂ byly po 1-2 použitích ponořeny v kádince do destilované vody (cca 400 – 600 cm³), kam bylo přidáno 5-10 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové za následného ohřevu pomocí vařiče do doby než se začaly tvořit v roztoku bubliny (frity již nebyly obklopeny roztokem, ale zadržovaly páru vzniklou varem). Frity byly z roztoku vydělány a ten vylit. Postup byl následně opakován s destilovanou vodou.

Tab. 5 : *Informace týkající se CaCO₃ plniv připravených srážením roztoku Ca(OH)₂ oxidem uhličitým,* Větší množství oleanu naváženo kvůli obtížnému navažování příliš malého množství, ** v případě přípravy většího množství plniva byl užit elektrický vařič, *** jedná se o pomaleji sedimentující částice, připravené suspenze obsahovaly i větší částice podléhající rychlé sedimentaci, **** na velikost částic v mikroskopovaném vzorku měla pravděpodobně větší vliv příprava vzorku než příprava plniva.*

Číslo přípravy	1	2	3	4	5	6
získání Ca(OH) ₂	rozpuštění CaO	rozpuštění CaO	rozpuštění CaO	rozpuštění CaO	rozpuštění CaO	zásobní nasyc. roztok
100 · m(olean sodný)/m(CaCO ₃)	5*	5*	5*	5*	2	2
přidání oleanu	po CO ₂	po CO ₂	po CO ₂	před CO ₂	před CO ₂	po CO ₂
zahřívání	mag. míchačka	mag. míchačka	mag. míchačka	mag. míchačka	ultrazvuk. lázeň	mag. míchačka **
velikost částic [μm]***	nezjištěno	1-5	0,5-5	0,5-5	0,3-2	0,2 -5
dispergace částic ****	-	ultrazvuk. lázeň či bez	ultrazvuk. lázeň	ultrazvuk. lázeň či bez	ultrazvuk. lázeň + zakápnutí toluenem	zakápnutí styrenem

4.5 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃

Návod sestavený dle informací uvedených v teoretické části byl upraven dle dostupnosti chemikálií atd. na postup prováděný v Praktiku z makromolekulární chemie na FCH VUT v Brně [24], který je sestavenému postupu velmi podobný – dobou a teplotou polymerace, druhem a množstvím iniciátoru, množstvím monomeru. Rozdíl je v emulgátoru, ve vysrážení vzniklého PS po skončení polymerace a delší dobou sušení při nižší teplotě.

Konkrétní postup: Do trojhrdlé baňky bylo dáno 70 cm³ destilované vody, 0,5 g oleanu sodného (emulgátor) a 0,1 g K₂S₂O₈. Baňka byla profouknuta inertním plynem (N₂) a její

obsah zahříván na 85-95 °C pomocí vodní lázně již při přípravě roztoku a míchán míchadlem s přibližně střední rychlostí otáček (stupeň 5). Po rozpustění iniciátoru a emulgátoru bylo přidáno 15 cm³ styrenu a obsah baňky dále zahříván a míchán po dobu 1,5 h na výše zmíněnou teplotu a rychlost otáček (stupeň 5). Polymer byl vysrážen vlitím do 200 cm³ přibližně 5% roztoku NaCl a odfiltrován na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku (ve filtrátu proběhla kontrola přítomnosti Cl⁻ iontů pomocí AgNO₃), polymer byl 2x promyt vodou za opakování filtrace a zkoušky přítomnosti Cl⁻ iontů ve filtrátu. Získaný polymer byl sušen při teplotě přibližně 40 °C. Obdobně byly připravovány i kompozity PS/CaCO₃. Odlišnosti příprav jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 6. Vysušené plnivo bylo vždy rozmícháno ve styrenu nebo byla užita připravená suspenze plniva (viz tabulka 6).

4.6 Bloková polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃

Byl připraven roztok skládající se z 60 cm³ styrenu a 0,3 g dibenzoylperoxidu. Do kádinek bylo odváženo příslušné množství plniva a následně vlito 10 cm³ roztoku dibenzoylperoxidu ve styrenu (5 x 10 cm³ roztoku, zbylých 10 cm³ bylo rezervních). Vzniklá suspenze byla převedena do zkumavek, do kterých byl následně po dobu 1 minuty zaváděn dusík za následného uzavření zátkou. Zkumavky byly dány do kádinky s vodou (vodní lázeň). Kádinka se zkumavkami byla následně ultrazvukovým 4x15 minut ultrazvukovou lázní. Teplota lázně byla z počátku přibližně 60 °C, ke konci 70 °C. Kádinka se zkumavkami byla následně předělána na vařič. Vodní lázeň byla ohřívána v rozsahu teplot 85 – 97 °C (po dolití vody do lázně byla teplota menší – 75 až 85 °C, ale vždy jen chvíli) celkem 5 hodin. 5-hodinová doba byla měřena od dosažení teploty 80 °C, teplota 85 °C byla překročena krátce potom. Zkumavky byly následně z lázně vydělány a ochlazeny volně na vzduchu. Další údaje jsou uvedeny v tabulce 7.

4.7 Kompaundování polystyrenu KRASTEN 154 s CaCO₃

Do kelímku s 50,0 g PS KRASTEN 154 bylo vždy nasypáno odvážené množství vybraného plniva a vše bylo promícháno skleněnou tyčinkou. Směs byla následně nasypána do mixéru Brabender, kde byla nastavena rychlost otáčení dvojice šneků na 80 otáček za minutu a teplota na 220 °C.

Směs byla za stálého míchání postupně přidávána do mixéru, následně se odečetly 2 minuty na ohřev na 220 °C a následovalo 10 minut míchání při 220 °C a vyjmutí připraveného kompozitu z mixéru. Rychlost otáček byla nižší (80 otáček za minutu) než udávají zdrojové články (100 otáček za minutu [7,8]) a lišila se i zvolená teplota od nižší hodnoty 200 °C [8] či vyšší hodnoty 280 °C [10]. Mixér byl nejdříve pročištěn pomocí polyethylenu (značka Bralen, RB 03 23), následně byl připraven slepý vzorek (čistý PS KRASTEN 154), následně kompozity obsahující plnivo připravené konverzí Ca(NO₃)₂ a Na₂CO₃ s nižší a potom vyšší koncentrací plniva. Mixér byl pročištěn čistým PS KRASTEN 154 a potom byly připraveny vzorky obsahující plnivo připravené z CaO a CO₂ s nižší a následně vyšší koncentrací. Odlišnosti příprav jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 8.

4.8 Úprava vzorků na mikroskopii

Příprava vzorků plniva pro konfokální mikroskopii

S cílem získat menší částice bylo vyzkoušeno více typů příprav plniva z CaO a CO₂ (konverze Ca(NO₃)₂ a Na₂CO₃ byla užita až při končícím vývoji druhého typu plniva). Vzorky na mikroskopování byly vždy pomocí skleněné tyčinky kápnuty na podložní skličko

a voda se nechala odpařit. Připravené hydrofobní částice CaCO_3 se však vždy shlukly. Použití ultrazvukové lázně před zakápnutím podložního sklíčka (2 x 15 min) nepřineslo výraznější úspěchy. Větší úspěšnost nastala po užití organických látek. Na již připravený vzorek byl kápnut toluen, který dokázal shluky částečně rozdělit. Vzhledem k jeho těkavosti však musel být vzorek zakápnut opakovaně, což vytvářelo mapy a ztěžovalo mikroskopování. Lepším se ukázal být styren, který je méně těkavý (odpařoval se 8-15 min), což stačilo na poměrně účinné rozbití částic a vzhledem k pouze jednomu zakápnutí nedocházelo k vytváření map na podložním sklíčku. Vývojem došlo i k urychlení přípravy vzorků. Odpaření vody ze vzorku na podložním sklíčku trvalo asi 1 den a bylo zkráceno přidáním ethanolu. Výsledná směs se odpařovala výrazně kratší dobu (desítky minut).

Příprava vzorků polymerních kompozitů pro řádkovací elektronovou mikroskopii

Přibližně 1 g kompozitu byl dán mezi hliníkové plechy spolu s dlouhými ocelovými plátky s výškou 1,7 mm. Vše bylo dáno do lisu FONTIJNE PRESSES a zde nahříváno 3 minuty na teplotu 200 °C. Následovalo lisování za stejné teploty trvajícím 1 minutu, ochlazení na 30 °C a uvolnění vzorku a jeho vydělání z lisu. Výlisky byly namočeny v kapalném dusíku a po vydělání okamžitě rozlámány pomocí velkých pinzet. Vzniklé lomové plochy byly pozlaceny a mikroskopovány.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace CaCO_3 plniv

Sedimentace částic CaCO_3 v reakční směsi připravených srážením

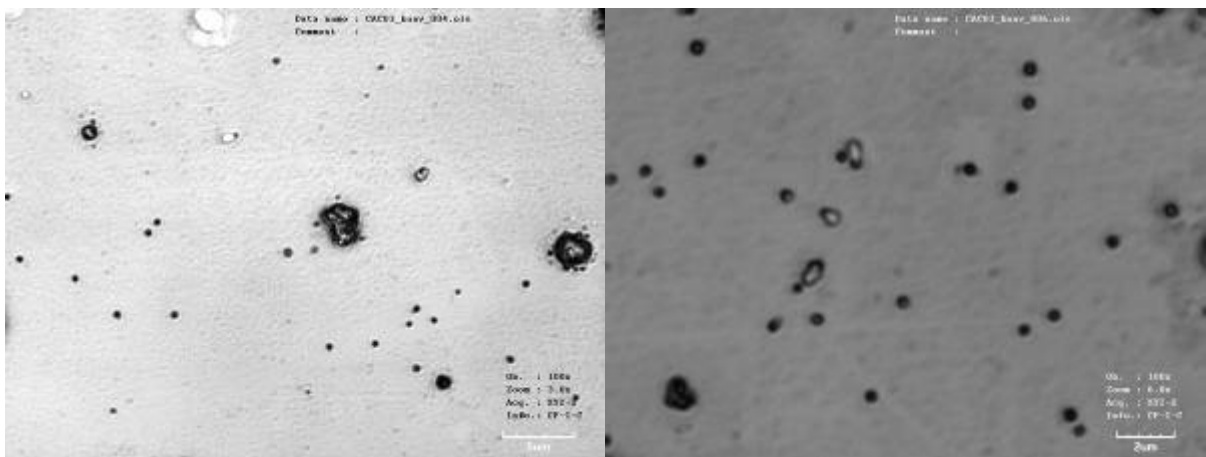
Reakční směsi na obrázku 12 obsahují částice CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým. Do vzniklé suspenze byl přidán ještě roztok oleanu sodného určeného k povrchové úpravě částic CaCO_3 , které bylo docíleno zahřáním reakční směsi. Vzhled reakčních směsí je podobný u všech typů příprav plniva z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CO_2 (vzorek 1-6), a tak jsou uvedeny jen 2 fotografie. Po skončení přípravy povrchově upravených částic CaCO_3 se na hladině vzniklé suspenze vznášely modifikované částice CaCO_3 , což je v souladu s prací [3]. Většina částic CaCO_3 však již při přípravě sedimentovala na dno a pravděpodobně tedy docházelo ke vzniku shluků částic o mikro-rozměrech. Částice vyskytující se na hladině a v objemu suspenze byly pozorovány konfokální mikroskopií.



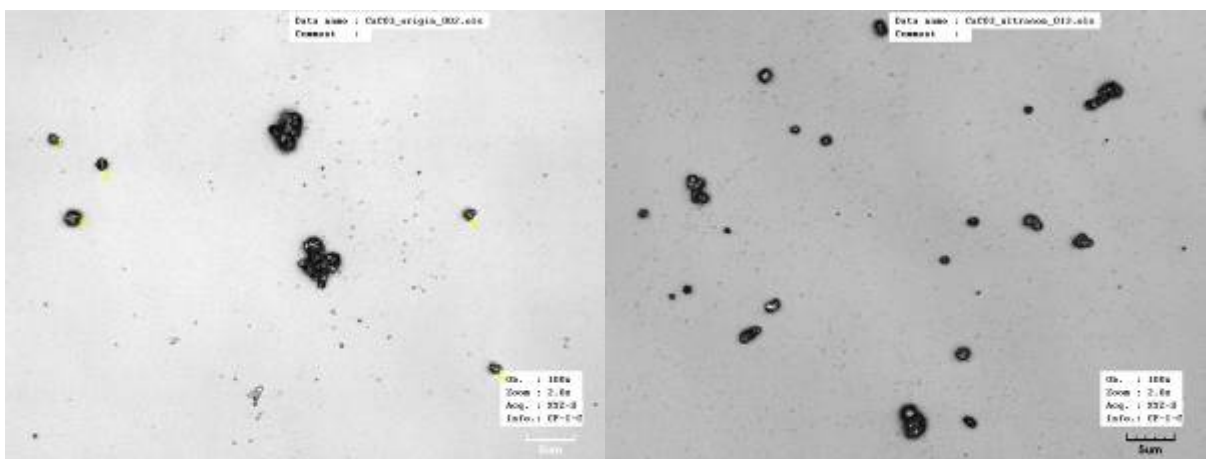
Obr. 12 : *Reakční směs obsahující povrchově upravené částice CaCO_3 , vlevo – příprava 2, vpravo – příprava 4, (u dna je ještě v obou případech magnetické míchadlo).*

Charakterizace CaCO_3 plniv pomocí konfokální mikroskopie

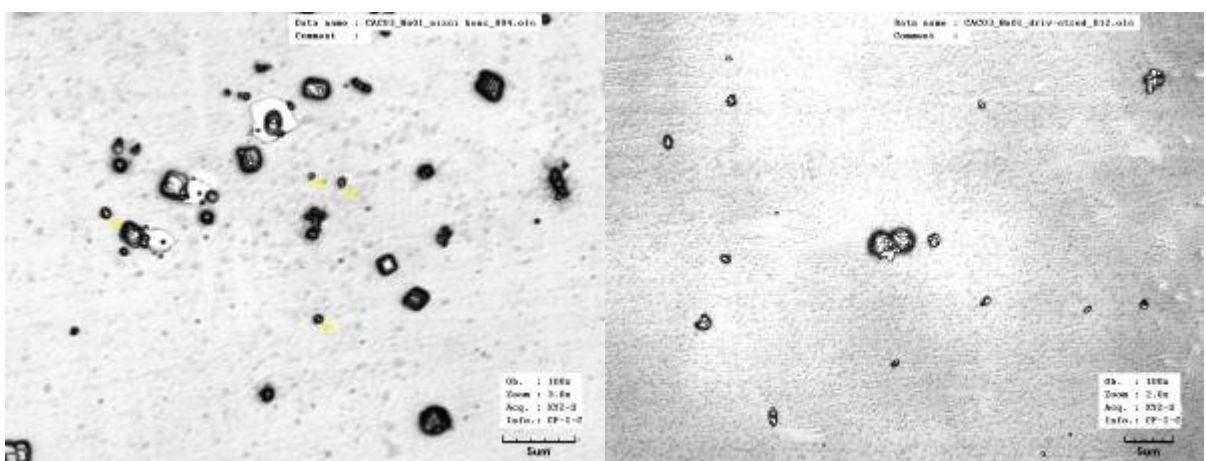
Vzorky pro konfokální mikroskopii byly z reakční směsi odebrány tyčinkou a kápnuty na podložní sklíčko, v některých případech byla reakční směs podrobena ultrazvukové lázni. Voda se nechala odpařit, některé vzorky byly zakápnuty toluenem nebo styrenem pro lepší dispergaci a následně odpařeny dosucha.



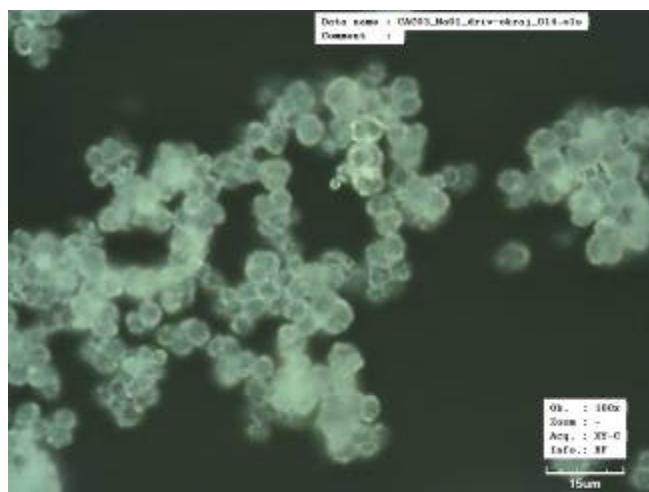
Obr. 13 : Částice CaCO_3 připravené konverzí solí o velikostech v rozmezí $0,2 - 2 \mu\text{m}$, vzorky byly zakápnuty toluenem.



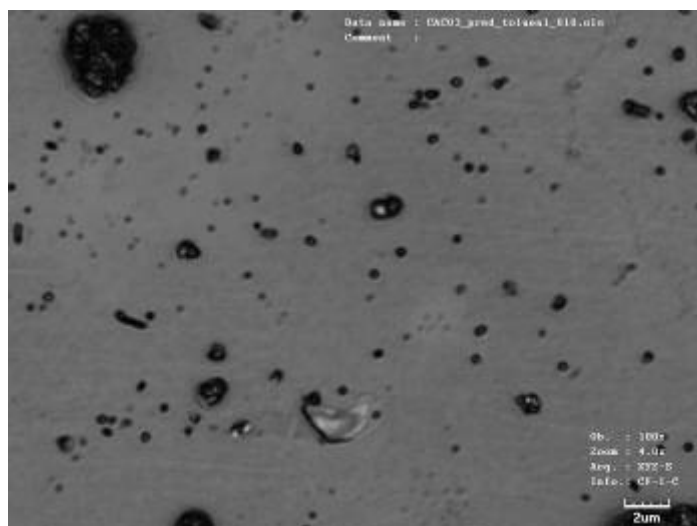
Obr. 14 : Částice CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým – vzorek 2, velikost částic je v rozmezí $0,2 - 2 \mu\text{m}$, vlevo – bez dispergace ultrazvukovou lázní, vpravo – vzorek po 2×15 min ultrazvukové lázně.



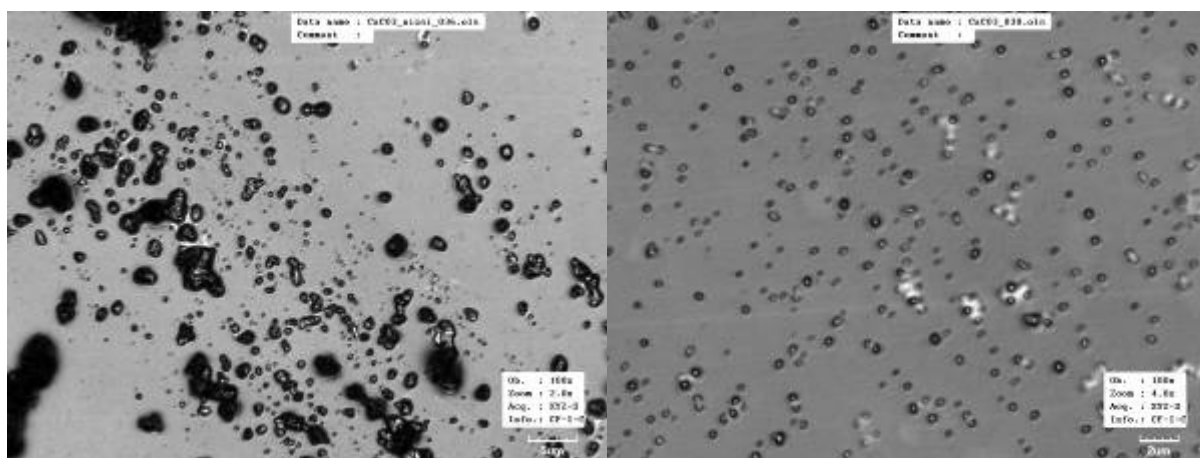
Obr. 15 : Částice CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým po dispergaci ultrazvukovou lázní 2×15 min, velikost částic je v rozmezí $0,2 - 2 \mu\text{m}$, vlevo – vzorek 3, vpravo – vzorek 4.



Obr. 16 : Shluky částic CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým – vzorek 4, rozměry částic jsou přibližně 2-3 μm .



Obr. 17 : Částice CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým po dispergaci ultrazvukovou lázní 2x15 min a zakápnutím vzorku 3x toluenem – vzorek 5.



Obr. 18 : Částice CaCO_3 připravené srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým po zakápnutí styrenem – vzorek 6, bílé plošky na pravém snímky mohou být mapy vytvořené styrenem či oleem sodný vyextrahovaný styrenem z povrchu plniva.

5.2 Emulzní polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃ plniva

Ačkoliv obsah plniva uvedený v literárním zdroji [9] se značně lišil – a to od 14,8 % do 59,2 %, koncentrace CaCO₃ byla zvolena 1,98 hm% a 10 hm%. Nižší koncentrace 1,98 hm% CaCO₃ byla dána objemem styrenu (18 cm³) a přípravou plniva z CaO a CO₂, kde je teoretický výtěžek 0,324 g při spotřebě 150 cm³ roztoku Ca(OH)₂. Obdobné navážky byly tedy užity i v případě částic CaCO₃ připravených konverzí solí. Konkrétní informace jsou uvedeny v tabulce 6. Při použití plniva připraveného konverzí solí je však podíl CaCO₃ nižší, protože asi třetinu hmotnosti plniva představoval NaNO₃, který nebyl odstraňován, protože by opakovaným promýváním a filtrací plniva mohlo dojít ke ztrátě nejmenších částic CaCO₃.

Tab. 6 : Navážky reaktantů pro přípravu kompozitu PS/CaCO₃ emulzní polymerací styrenu v přítomnosti CaCO₃ a výtěžky jednotlivých příprav, * připravené plnivo nebylo izolováno ze suspenze, která byla užita jako základ emulze při polymeraci, ** CaCO₃ připravený konverzí solí obsahoval asi třetinu hmotnosti NaNO₃, *** po rozmíchání vysušeného plniva ve styrenu byla část plniva usazena na dně kádinky a byla pomocí stříčky s destilovanou vodou převedena do emulze, skutečné množství vody v emulzi je tedy vyšší než v tabulce, **** převedení plniva do emulze nebylo kvantitativní (ulpívání).

vzorek:	1	2	3	4	5
metoda přípravy plniva**	–	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)
m(styren) – teor. [g]	13,64	16,36	16,36	9,09	9,09
m(CaCO ₃) – teor. [g]	–	0,327	0,324	1,01	1,01
m(CaCO ₃) – prakt. [g]****	–	0,304	*	1,010	1,015
w (CaCO ₃ /kompozit) teoreticky [%]	–	1,96	1,94	10,00	10,00
w (CaCO ₃ /kompozit) prakticky [%]	–	1,82	*	10,00	10,10
m (olean sodný) [g]	0,50	0,60	0,60	0,33	0,33
m (K ₂ S ₂ O ₈) [g]	0,10	0,12	0,12	0,07	0,07
V (voda v emulzi) [cm ³]	70	83***	140*	70***	70***
V (voda pro elektrolyt) [cm ³]	190	190	190	127	127
m (NaCl pro elektrolyt) [g]	10,0	10,0	10,0	6,7	6,7
m(PS/CaCO ₃) – teor. [g]	13,6	16,7	16,7	10,1	10,1
m(PS/CaCO ₃) – prakt. [g]	8,3	15,5	15,3	9,0	8,8
% teoretického výtěžku	61,0	92,8	91,6	89,1	87,1

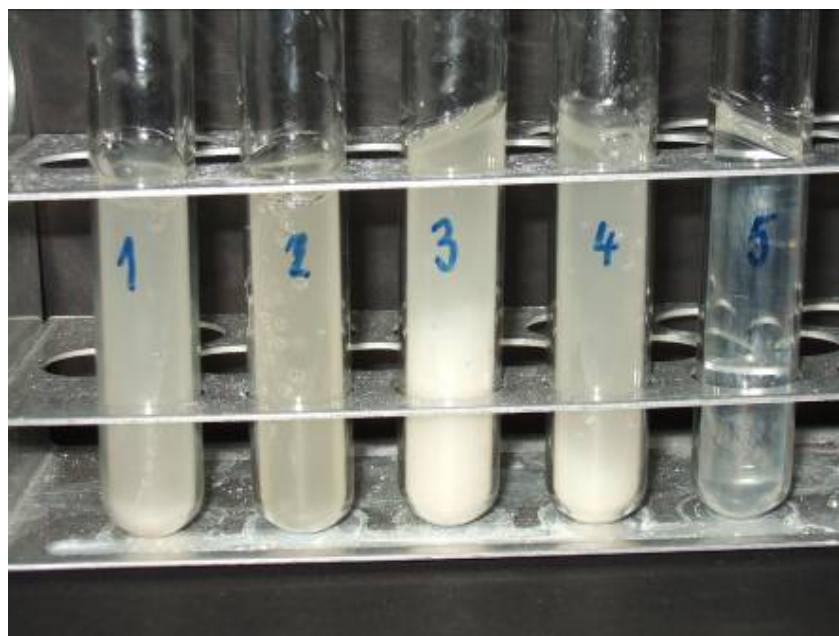
5.3 Bloková polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃ plniva

Bloková polymerace se dle dostupných zdrojů příliš neprovádí. Zabýval se jí jediný z článků uvedených v teoretické části [14], kde byl obsah CaCO₃ coby plniva 7-8 hm% v kompozitu. Koncentrace plniva byly zvoleny dle emulzní polymerace (1,98 hm% a 10 hm%), aby byly připravené vzorky uniformní. Množství styrenu bylo však vždy jen 10 cm³. Další údaje ohledně přípravy jsou uvedeny v tabulce 7. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 19. Ve všech zkumavkách docházelo k výrazné sedimentaci, která byla nejvíce patrná ve zkumavkách obsahujících vyšší koncentraci plniva. Část plniva sedimentovala úplně na dno zkumavky. Plnivo, které je obsaženo v objemu kompozitu je v případě jeho vyšší

koncentrace rozmístěno nerovnoměrně již pouhým pohledem. Vzorky s nižší koncentrací plniva jsou opticky homogenní vyjma objemu těsně u dna zkumavky..

Tab. 7 : Navážky reaktantů pro přípravu kompozitu PS/CaCO₃ blokovou polymerací styrenu v přítomnosti CaCO₃ a výtěžky jednotlivých příprav, * CaCO₃ připravený konverzí solí obsahoval asi třetinu hmotnosti NaNO₃, ** po rozmíchání vysušeného plniva ve styrenu byla část plniva usazena na dně kádinky a i po opakovaném přelívání suspenze ze zkumavky do kádinky zůstala malá část plniva styrenu v kádince, převedení plniva do emulze tedy nebylo kvantitativní, *** snad chyba způsobená váhami.

vzorek:	1	2	3	4	5
m(styren) – teor. [g]**	9,09	9,09	9,09	9,09	9,09
metoda příprava plniva*	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)	–
m(CaCO ₃) – teor. [g]	0,182	0,182	1,01	1,01	–
m(CaCO ₃) – prakt. [g]**	0,184	0,181	1,009	1,016	–
w (CaCO ₃ /kompozit) teoreticky [%]	1,96	1,96	10,00	10,00	–
w (CaCO ₃ /kompozit) prakticky. [%]	1,98	1,95	9,99	10,05	–
m(PS/CaCO ₃) – teor. [g]	9,3	9,3	10,1	10,2	9,1
m(PS/CaCO ₃) –prakt. [g]**	8,7	8,4	9,9	9,9	9,2
% teoretického výtěžku**	93,5	90,3	98,0	97,1	101,1 ***



Obr. 19 : Bloková polymerace styrenu v přítomnosti CaCO₃ jako plniva, čísla zkumavek odpovídají číslům vzorků uvedených v tabulce 7.

5.4 Kompaundování polystyrenu KRASTEN 154 s CaCO₃

Pro kompaundování byly zvoleny koncentrace 1,98 hm% a 5 hm% . Hodnota 5hm% je nižší než 10 hm% použitá při emulzní a blokové polymeraci styrenu v přítomnosti CaCO₃ kvůli kapacitě mixéru Brabender odpovídající 50 g PS a tím vyžadující větší množství plniva. Zvolené koncentrace se však blíží koncentracím 2,5 a 5 hm% plniva zvoleným v článku [10], zároveň se však liší od 10, 20 a 40 obj% plniva zvolených v článku [8]. Bližší informace k jednotlivým vzorkům jsou uvedeny v tabulce 8.

Tab. 8 : Navážky reaktantů pro přípravu kompozitu PS/CaCO₃ kompaundací polystyrenu KRASTEN 154 s CaCO₃ a výtěžky jednotlivých příprav, * CaCO₃ připravený konverzí solí obsahoval méně NaNO₃ než v plnivu použitým pro přípravu kompozitu PS/CaCO₃ emulzní a blokovou polymerací styrenu.

vzorek:	1	2	3	4	5
m(PS KRASTEN 154) [g]	50,0	50,0	50,0	50,	50,0
metoda příprava plniva*	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)	konverze solí	CaO+CO ₂ (vzorek 6)	–
m(CaCO ₃) – teor. [g]	1,000	1,000	2,632	2, 632	–
m(CaCO ₃) – prakt. [g]	0,998	1,004	2,627	2,633	–
w (CaCO ₃ /kompozit) teoreticky [%]	1,96	1,96	5,00	5,00	–
w (CaCO ₃ /kompozit) prakticky. [%]	1,96	.1,97	4,92	5,03	–
m(PS/CaCO ₃) – teor. [g]	51,0	51,0	52,6	52,6	50,0
m(PS/CaCO ₃) – prakt. [g]	38,9	48,0	44,3	47,5	49,5
% teoretického výtěžku	76,3	94,1	84,2	90,3	99,0

5.5 Pozorování PS/CaCO₃ kompozitů pomocí elektronové mikroskopie

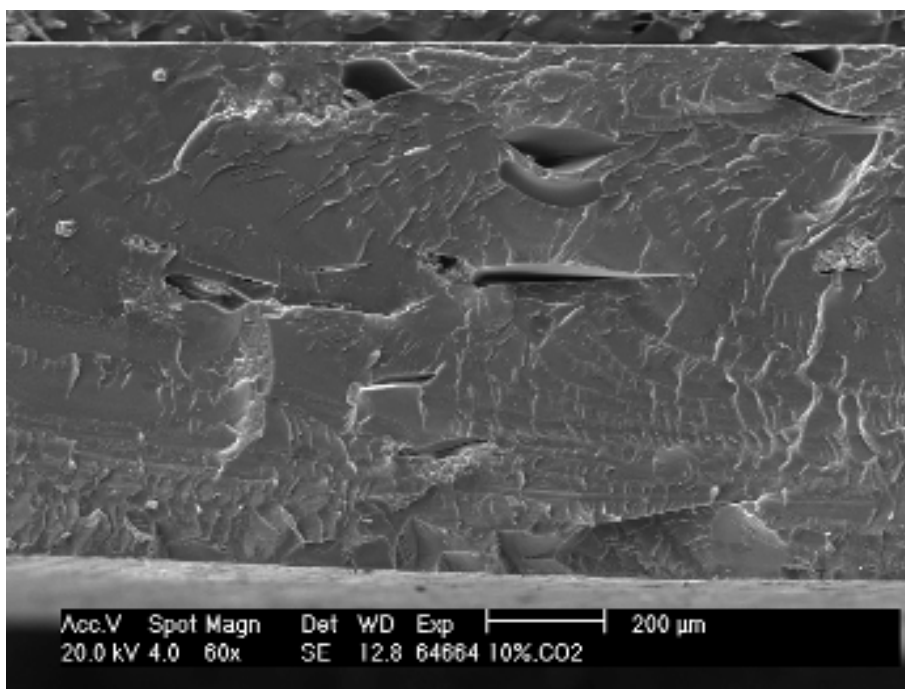
Pro mikroskopování byly vybrány jen 4 vzorky - kompozity připravené emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva připraveného jak konverzí solí tak srážením roztoku Ca(OH)₂ oxidem uhličitým s koncentrací 10 hm% plniva v obou případech a analogicky kompozity připravené kompaundací polystyrenu KRASTEN 154 a plniva (oba typy) s koncentrací plniva 5 hm%. Vylisované vzorky byly podrobeny křehkému lomu po ochlazení kapalným dusíkem.

U všech vzorků byly udělány přehledové snímky (zvětšení 45x nebo 60x), snímky ukazující rozmístění plniva ve vzorku (zvětšení 500x) a snímky ukazující částice plniva v polystyrenové matici (zvětšení 3000x, u 1 vzorku i 5000x a 8000x). K získání snímků byly využity elektrony vytržené z povrchu vzorku (sekundární elektrony, na snímcích označení SE) i elektrony odražené od povrchu vzorku (primární elektrony, na snímcích označení BSE). Při mikroskopování bylo užito urychlovací napětí 20 kV.

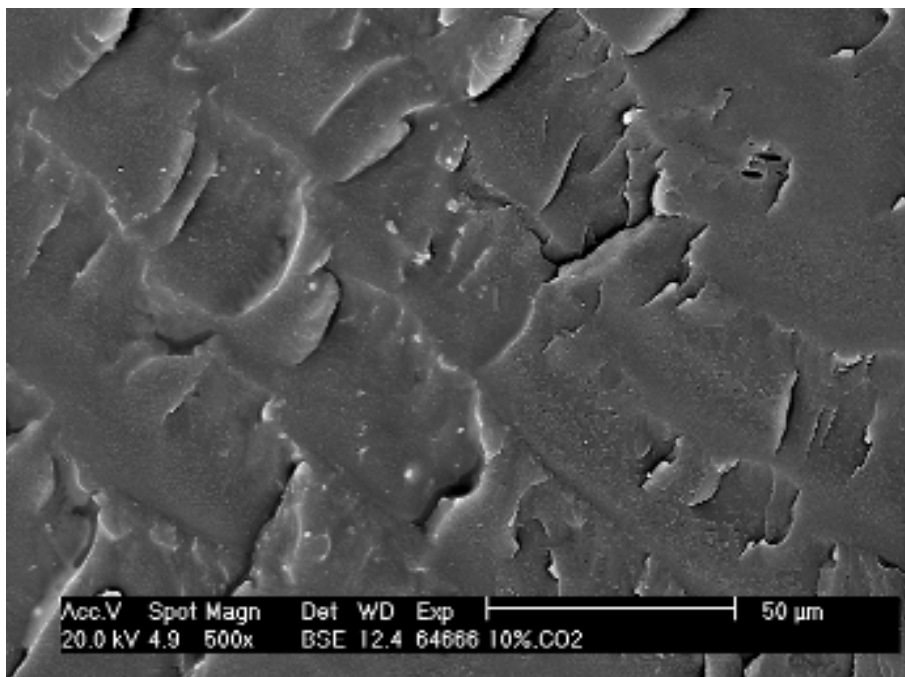
Částice plniva byly bodově analyzovány energiovým disperzním spektrometrem EDAX. Analýza prokázala výskyt vápníku, což dokazuje, že se nejedná o vypouklé části či prohlubně matrice, ale že jde opravdu o částice CaCO₃ plniva. U kompozitů připravených emulzní polymerací byla dokázána i přítomnost chloru a sodíku, což znamená, že nebyl úplně odstraněn elektrolyt (roztok NaCl) použitý ke srážení latexu. U některých částic analýza ukázala, že jsou složeny z NaCl (obrázek 27). Sodík mohl pocházet i z plniva připraveného konverzí Ca(NO₃)₂ a Na₂CO₃, které obsahovalo NaNO₃ (plnivo použité při kompaundování

PS s CaCO_3 však obsahovalo velmi malé množství NaNO_3 – roztok byl při přípravě plniva více zředěn a s ním byl odstraněn i dobře rozpustný NaNO_3 na rozdíl od přípravy plniva pro přípravu kompozitu emulzní polymerací). Výsledky analýzy zde nejsou ukázány, protože vzorky byly pozlaceny, což způsobuje velké nejistoty v určení podílu atomů jednotlivých prvků.

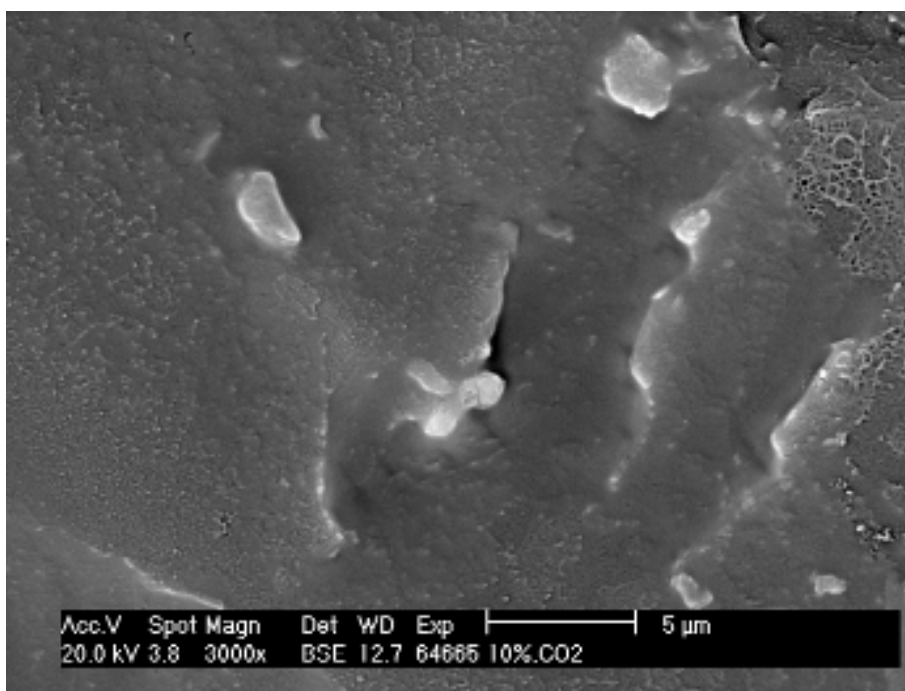
Na obrázcích 20, 21 a 22 je kompozit připravený emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva obsahující 10 hm% CaCO_3 připraveného srážením roztoku Ca(OH)_2 oxidem uhličitým. Na obrázku 20 je zobrazen lom vzorku, na obrázku 21 je znázorněno rozmístění částic CaCO_3 v PS matrici a na obrázku 22 jsou ukázány jednotlivé částice CaCO_3 plniva umístěné v PS matrici.



Obr. 20 : Přehledový snímek lomu PS/ CaCO_3 kompozitu, volné prostory jsou bubliny vzniklé při lisování vzorku, zvětšeno 60 x.



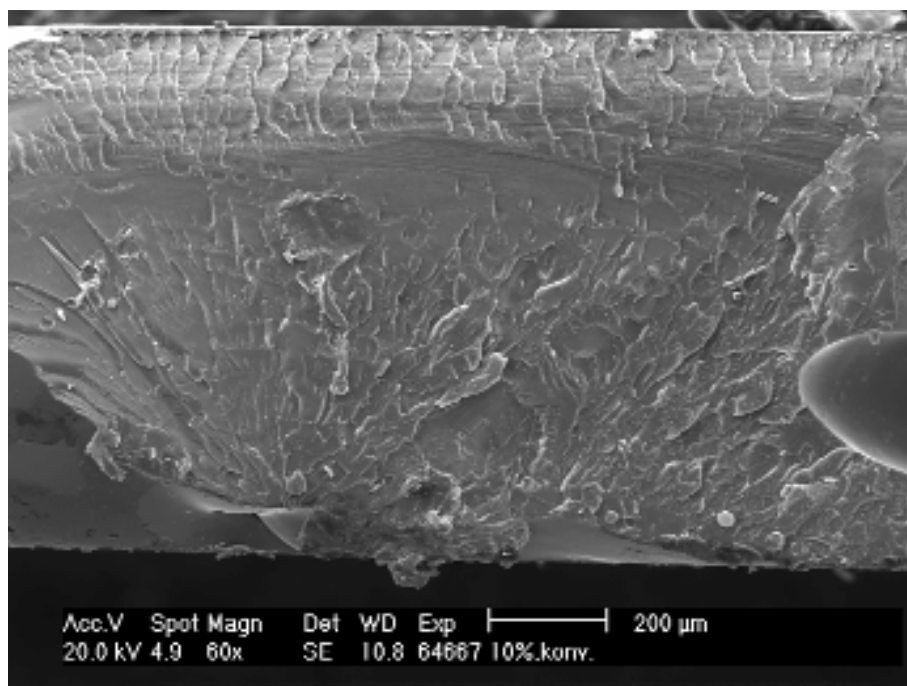
Obr. 21 : *Rozmístění částic CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 500 x.*



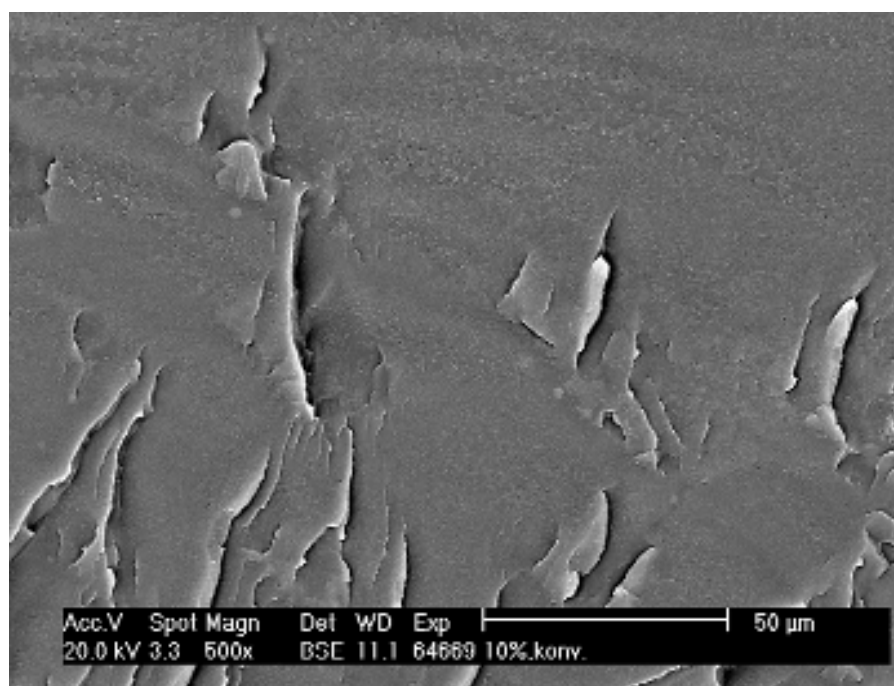
Obr. 22 : *Jednotlivé částice CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 3000x.*

Na obrázcích 23, 24, 25, 26 a 27 je PS/ CaCO_3 kompozit připravený emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva obsahující 10 hm% CaCO_3 připraveného konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 . Na obrázku 23 je zobrazen lom vzorku, na obrázku 24 je znázorněno rozmístění částic CaCO_3 v PS matrici a na obrázcích 25, 26 a 27 jsou ukázány jednotlivé částice CaCO_3 plniva umístěné v PS matrici.

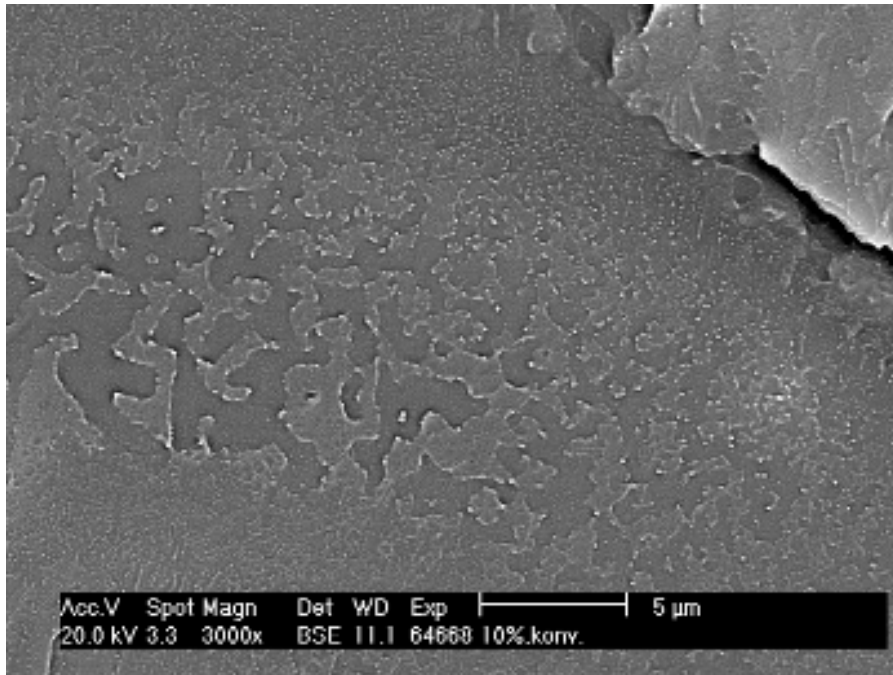
Ve vzorku jsou částice plniva nejmenší (kolem 100 nm) a bylo tedy vhodné udělat i snímek s větším zvětšením (obrázek 26, zvětšeno 8000x. Zároveň bodová analýza ukázala u některých částic, že jsou tvořeny NaCl, což je ukázáno na obrázku 27.



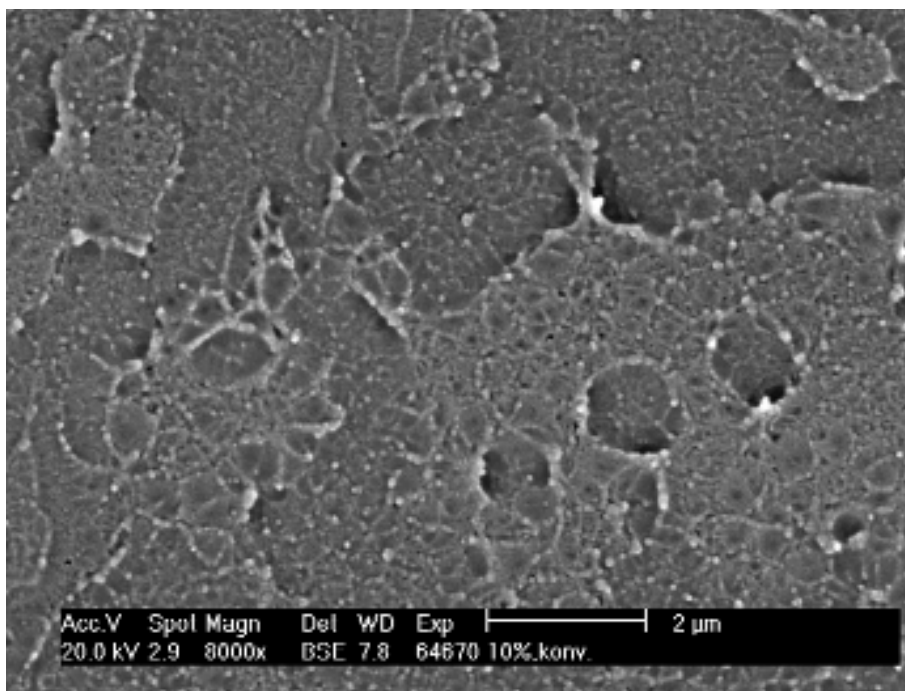
Obr. 23 : Přehledový snímek lomu PS/CaCO₃ kompozitu, volné prostory jsou bubliny vzniklé při lisování vzorku, zvětšeno 60x.



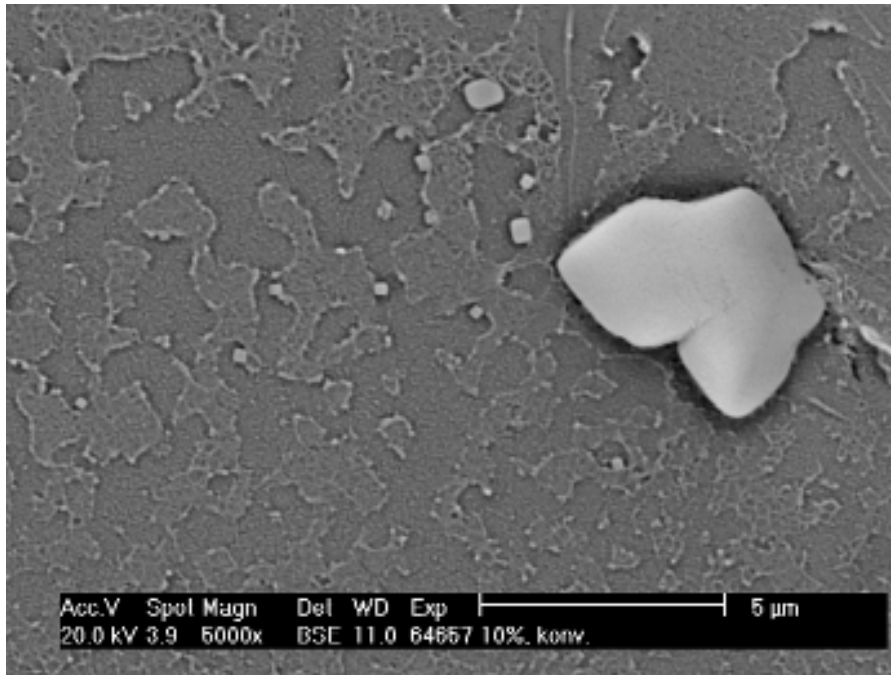
Obr. 24 : Rozmístění částic CaCO₃ plniva v PS matrici, zvětšeno 500x.



Obr. 25 : *Rozmístění částic CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 3000x.*

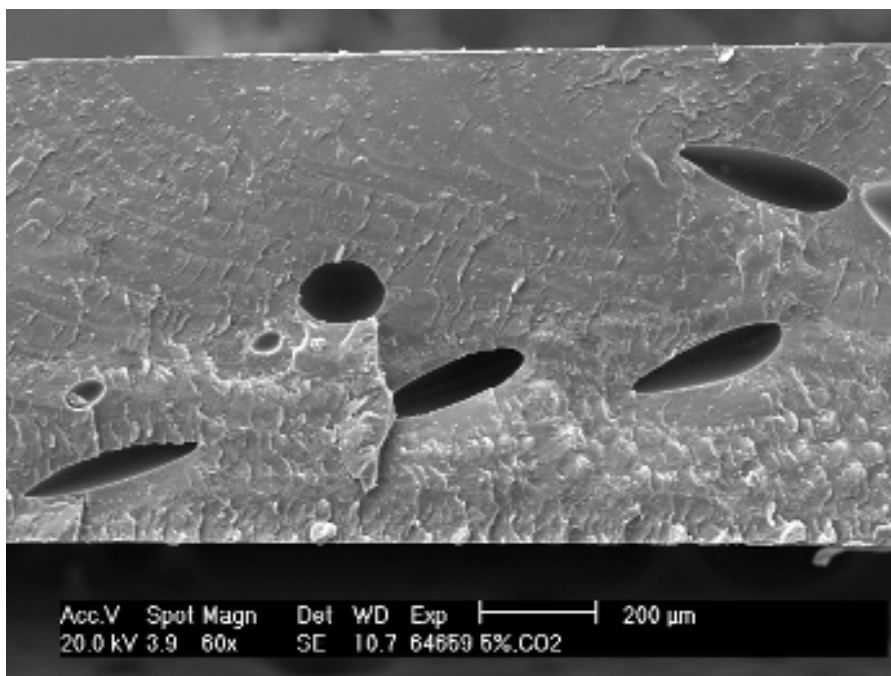


Obr. 26 : *Jednotlivé částice CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 8000x.*

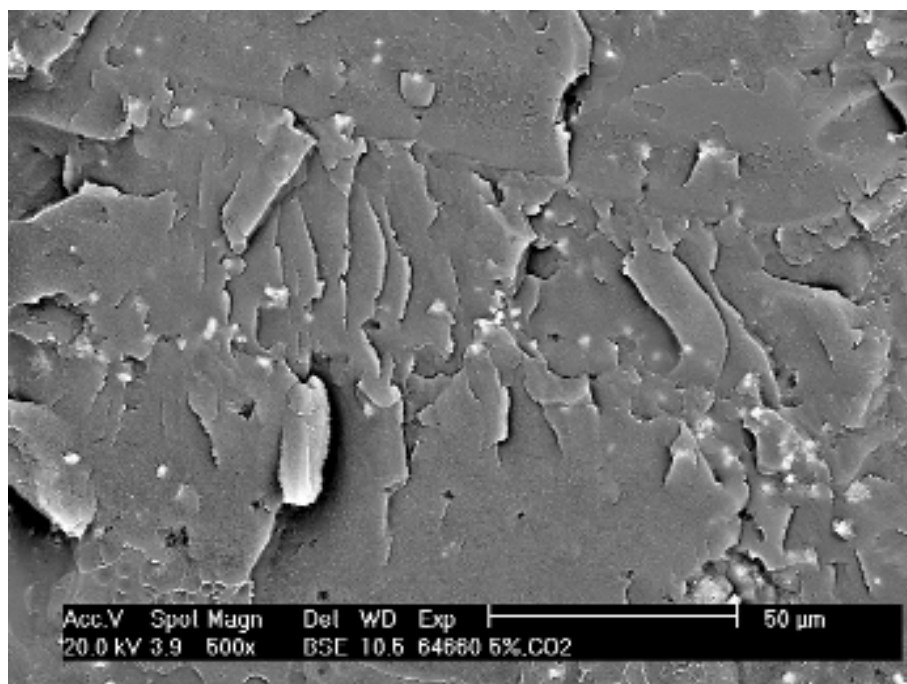


Obr. 27 : Jednotlivé částice CaCO_3 plniva v matrici, zvětšeno 5000x, u velké částice v pravé části snímku ukázala bodová analýza, že tato částice je tvořena chloridem sodným.

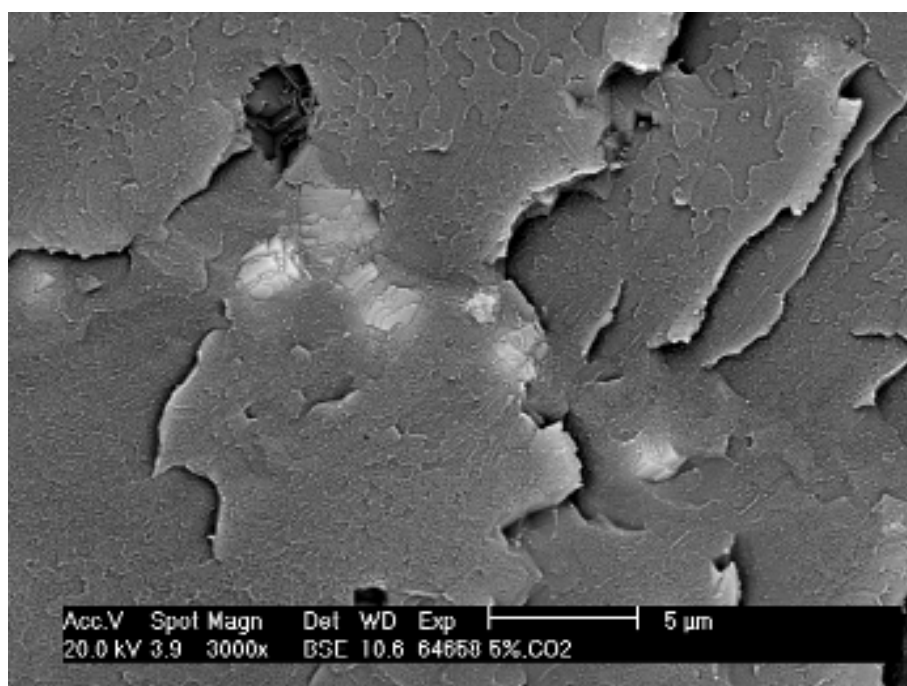
Na obrázcích 28, 29 a 30 je kompozit připravený kompaundací polystyrenu KRASTEN 154 s 10 hm% CaCO_3 připraveného srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým. Na obrázku 28 je zobrazen lom vzorku, na obrázku 29 je znázorněno rozmístění částic CaCO_3 v PS matrici a na obrázku 30 jsou ukázány jednotlivé částice CaCO_3 plniva umístěné v PS matrici.



Obr. 28 : Přehledový snímek lomu PS/CaCO_3 kompozitu, volné prostory jsou bubliny vzniklé při lisování vzorku, zvětšeno 60x.

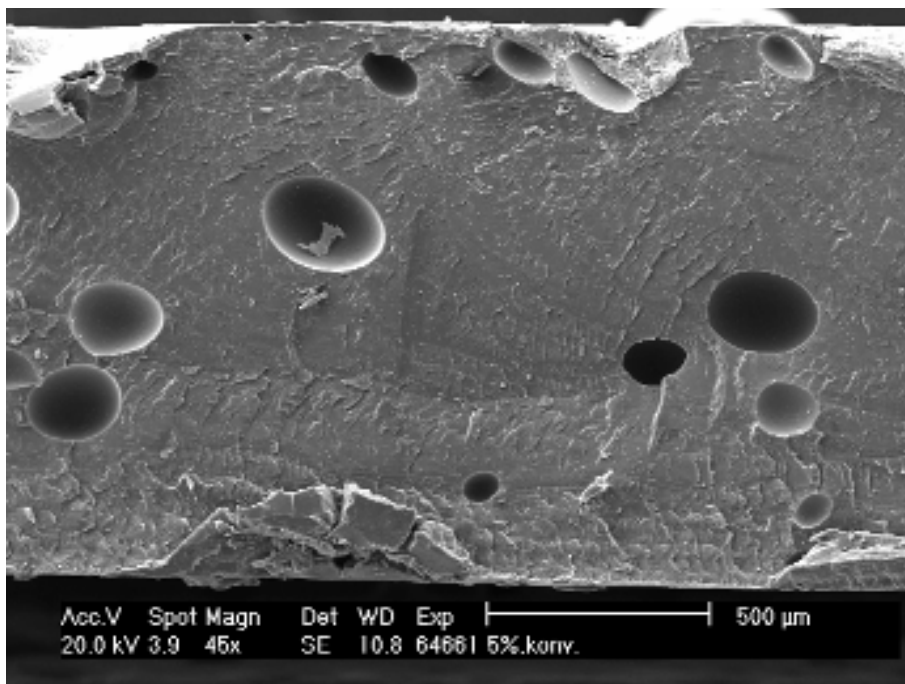


Obr. 29 : *Rozmístění částic CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 500x.*

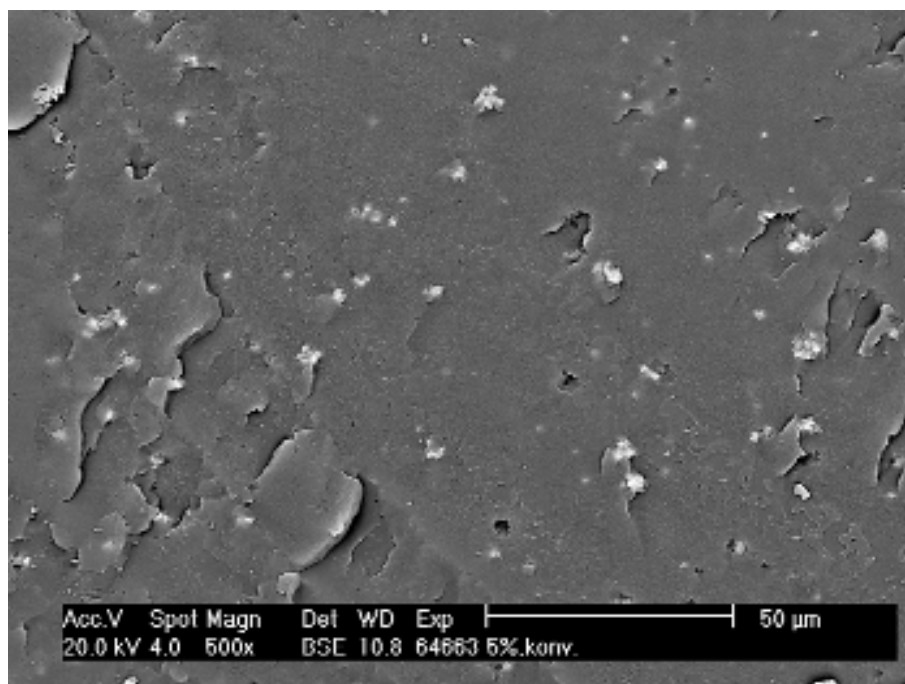


Obr. 30 : *Jednotlivé částice CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 3000x.*

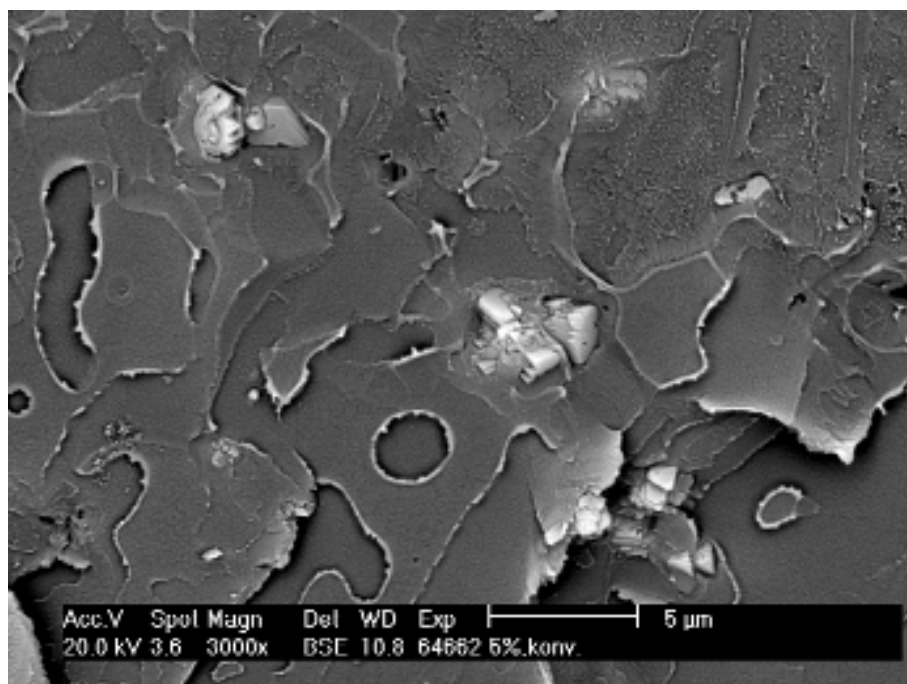
Na obrázcích 31,32 a 33 je kompozit připravený kompaundací PS KRASTEN 154 s 10 hm% CaCO_3 připraveného konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 . Na obrázku 31 je zobrazen lom vzorku, na obrázku 32 je znázorněno rozmístění částic CaCO_3 v PS matrici a na obrázku 33 jsou ukázány jednotlivé částice CaCO_3 plniva umístěné v PS matrici.



Obr. 31 : Přehledový snímek lomu PS/CaCO₃ kompozitu, volné prostory jsou bubliny vzniklé při lisování vzorku, zvětšeno 45x.



Obr. 32 : Rozmístění částic CaCO₃ plniva v PS matrici, zvětšeno 500x.



Obr. 33 : Jednotlivé částice CaCO_3 plniva v PS matrici, zvětšeno 3000x.

Tab. 9 : Přehled CaCO_3 /PS kompozitů snímaných SEM.

příprava kompozitu	kompaundování	kompaundování	emulzní polymerace	emulzní polymerace
příprava plniva	srážení roztoku Ca(OH)_2 oxidem uhličitým	konverze $\text{Ca(NO}_3)_2$ a Na_2CO_3	srážení roztoku Ca(OH)_2 oxidem uhličitým	konverze $\text{Ca(NO}_3)_2$ a Na_2CO_3
w (CaCO_3 /kompozit) [%]	5	5	10	10
velikost částic plniva [μm]	0,5–2	0,2–2	0,2–3	přibližně 0,1
výskyt Na, Cl	ne	ne	ano	ano

Elektronové mikroskopii byly podrobeny 4 vzorky kompozitů připravených emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva (2 vzorky) a smísením (kompaundováním) polystyrenu PS KRASTEN 154 a plniva (2 vzorky). Kompozity připravené blokovou polymerací v přítomnosti plniva nebyly mikroskopovány kvůli své nehomogenitě (rozložení plniva ve vzorku) viditelné pouhým okem (obrázek 19). Mikroskopii byly podrobeny vzorky obsahující největší hmotnostní zlomek plniva (5 % při kompaundování a 10 % při emulzní polymeraci) – vždy 1 vzorek s plnivem připraveným konverzí $\text{Ca(NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 a druhý vzorek s plnivem připraveným srážením roztoku Ca(OH)_2 pomocí CO_2 .

Rozměry plniva před jeho včleněním do kompozitu dle výsledků konfokální mikroskopie byly 0,4–2 μm pro plnivo připravené konverzí $\text{Ca(NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 (obrázek 13) a 0,2–2 μm pro plnivo připravené srážením roztoku Ca(OH)_2 pomocí CO_2 (obrázek 18). Stejně velikosti dosahovalo plnivo i v obou vzorcích připravených kompaundováním a ve vzorku připraveném emulzní polymerací obsahujícím plnivo připravené srážením roztoku Ca(OH)_2

oxidem uhličitým. Tyto vzorky byly mikrokompozity. Vzorek připravený emulzní polymerací styrenu obsahující plnivo připravené konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 obsahoval částice s velikostí okolo 100 nm a jednalo se o nanokompozit.

Oproti kompozitům připraveným kompaundováním mají kompozity připravené emulzní polymerací nevýhodu spočívající ve znečištění způsobeném srážením latexu roztokem NaCl a navíc vzorek obsahující plnivo připravené konverzí solí byl znečištěn i plnivem, které obsahovalo asi třetinu hmotnosti NaNO_3 (druhý produkt konverze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ s Na_2CO_3 , znečištění již nebylo u plniva určeného pro přípravu kompozitu kompaundováním). Bodovou analýzou byly prokázány částice CaCO_3 i krystaly NaCl, které měly vyjimečně až mikrorozměry a to i ve vzorku obsahujícím částice plniva s velikostí okolo 100 nm (velký krystal NaCl je na obrázku 27 vpravo).

Kompozity PS/ CaCO_3 připravené kompaundováním obsahují částice CaCO_3 v mikronových rozměrech, protože nedošlo k dispergaci shluků částic plniva na primární částice během míšení plniva a matrice. Špatná dispergace plniva mohla být způsobena omezeným pohybem částic mezi omezeně se pohybujícími řetězci polystyrenu v tavenině. Shluky částic CaCO_3 držené okolními řetězci PS pohromadě si tak zachovaly svou původní podobu vzniklou ve vodném prostředí, kde docházelo ke shlukování povrchově upravených hydrofobních částic dohromady. Další možností je, že primární částice CaCO_3 dosáhly mikrorozměrů již při svém vzniku ještě před tím, než byly povrchově upraveny oleanem sodným.

Kompozity PS/ CaCO_3 připravené emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva vykázaly rozdílné výsledky. Částice plniva připraveného srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým si zachovaly své původní rozměry i přes dlouhou dobu styku se styrenem, který je dobrý k rozbíjení shluků hydrofobních částic CaCO_3 povrchově upravených oleanem sodným, tak, jak ukazuje na tomto typu plniva obrázek 18. Naopak částice plniva připravené konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ s Na_2CO_3 byly vhodné pro přípravu nanokompozitu PS/ CaCO_3 , protože plně využily styk se styrenem za vzniku primárních částic. Tento typ plniva se lišil přítomností NaNO_3 a tím, že k přípravě částic docházelo během krátké doby. Částice CaCO_3 vzniklé reakcí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CO_2 byly ve větších objemech vody připravovány delší dobu (minuty až desítky minut), zatímco částice CaCO_3 vzniklé reakcí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ s Na_2CO_3 vznikly okamžitě slitím příslušných roztoků. Cestou, jak snížit dobu potřebnou k přípravě částic CaCO_3 srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým, je připravovat plnivo v menších objemech, kdy reakce proběhne dříve kvůli menšímu množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ale podobnému proudu CO_2 . Připravená suspenze částic CaCO_3 (objem $0,3 \text{ dm}^3$, dle přípravy 6) byla užita jako základ emulzní polymerace styrenu při přípravě kompozitu PS/ CaCO_3 obsahujícího 1,98 hm% CaCO_3 . Vzorek však nebyl z kapacitních důvodů pozorován elektronovou mikroskopií a možná by tak poskytl zajímavé výsledky.

6 ZÁVĚR

Práce se v teoretické části zabývá přípravou a metodami charakterizace polymerních nanokompozitů PS s CaCO_3 a dále PMMA nebo PVC jako matrice, TiO_2 , SiO_2 , nebo ZnS jako nanoplňiva. Příprava nanokompozitů zahrnuje přípravu nanoplňiva včetně jeho povrchové úpravy a vlastní přípravu nanokompozitů emulzní, blokovou, suspenzní a roztokovou polymerací monomeru v přítomnosti nanoplňiva anebo smísení (kompaundování) polymeru a nanoplňiva. V experimentální části se práce zabývá přípravou CaCO_3 jako plniva do polymerních kompozitů a samotnou přípravou polymerních kompozitů systému PS/ CaCO_3 .

Plnivo bylo připravováno dvěma způsoby – konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 a srážením roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oxidem uhličitým. Připravené částice CaCO_3 byly povrchově upraveny oleanem sodným. Velikost částic plniva byla stanovena mikroskopií na konfokálním mikroskopu a jejich velikost byla 0,4–2 μm (příprava konverzí solí, dispergace toluenem) a 0,2–2 μm (příprava srážením, dispergace styrenem).

Polymerní kompozity byly připravovány emulzní a blokovou polymerací styrenu v přítomnosti plniva a smísením (kompaundováním) polystyrenu s plnivem. Kompozity připravené blokovou polymerací nebyly homogenní (sedimentace plniva) a lze soudit, že nejsou nanokompozity. Kompozity připravené kompaundováním PS KRASTEN 154 a plniva v tavenině při 200 °C a emulzní polymerací styrenu v přítomnosti plniva byly mikroskopovány na řádkovacím elektronovém mikroskopu (obsah 5 hm% plniva u kompaundovaných vzorků a 10 hm% plniva u vzorků připravených emulzní polymerací). Bylo zjištěno rovnoměrné rozložení plniva přibližně uniformní velikosti, jako když bylo samostatně mikroskopováno na konfokálním mikroskopu kromě jednoho vzorku, který obsahoval plnivo s velikostí částic okolo 100 nm. Nanokompozit byl připravený emulzní polymerací v přítomnosti plniva připraveného konverzí $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Na_2CO_3 . Emulzní polymerací připravené vzorky byly znečištěny chloridem sodným, který byl použit jako srážedlo latexu vzniklého polymerací styrenu v přítomnosti CaCO_3 .

Znalosti o nanokompozitech složených z polystyrenu a CaCO_3 by se daly kromě provedené řádkovací elektronové mikroskopie rozšířit pomocí dalších metod charakterizace (např. TGA, FTIR, reologickým měřením či tahovými zkouškami). Plnivo by bylo možné povrchově upravit i jinými látkami – např. steanem sodným, kyselinou olejovou či dihydrogenfosforečnanem oktadecylnatým, které se vyskytují pouze v teoretické části práce. K přípravě nanokompozitů by se mohla vyzkoušet i roztoková a suspenzní polymerace i upravené postupy emulzní a blokové polymerace a kompaundování užitě v experimentální části. Dalo by se zabývat i využitím nanokompozitů systému PS/ CaCO_3 , což však není předmětem bakalářské práce.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] HU, LN, DONG, PF, ZHEN, GW. Preparation of active CaCO₃ nanoparticles and mechanical properties of the composite materials . In *MATERIALS LETTERS*. 3rd edition. AMSTERDAM : ELSEVIER SCIENCE BV, 2009. s. 373-375.

Dostupný z WWW: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=10&SID=W13n3BPpiD9ofJKAKGI&page=1&doc=7. ISSN 0167-0577X.

[2] MA, Xiaokun, et al. Preparation of calcium carbonate/poly (methyl methacrylate) composite microspheres by soapless emulsion polymerization. In *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 5th edition. HOBOKEN (USA) : JOHN WILEY & SONS INC., 2007. s. 2925-2929. Dostupný z WWW: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/114263911/HTMLSTART>. ISSN 0021-8995.

[3] MA, Xiaokun, et al. The influence of the different modifying agents on the synthesis of poly (methylmethacrylate)-calcium carbonate nanocomposites via soapless emulsion polymerization. In *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 3rd edition. HOBOKEN (USA) : JOHN WILEY & SONS, INC., 2008. s. 1421-1425. Dostupný z WWW: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/117891821/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>. ISSN 0021-8995.

[4] SHENG, Ye, et al. In situ preparation of CaCO₃/polystyrene composite nanoparticles. In *MATERIALS LETTERS*. 27th edition. AMSTERDAM (NETHERLANDS) : ELSEVIER SCIENCE BV, 2006. s. 3248-3250. Dostupný z WWW: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=W14fGfG14dHd0IIDOKM&page=4&doc=31. ISSN 0167-577X.

[5] SHENG, Ye, et al. Influence of octadecyl dihydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate. In *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*. 2nd edition. SAN DIEGO (USA) : ACADEMIC PRESS INC ELSEVIER SCIENCE, 2004. s. 326-329. Dostupný z WWW: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=6&SID=Q1Gpej4E@N5Klp2i9@C&page=1&doc=4. ISSN 0021-9797.

[6] WANG, Chengyu, et al. Biomimetic synthesis of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles via a carbonation route. In *Powder Technology*. 1st edition. LAUSANNE, SWITZERLAND : ELSEVIER B.V., 2006. s. 31-35. Dostupný z WWW: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH9-4KSRV47-2&_user=640830&_coverDate=11%2F30%2F2006&_alid=1188589830&_rdoc=28&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5277&_sort=r&_docanchor=&view=c&_ct=3522&_acct=C000032308&_version=1&_urlVersion=0&_userid=640830&md5=65518477bd0962ca50e24631bb557a4e. ISSN 0032-5910.

[7] KUANG, Daibin, et al. Preparation of inorganic salts (CaCO₃, BaCO₃, CaSO₄) nanowires in the Triton X-100/cyclohexane/water reverse micelles . In *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*. 3. Auflage. AMSTERDAM (NETHERLANDS) : ELSEVIER SCIENCE BV, 2002. s. 379-383. Dostupný z WWW: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=W12N2CAh65FbCAjCeJA&page=5&doc=45. ISSN 0022-0248.

[8] GORNA, K., et al. Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers. In *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*. 1st edition. LAUSANNE, SWITZERLAND : ELSEVIER SCIENCE SA, 2008. s. 217-225. Dostupný z WWW: http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=T10C48k2GDmC2M49k@h&page=1&doc=1. ISSN 0921-5093 .

[9] YU, Jian, et al. Preparation of CaCO₃/Polystyrene Inorganic/Organic Composite Nanoparticles. In *Macromolecular Rapid Communications* . 22th edition. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2001. s. 1261-1264. Dostupný z WWW:

<<http://www3.interscience.wiley.com/journal/86010916/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>>. ISSN ISSN:1022-133.

[10] LU, Ming, ZHOU, Weihua, MAI, Kancheng. Effect of nano-CaCO₃ on polymorphic behavior in syndiotactic polystyrene for non-isothermal crystallization. In *Polymer*. 5th edition. [s.l.] : Elsevier Ltd., 2006. s. 1661-1666. Dostupný z WWW: <http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=4&SID=V2jpi5oF@Bi14PfgGc&page=1&doc=8>. ISSN 0032-3861.

[11] DZURUNOVIC, Enis, et al. Thermal properties of PS/TiO₂ nanocomposites obtained by in situ bulk radical polymerization of styrene . In *MATERIALS LETTERS*. 11th edition. AMSTERDAM, NETHERLANDS : ELSEVIER SCIENCE BV, 2009. s. 908-910. Dostupný z WWW: <http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=13&SID=S1fk83KAjPf@k3o7F7O&page=1&doc=1>. ISSN 0167-577X .

[12] SUCKEVERIENE, R.Y., et al. Grafting of polystyrene chains on surfaces of nanosilica particles via peroxide bulk polymerization.. In *Polymer Composites*. 4th edition. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2009. s. 422-428. Dostupný z WWW: <http://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?FID=LINK&BTN=HTML&SID=575435-0564784653-103&APP=cp_scifinder&CLI=scifinder&URL=http%3A%2F%2Fhdl%2Ehandle%2Eenet%2F10%2E1002%2Fpc%2E20572>. ISSN 0272-8397.

[13] GUAN, Cheng, et al. A facile one-pot route to transparent polymer nanocomposites with high ZnS nanophase contents via in situ bulk polymerization.. In *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY* . 5th edition. CAMBRIDGE, ENGLAND : ROYAL SOC CHEMISTRY, 2009. s. 617-621. Dostupný z WWW: <http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=P2gae@jE252NakmJIHE&page=1&doc=1>. ISSN 0959-9428 .

[14] WENG, Sheng-guang, et al. Preparation and characterization of in-situ nano calcium carbonate/polystyrene composite.. In *Guocheng Gongcheng Xuebao*. 4th edition. CHINA : Kexue Chubanshe, 2007. s. 790-795. Journal written in Chinese. . ISSN 1009-606X.

[15] XIE, Xiao-lin, et al. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization. In *POLYMER*. 19th edition. OXFORD, ENGLAND : ELSEVIER SCI LTD, 2004. s. 6665-6673. Dostupný z WWW: <http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q2d7J971jJiMHpKAI48&page=1&doc=2>. ISSN 0032-3861 .

[16] DZUNUZOVIC, Enis; JERICIC, Katarina; NEDELJKOVIC, Jovan. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ and nanoparticles. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL* . 2007, 43, 9, s. 3719-3726. Dostupný také z WWW: <http://apps.isiknowledge.com/summary.do?qid=7&product=WOS&SID=Y1emJ%40c29PGGI626M5I&search_mode=GeneralSearch>. ISSN 0014-3057.

[17] *Elektronová Mikroskopie* [online]. [2005] [cit. 2010-01-29]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1_1.htm>.

[18] HNÍDEK, Jiří. *TU v Liberci Katedra textilních materiálů* [online]. Liberec : TU v Liberci, c2004-2005 , poslední změna 27.10.2005 [cit. 2010-01-28]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>.

[19] *Infračervená spektroskopie* [online]. Praha : VŠCHT, [2003] [cit. 2010-01-29]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>.

[20] HANZAL, Vojtěch. *Rentgenová spektroskopie a difrakce* [online]. [2004] , 8.1.2010 [cit. 2010-02-01]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf>.

[21] MIKOVCOVÁ, Petra. *Stupeň konverze reaktoplastických pryskyřic* [online]. [2009] , 2009 [cit. 2010-02-01]. Text v češtině. Dostupný z WWW: <ketrsv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/61.pdf>.

- [22] *OLYMPUS* [online]. 2010 [cit. 2010-04-22]. LEXT OLS3100. Dostupné z WWW: <http://www.olympus.cz/microscopy/26_LEXT.htm>.
- [23] *Eurochem* [online]. 2006 [cit. 2010-03-24]. Rozpustnosti ve vodě. Dostupné z WWW: <<http://www.eurochem.cz/polavolt/dodatky/tabulky/rozp.htm>>.
- [24] viz učební texty FCH VUT, autor Mgr. František Kučera, Ph.D.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ACC = amorfni CaCO₃

AIBN = 2,2' azobisisobutyronitril

DPO = dihydrogenfosforečnan oktadecylnatý

DSC = diferenční skenování kalorimetrie

DTG = diferenciální termogravimetrie

FTIR = infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

IR = infračervený, infračervená spektroskopie

MMA = methylnmethakrylát

M_n = číselně střední polymerační hmotnost

M_w = hmotnostně střední polymerační hmotnost

M_w/M_n = stupeň polydisperzity

PMMA = poly (methylnmethakrylát)

PS = polystyren

PVC = poly (vinylchlorid)

SEM = řádkovací (rastrovací) elektronová mikroskopie

sPS = syndiotaktický polystyren

TEM = transmisní elektronová mikroskopie

TGA = termogravimetrická analýza

XRD = rentgenová difrakce