VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

# DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017 Bc. Klára Zárybnická

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE


# VLIV STRUKTURNÍCH A PROCESNÍCH PARAMETRŮ NA VLASTNOSTI POLYMERNÍCH NANOKOMPOZITŮ

EFFECTS OF STRUCTURAL AND PROCESSING PARAMETERS ON TH EPROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**
MASTER'S THESIS


**AUTOR PRÁCE** Bc. Klára Zárybnická
AUTHOR

**VEDOUCÍ PRÁCE** prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
SUPERVISOR



**BRNO 2017**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

# Zadání diplomové práce

| | |
|---|---|
| Číslo práce: | FCH-DIP1120/2016 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů |
| Studentka: | **Bc. Klára Zárybnická** |
| Studijní program: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů |
| Vedoucí práce: | **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.** |
| Akademický rok: | 2016/17 |

## Název diplomové práce:

Vliv strukturních a procesních parametrů na vlastnosti polymerních nanokompozitů

## Zadání diplomové práce zadání:

Cílem práce je nalezení strukturních a procesních parametrů řídících procesy dispergace nanočástic v roztocích polymerů tak, aby bylo možno reprodukovaně připravovat polymerní nanokompozity s požadovaným prostorovým uspořádáním nanočástic

## Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

| | | |
|---|---|---|
| Bc. Klára Zárybnická<br>student(ka) | prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.<br>vedoucí práce | prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.<br>vedoucí ústavu |

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

## ABSTRAKT

Cílem této práce je studium strukturních a procesních parametrů, které řídí disperzi nanočástic v roztocích polymerů, aby bylo možno připravovat na míru polymerní nanokompozity s požadovaným prostorovým uspořádáním nanočástic. V práci se řeší především vliv různých komponent jako jsou polymerní matrice, nanočástice a rozpouštědla, ve kterých dochází k mísení matrice a nanočástic. Použité komponenty mají vliv na výsledný disperzní stav částic a tím jsou ovlivněny i vlastnosti zkoumaných materiálů jako je například teplota skelného přechodu, tuhost materiálu a reologické vlastnosti.

## ABSTRACT

The work deals mainly with preparation protocol of nanocomposites. The task of this work is to study structural and procedural parameteres that control the dispersion of nanoparticles in polymer solution to be able to prepare desired spatial organization of nanoparticles. The work resolves the effect of various components such as polymer matrices, nanoparticles and solvent, in which matrices and nanoparticles are blended. Used components control final dispersion state of nanoparticles and it influences also properties of investigated materials such as glass transition temperature, stiffness and rheological properties.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Polymerní nanokompozity, nanosilika, polymethylmethakrylát, polykarbonát, polyvinylacetát, samouspořádávání , termo-mechanické vlastnosti.

## KEYWORDS

Polymer nanocomposites, nanosilica, poly(methyl methacrylate), polycarbonate, polyvinyl acetate, self-assembly, thermo-mechanical properties.

ZÁRYBNICKÁ, K. *Vliv strukturních a procesních parametrů na vlastnosti polymerních nanokompozitů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 64 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

…….
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce prof. RNDr. Josefu Jančářovi, CSc. za podnětné rady. Mé obrovské díky patří také konzultantovi Ing. Františkovi Ondreášovi za velké množství času, trpělivosti, spoustu rad a všechny znalosti, které mi předal. Dále děkuji Ing. Petru Lepciovi a Ing. Marku Zbončákovi za pomoc v laboratoři a při měřeních.

# OBSAH

1 Úvod ... 7
2 Teoretická část ... 8
2.1 Hierarchické přírodní struktury ... 8
2.2 Prostorové uspořádání nanočástic v polymeru ... 10
2.2.1 PRISM teorie ... 11
2.2.2 Vliv molekulové hmotnosti matrice na disperzi nanočástic ... 13
2.2.3 Perkolace částic ... 14
2.2.4 Uspořádávání částic pomocí vnějšího silového pole ... 15
2.3 Interakce komponent při přípravě nanokompozitů ... 16
2.3.1 Interakce polymeru a rozpouštědla ... 16
2.3.2 Interakce částic v koloidním roztoku ... 17
2.3.3 Interakce polymeru a částice ... 17
2.3.4 Interakce polymeru, částic a rozpouštědla ... 19
2.4 Termo-mechanické vlastnosti polymerních nanokompozitů ... 20
2.5 Metody charakterizace nanokompozitů ... 22
2.5.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) ... 22
2.5.2 Dynamicko-mechanická analýza (DMA) ... 22
2.5.3 Reologická měření ... 23
2.5.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) ... 24
2.5.5 Termogravimetrická analýza (TGA) ... 24
2.5.6 Tahové zkoušky ... 25
3 Experimentální část ... 26
3.1 Použité chemikálie a suroviny ... 26
3.1.1 Nanočástice ... 26
3.1.2 Polymerní matrice ... 26
3.1.3 Rozpouštědla ... 27
3.2 Příprava vzorků nanokompozitů ... 27
3.3 Podmínky a metodika při testování nanokompozitů ... 28
3.3.1 TEM ... 28
3.3.2 DMA ... 28
3.3.3 Reologie ... 29
3.3.4 DSC ... 30
3.3.5 TGA ... 31
3.3.6 Tahová zkouška ... 31
4 Výsledky a diskuze ... 32
4.1 Struktura připravených nanokompozitů ... 32
4.1.1 Různé nanočástice v nanokompozitu ... 32
4.1.2 Vliv matrice na strukturu nanokompozitů ... 33
4.1.3 Vliv podmínek přípravy na strukturu nanokompozitů ... 38
4.2 Termo-mechanické vlastnosti připravených nanokompozitů ... 43

4.2.1 Vlastnosti nanokompozitů v závislosti na matrici ..... 43
4.2.2 Vlastnosti nanokompozitů z PMMA ..... 45
4.2.3 Vlastnosti nanokompozitů z PC ..... 53
4.2.4 Vlastnosti nanokompozitů z PVAc ..... 58
5 Závěr ..... 60
6 Seznam použitých zdrojů ..... 62

# 1 ÚVOD

Polymerní kompozity jsou vícesložkové polymerní materiály, jejichž alespoň jedna složka má vyztužující funkci (výztuž, plnivo) a druhá polymerní složka (matrice) je spojitá a přenáší do výztuže napětí vyvolané vnější mechanickou silou. Výztuž má větší mechanickou tuhost a pevnost umožňující kompozitu získat tuhost i pevnost, které obvykle řádově překonávají mechanické vlastnosti jak použité matrice tak samotné výztuže. Ukazuje se, že jemnější struktura vede k vyšším tuhostem a mnohdy i k vyšším pevnostem polymerních kompozitů. Dosahují-li nejmenší rozměry částic plniva či výztuží rozměrů v řádu nanometrů, jsou takové systémy nazývány nanokompozity [1]. Polymerní nanokompozity mohou dosahovat výrazně vyšší tuhosti, pevnosti či termické stability při velmi malém obsahu nanoplniva v porovnání s plasty plněnými tradičním plnivem o rozměrech v řádu mikrometrů [2].

Polymerní nanokompozity se uplatňují v celé řadě různých aplikací – jako jsou povlaky odolné proti poškrábání, modifikace elektrické vodivosti materiálu, řízení propustnosti plynů a rozpouštědel, samočistící povrchy, biomedicínské aplikace. Např. vývoj nanokompozitů plněných uhlíkovými nanotrubičkami a grafenovými plátky přináší mimořádně efektivní změnu elektrických vlastností [2–4].

Prostorového uspořádání nanočástic v měřítku stovek nanometrů může být dosaženo pomocí klasických *top-down* technik, které byly postupně vyvinuty ke zmenšení strukturních detailů v materiálu. Příkladem *top-down* techniky při přípravě nanokompozitů je litografie – tvorba vrstevnatých nanostruktur. V měřítku desítek nanometrů se už ale klasické litografické techniky blíží svým praktickým i teoretickým limitům a je prakticky nemožné uspořádat strukturu s přesností v řádu 10 nm. Na druhé straně z přírody odvozené moderní *bottom-up* techniky, jako je 3D tisk, mohou za využití samouspořádávacích procesů překročit tyto limity, především pokud se jedná o kontrolu uspořádávání jednotlivých nanočástic. Vývoj *bottom-up* výrobních platforem pro vytváření 1D, 2D a 3D struktur, které mají nanočástice uspořádané s přesností na jednu částici napříč celým makroskopickým systémem, umožní nejen základní porozumění fyzikálním vlastnostem a objevení vztahů mezi strukturou a vlastnostmi této nové skupiny materiálů, ale umožní také výrobu pokrokových vynálezů založených na nanočásticích jako jsou např. zařízení na ukládání paměti, nanoelektronické obvody nebo baterie [4].

Porozumění základním principům, které spojují strukturu v nanoměřítku a makroskopické fyzikální a mechanické vlastnosti nanokompozitů, a vysvětlení, proč v případě plnění nanočásticemi dochází k tak výrazným změnám vlastností, je stále v plenkách. Je to zčásti kvůli komplexnosti polymerních nanokompozitů a zčásti kvůli nedostatku spolehlivých experimentálních dat. Pro studium nanokompozitních materiálů jsou důležité detailní znalosti polymerní matrice, ale také je důležité dostatečně popsat disperzi částic, samouspořádávací proces, interakce mezi částicemi a polymerními řetězci a samotný proces přípravy nanokompozitů [2]. Tato diplomová práce tedy vznikla, aby přispěla k porozumění nanokompozitním materiálům v souvislosti s jejich strukturou, vlastnostmi a způsobem jejich přípravy.

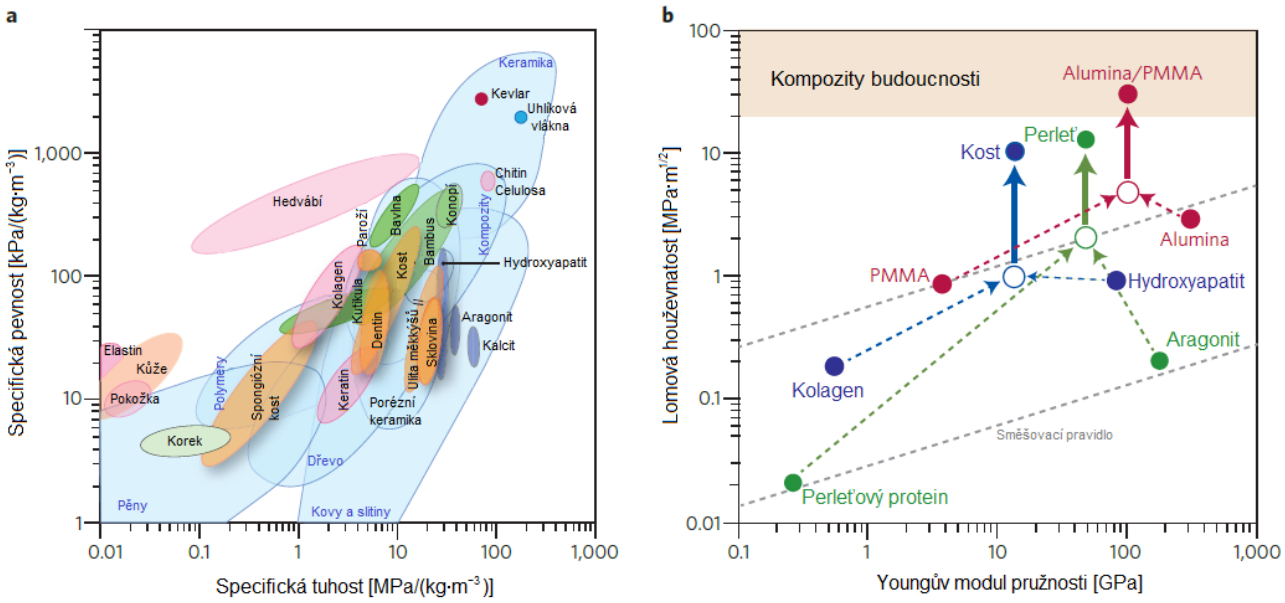
# 2 TEORETICKÁ ČÁST

## 2.1 Hierarchické přírodní struktury

Struktury přírodních materiálů jsou vytvářeny samouspořádávacími procesy kombinujícími tuhé a flexibilní komponenty za teploty okolního prostředí. Tuhá a flexibilní fáze, jsou uspořádány do komplexní hierarchické architektury, která je vybudována *bottom-up* postupem od nanorozměrů po makrorozměry. Výsledné materiály jsou pak lehké a hojně dosahují kombinaci vlastností jako je vysoká tuhost, pevnost i houževnatost (mechanická robustnost). Vzhledem k zatímní primitivnosti nových aditivních výrobních technologií je těžké tyto materiály napodobit syntetickou cestou. Syntetické materiály jsou často pevné, nebo houževnaté, ale kombinaci obojího je těžké zajistit (pevné materiály jsou křehké, houževnaté materiály jsou málo pevné a tuhé). Proto je do budoucna cílem mnoha výzkumů vyvinout materiály, které budou kombinovat tuhost, pevnost a houževnatost při nízké objemové hmotnosti, budou moci být tvarovány do požadovaných rozměrů a budou moci být vyráběny ve velkých objemech za nízké náklady. Jak dosáhnout tohoto cíle, je však stále otevřenou otázkou.

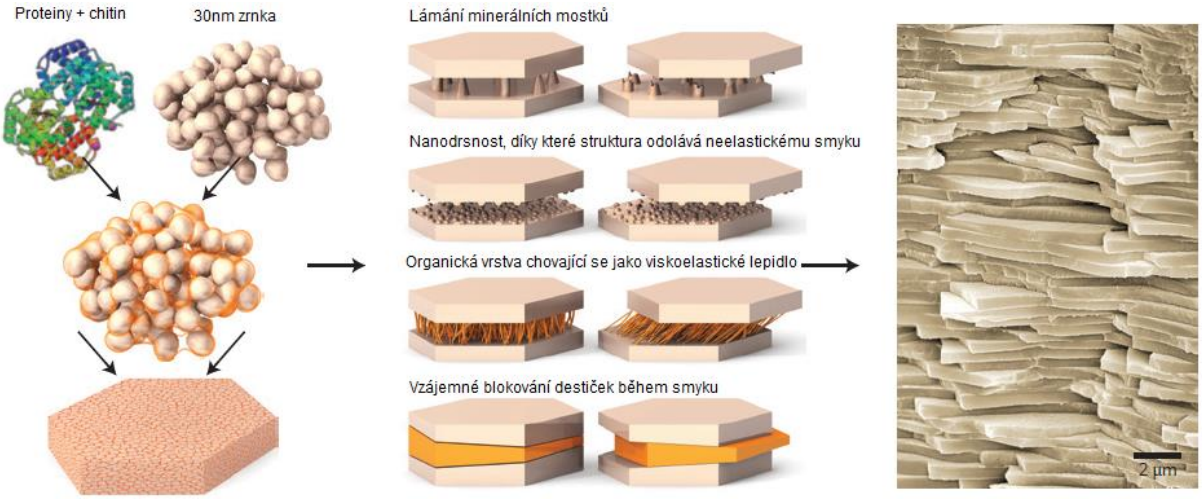
Příkladem přírodních kompozitů s vlastnostmi, které daleko převyšují jejich základní komponenty, jsou kompozitní biomateriály, ve kterých se kombinují anorganické a organické složky. Ty mohou být vysoce mineralizované (např. mušle, kosti, zuby), slabě mineralizované (rybí šupiny, kutikuly humrů) nebo čistě polymerní (kutikuly hmyzu, dřevo, bambus, hedvábí). Na Obrázku 1a je znázorněn Asbyho diagram specifických hodnot (tzn. normalizovaných podle hustoty) přírodních i syntetických materiálů. Řada technických materiálů, především vysokohodnotná keramika a kovové slitiny, dosahují hodnot pevnosti a houževnatosti mnohem vyšší než v tomto ohledu nejlepší přírodní materiály. Hedvábí vyčnívá jako výjimka, někdy dosahuje mimořádné houževnatosti 1 000 $MJ \cdot m^{-3}$ a zároveň modulu pružnosti až 10 GPa. Dalo by se tedy dojít k závěru, že na vlastnostech přírodních materiálů není nic výjimečného, že obecně se zdají jejich vlastnosti podobné materiálům, které jsou vyrobeny synteticky. Avšak zcela na rozdíl od všech syntetických materiálů, všechny přírodní materiálové struktury využívají omezenou chemickou paletu cenově přijatelných složek – typicky proteiny, polysacharidy, kalcit a aragonit, vzácně kovy – jejichž vlastnosti jsou spíše slabší, ale vznikají za okolní teploty a s malými energetickými nároky. Mnohé přírodní materiály jsou také schopné samy sebe opravit, když jsou poškozeny.

Mnoho přírodních kompozitů, jako je kost nebo perleť, dosahují hodnot houževnatosti, které výrazně převyšují houževnatost jednotlivých materiálů, ze kterých jsou tyto kompozity tvořeny, nebo i jejich homogenní směsi řídící se prostým směšovacím pravidlem (přerušovaná čára znázorněna na Obrázku 1b). Jsou také schopny odolávat šíření lomu díky dalším vyztužujícím mechanismům. Toto vede k vyšší odolnosti proti šíření lomu (znázorněno plnými kolečky nad plnými šipkami) než je energie potřebná k vytvoření lomu (prázdná kolečka), čili systému se zvyšuje rázová houževnatost (plné šipky). Napodobením architektury perleti syntetickou cestou z polymethylmethakrylátu (PMMA) a oxidu hlinitého může být dosaženo podobného chování a výjimečné houževnatosti [5].




Obrázek 1: Ashbyho diagram materiálových vlastností (vlevo) a závislost lomové houževnatosti na modulu pružnosti syntetických a přírodních kompozitů v porovnání s jejich stavebními komponentami (vpravo) [5].

Vzhledem k tomu, že přírodní materiály mají k dispozici obvykle omezenou dostupnost základních stavebních komponent, které samy o sobě nemají příliš dobré vlastnost, jejich lepší vlastnosti spočívají v komplexní architektuře, která obsahuje několik úrovní, do kterých se postupně organizují s rostoucím měřítkem. Většina dnes používaných inženýrských materiálů byla vyvinuta s přímým řízením struktury v rozměrech mikronů. Proto lze tvrdit, že nanotechnologie otevírají širokou škálu možností, jak ovlivňovat uspořádání materiálu na úrovni dříve nedosažitelných rozměrů [5].




A B C

Obrázek 2: Hierarchická struktura perleti: A – základní stavební komponenty, B – mechanismy propojení jednotlivých destiček, C – mikroskopický snímek perleti [5].

Příkladem složité architektury přírodních materiálů je perleť, která je vyobrazena na Obrázku 2. Perleť má strukturu vytvářenou pravidelným uspořádáním *cihel (aragonit) a malty (protein).* Minerální destičky uhličitanu vápenatého (aragonit) zajišťují pevnost, a proteiny poskytují tažnost a houževnatost. Minerální destičky, které jsou 500 nm tlusté a 5–10 μm široké, obsahují miliony nanozrnek (30 nm) lepených dohromady biopolymerem. Kdyby destičky byly spojeny nepružně, výsledná struktura by byla tvrdá, ale stěží houževnatá. Místo toho biopolymerní pojivo mezi minerálními destičkami dokáže snést určitou deformaci (Obrázek 2b). Díky tomu dokáže perleť odolávat vyššímu lokálnímu napětí a zároveň je houževnatá, a to bez výrazné ztráty pevnosti [5].

Možnost kontrolovat samouspořádávání nanočástic by mohla být cestou k syntéze biomimetických materiálů. Jako příklad lze uvést systémy, ve kterých jsou obsaženy sférické nanočástice hydroxyapatitu – zubní sklovina nebo napodobeniny kosti. Na první úrovni jsou částice hydroxyapatitu biologickým systémem organizovány do řádků. Tyto řádky jsou pak stabilizovány pomocí matrice, která zpevní a fixuje tuto organizovanou strukturu. Kontrola uspořádávání nanočástic je tedy unikátní cesta ke konstruování systémů inspirovaných přírodou. Také bylo dokázáno, že stavební proteiny, jako je kolagen, mohou podléhat samouspořádávacímu procesu a tvořit mikrofibrily, které ve velké míře řídí mineralizaci při tvoření základních stavebních bloků kostí [2].

## 2.2 Prostorové uspořádání nanočástic v polymeru

V dnešní době je dobře známo, že přídavkem anorganických nanočástic do organické polymerní matrice lze vytvořit polymerní nanokompozit se zlepšenými makroskopickými vlastnostmi. Řada experimentů dokázala, že tato vylepšení jsou ovlivněna prostorovou organizací nanočástic, takže se optimální disperze nanočástic může lišit v závislosti na tom, jakou vlastnost požadujeme [6]. Kromě disperze částic ovlivňuje změny ve vlastnostech materiálu i tvar nanočástic – destičky, plátky, nanotrubičky, polyhedrální částice. Může to ovlivnit jednak povrchovou energii částic a také poměr povrchu k objemu [2].

Obecně je v polymerních matricích těžké dosáhnout dobré disperze nanočástic a často dochází k separaci komponent a k aglomeraci nanočástic [7]. Jednotlivé primární nanočástice mají tendenci agregovat do útvarů, které mohou mít rozměry až v řádech mikronů [3]. Byla vypracovaná studie, která navrhuje, že termodynamicky stabilní disperze částic v polymerní kapalině je lépe dosaženo v systémech, ve kterých je gyrační poloměr polymerního řetězce větší než poloměr nanočástice [7].

V polymeru se mohou nanočástice uspořádat do celkem tří limitních struktur – agregáty nanočástic, nanočásticové klastry, ve kterých jsou nanočástice provázány pomocí polymerních řetězců, nebo může vzniknout disperze individuálních částic. Nanočástice v aglomerátech interagují přímo mezi sebou díky přitažlivé interakci částice-částice, která je silnější než ostatní mezifázové interakce v systému. Aglomerát je tedy samostatná velká inkluze složená z mnoha nanočástic vázaných dohromady fyzikálními mezičásticovými interakcemi. V polymerních nanokompozitech s aglomerovanými nanočásticemi je omezena mezifázová oblast nanočástice-řetězec, dojde ke zredukování vrstvy řetězců ovlivněných povrchem částic. Aglomeráty mohou být snadno porušeny i při malých deformacích,

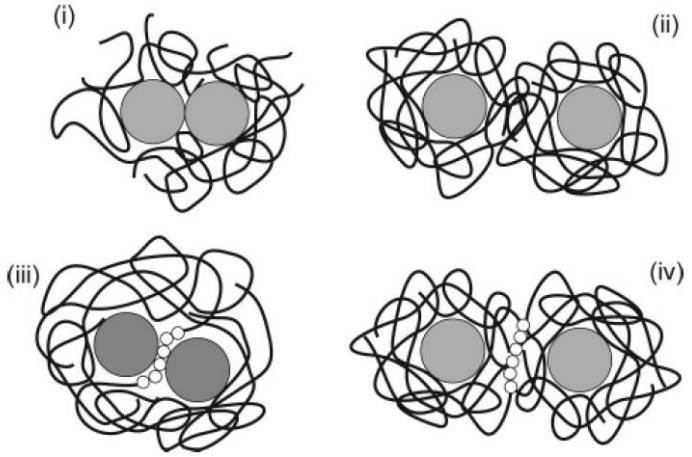
kompozit tedy zkřehne. V případě dispergovaných individuálních částic je mezifázová oblast nanočástice-řetězec maximalizována, povrchem částic je ovlivněno maximum řetězců. Nanokompozity s dobrou disperzí částic vykazují lepší vlastnosti (např. vyšší modul pružnosti). V případě klastrů vázaných řetězci jsou částice odděleny právě prostřednictvím jednotlivých řetězců, které zprostředkovávají interakce mezi částicemi. Tudíž klastry se chovají jako vnitřně strukturovaná inkluze mající vlastnosti závislé na jejich kompozici a disperzi v polymerní matrici. Klastry jsou na rozdíl od aglomerátů deformovatelné a při stejné velikosti inkluzí je v klastru méně částic než v aglomerátu. Polymerní nanokompozity s klastry by mohly být považovány za hierarchickou strukturu o dvou úrovních [8].

### 2.2.1 PRISM teorie

Hooper a Schweizer [9–11] navrhli teoretický model možných uspořádání nanočástic v polymerní kapalině pomocí potenciálu střední síly mezi dvěma kulovými částicemi zamísenými v homopolymerní tavenině. Do modelu zahrnuli vliv poměrů velikosti částice a monomeru, stupeň polymerace, sílu a prostorový rozsah přitažlivých sil mezi monomerem a částicí a přímé van der Waalsovské interakce mezi částicemi. Na základě těchto parametrů vyvinuli PRISM model (polymer reference interaction site model), který je schopný předpovědět strukturu, efektivní síly a termodynamiku v entropií řízených atermálních směsích. PRISM umožňuje konstrukci *master křivek* a kvantifikaci specifických strukturních aspektů materiálu, které nejsou závislé na poměru velikosti částice a monomeru. Pro rigidní kulové částice mohou podle modelu nastat čtyři základní typy jejich organizace zprostředkované polymerem:

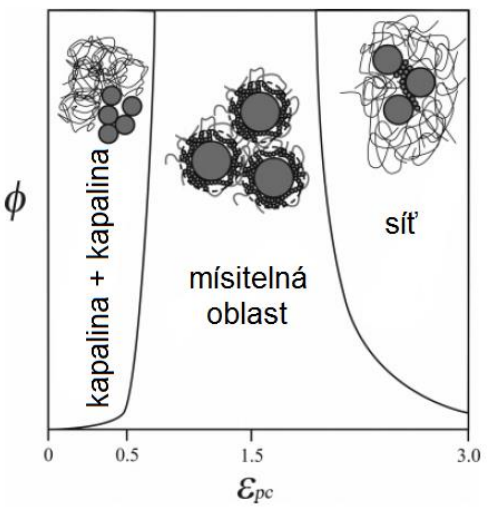
- kontaktní agregace vznikající kvůli malé přitažlivosti mezi polymerem a částicí,
- těsné přemostění částic na úrovni polymerního segmentu,
- sterická stabilizace, která se tvoří díky termodynamicky stabilní vrstvě vázaného polymeru,
- tele-mostění, kde koexistují vrstvy adsorbovaného polymeru spolu s mostěním na dlouhou vzdálenost.

Různá uspořádání (viz Obrázek 3) jsou určena sílou přitažlivosti částice-monomer a jejím prostorovým dosahem. Přímá mezičásticová van der Waalsovská přitažlivost má tendenci vést ke kontaktní agregaci, ale tomu hojně konkurují interakce zprostředkované polymerem. Pokud přímá přitažlivost částic nabývá na síle, tak se postupně destabilizuje jinak stabilní nekontaktní mostící konfigurace a je nahrazena kontaktní agregací jako nejvíce výhodným uspořádáním. Nicméně mostění často přetrvá jako metastabilní lokální energetické minimum. Stericky stabilizované systémy jsou mnohem méně ovlivněny přímou mezičásticovou přitažlivostí díky termodynamické stabilitě tenkých navázaných polymerních vrstev okolo plniva [9].




Obrázek 3: Schématická ilustrace čtyř variant organizace částic v polymerní tavenině podle Hoopera a Schweizera. (i) přímá kontaktní agregace, (ii) strerická stabilizace s adsorbovanými vrstvami polymeru, (iii) mostění na úrovni polymerního segmentu, (iv) tele-mostění s adsorbovaným polymerem a mostěním na dlouhou vzdálenost [9].

PRISM teorie byla rovněž využita na posouzení fázového chování směsi částic a polymeru. Byl sestaven fázový diagram (Obrázek 4), ve kterém jsou pozorovatelné dvě výrazné oblasti fázové separace, mezi nimiž je mísitelná oblast. Jedna křivka nemísitelnosti v hodnotách relativně nízké přitažlivé síly monomer-částice $\varepsilon_{pc}$ koresponduje s náhlým přechodem z oblasti, kde převažují přitažlivé síly mezi částicemi, do oblasti, která je tvořena entalpicky stabilizovanou mísitelnou tekutinou. Druhá křivka nemísitelnosti při relativně vysoké adsorpční energii monomer-částice představuje přechod do rovnovážné fyzikální sítě s lokálním mostěním částic polymerem. Tento spinodál je citlivý na poměr velikosti částice-monomer a prostorový dosah mezifázové přitažlivosti. Oblast mísitelnosti se zužuje, popř. docela zmizí, s rostoucí délkou polymerního řetězce a přímými van der Waalsovskými silami mezi plnivem [10].

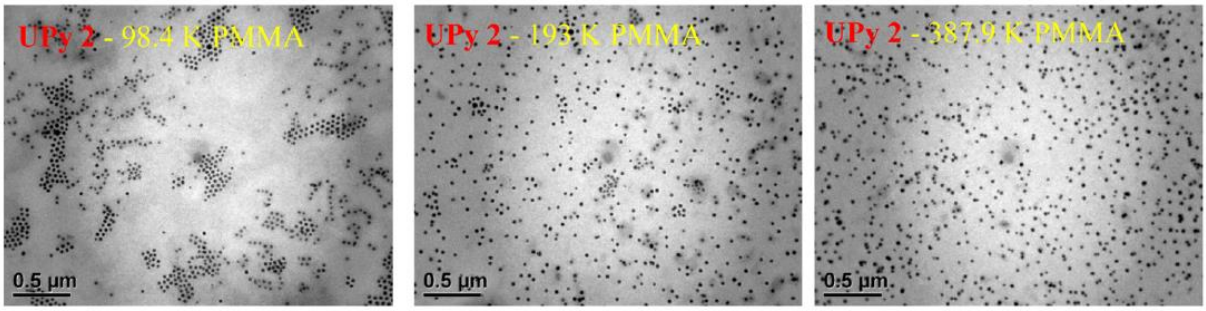



Obrázek 4: Schématické znázornění obecného fázového chování polymerních nanokompozitů. Na ose *x* je vynesena přitažlivá síla monomer-částice $\varepsilon_{pc}$ a na ose *y* objemový zlomek $\phi$. Při nízkých hodnotách kontaktní síly $\varepsilon_{pc}$ obvykle nastává separace na dvě kapalné fáze. Při středních hodnotách $\varepsilon_{pc}$ se polymer adsorbuje na nanočástice za tvorby tenké navázané vrstvy, které má za následek sterickou stabilizaci a mísitelnost. Při vysokých mezifázových energiích se adsorbovaný polymer spojí s mnoha částicemi a mostěním se vytvoří síť [11].

Nedostatkem PRISM teorie je, že uvažuje interakci malého počtu částic a ne celého systému s neomezeným počtem částic. Takové úvahy by ale pro matematický model byly značně náročné. Další nevýhodou této teorie je, že uvažuje interakce pouze polymeru a částice a ne i rozpouštědla, ve kterém se nanokompozity často připravují. Proto nelze model aplikovat na jakýkoliv nanokompozitní systém.

### 2.2.2 Vliv molekulové hmotnosti matrice na disperzi nanočástic

Hashemi a kolektiv [6] experimentálně vyzkoušeli vliv molekulové hmotnosti matrice $M_w$ na disperzi nanočástic siliky v PMMA. Jako plnivo použili nanosiliku roubovanou pomocí 2-ureido-4-pyrimidionu (UPy). Pro posouzení vlivu molekulové hmotnosti matrice zvolili tři různé vzorky PMMA s molekulovou hmotností 98,4; 193 a 387,9 $kg \cdot mol^{-1}$. Výsledné nanokompozitní struktury zobrazené pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) zachycuje Obrázek 5 [6].




Obrázek 5: Vliv molekulové hmotnosti na disperzi nanosiliky roubované pomocí UPy v matrici z PMMA o molekulové hmotnosti 98,4 kg·mol$^{-1}$ (vlevo), 193 kg·mol$^{-1}$ (uprostřed) a 387,9 kg·mol$^{-1}$ (vpravo) [6].

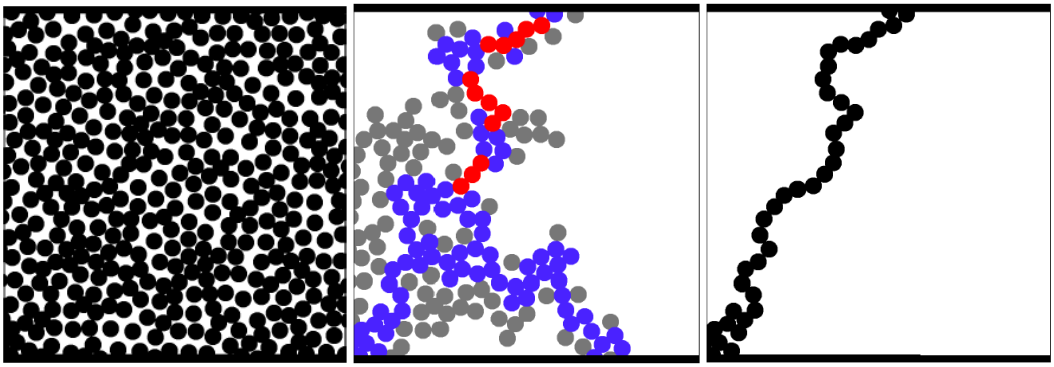
Špatnou disperzi vykazoval systém s nejnižší molekulovou hmotností, v tomto vzorku došlo k vytvoření agregátů siliky. U systému s nejvyšší molekulovou hmotností již bylo dosaženo dobré disperze částic. Systém se 193 kg·mol$^{-1}$ vytvářel určitý přechod, ve kterém koexistovaly jak dispergované částice, tak malé agregáty.

U těchto vzorků, které byly všechny plněny 6,3 hm. % siliky (což odpovídá zhruba 3,5 obj. %), byl stanoven i Youngův modul pružnosti. U vzorku s nejlepší disperzí (387,9 kg·mol$^{-1}$) došlo k nárůstu modulu o 114 %. U vzorku s molekulovou hmotností 193 kg·mol$^{-1}$ došlo k nárůstu modulu o 64 % a u vzorku s 98,4 kg·mol$^{-1}$ zůstala hodnota přibližně stejná jako hodnota čisté matrice. K takto výraznému nárůstu hodnot Youngova modulu přispívá kromě dobré disperze i role vodíkových můstků vzniklých díky roubování nanosiliky [6].

### 2.2.3 Perkolace částic

Prostorová organizace částic je v teorii geometrické perkolace reprezentována perkolační mřížkou. Ta může být pravidelná (čtverce, trojúhelníky) i nepravidelná. Jednotlivá místa mřížky mohou být obsazená částicemi nebo volná. V případě, že jsou obsazena sousední místa mřížky, tvoří tyto sousední částice tzv. shluk. S rostoucí koncentrací částic roste rychle pravděpodobnost obsazení alespoň jednoho místa v síti v blízkosti každé částice. Při dosažení kritické koncentrace částic v systému dojde k překročení perkolačního prahu a vznikne shluk, který propojuje mřížku přes její celý rozměr. Perkolace se často pozoruje experimentálně na závislosti vodivosti polymeru na obsahu vodivých částic – po překročení perkolačního prahu a vytvoření perkolačního shluku se vodivost změní až o 12 řádů a z nevodiče se stane vodič.

Perkolační shluk má svou geometrii závislou na tvaru částic. Základní součástí shluku je páteř, kterou tvoří částice, které přispívají k propojení horní a spodní elektrody. Páteř tvoří objekty dvou typů – paralelní větve a kritické vazby. Kritické vazby tvoří částice, bez kterých by k propojení elektrod nedošlo. Pokud odebereme částici z paralelní větve, propojení elektrod se nepřeruší, jen se změní počet větví páteře. Doplňkem páteře v perkolačním shluku jsou mrtvé konce, které k propojení elektrod nepřispívají. Kromě základní páteře se definuje ještě elastická páteř, což je množina částic, která elektrody spojuje nejkratším možným způsobem [12]. Všechny výše popsané skutečnosti jsou zachyceny na Obrázku 6.



A B C

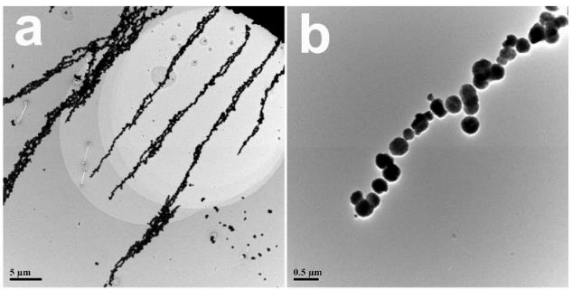
Obrázek 6: A – systém částic, B – v něm vyznačený perkolační shluk (červeně kritické vazby, modře paralelní větve, šedě mrtvé konce), C – elastická páteř [13].

### 2.2.4 Uspořádávání částic pomocí vnějšího silového pole

Doposud uvedené skutečnosti o struktuře nanokompozitů se týkaly systémů vzniklých samouspořádáváním, které je procesem řízeným termodynamickou rovnováhou entalpických a entropických příspěvků a výsledná struktura je důsledkem interakcí mezi komponentami (polymer, částice, rozpouštědlo) a změn entropie za daných vnějších podmínek. Příkladem samouspořádávacího procesu je krystalizace. Proces samouspořádávání ale někdy může být poměrně zdlouhavý, především v systémech se slabými interakcemi a malou změnou entropie při změně lokální struktury. Způsob, jakým urychlit uspořádávání nanočástic v polymeru, je vystavit je působení vnějšího silového pole (elektrické, magnetické). Uspořádání nanočástic v elektrickém poli probíhá díky indukčním interakcím. Většina částic je v elektrickém poli polarizována, protože jejich dielektrické vlastnosti se mísí s vlastnostmi okolního média. Pohyblivé náboje, jako je elektrostatický náboj dielektrické vrstvy, reagují na aplikované silové pole a mohou také přispívat k polarizaci. Kovové částice vykazují obecně silnější odezvu na vnější pole než částice s nižší dielektrickou konstantou.

Pokud je tato interakce dost silná a překoná Brownův pohyb, částice začnou zprvu tvořit dipolární řetězce, po určitém čase dojde k vytvoření zdrsněných řetězců, které se svými bočními větvemi překrývají. Toto překrývání pokračuje dále, až částice vytvoří energeticky nejméně náročnou strukturu – např. tetragonální tělesově centrovanou nebo plošně centrovanou kubickou strukturu. Příklad orientované řetízkující struktury je na Obrázku 7.

Většina studií zabývajících se přímým uspořádáváním částic v elektrickém a magnetickém poli používá kulovité částice. Nicméně novější studie dokazují, že tvar částic může mít překvapivý a potenciálně silný vliv na prostorovou organizaci částic ve vnějším poli. Pole může kontrolovat jak translační tak orientační uspořádání anizotropních částic a je tak možno docílit struktur jinak nedosažitelných při použití kulových částic [14].




Obrázek 7: TEM snímek orientovaných řetězících se magnetických částic ($Fe_3O_4$) uspořádaných vnějším magnetickým polem [15].

## 2.3 Interakce komponent při přípravě nanokompozitů

### 2.3.1 Interakce polymeru a rozpouštědla

Podle konstituce řetězce a rozpouštědla mohou při jejich kontaktu nastat dva případy: segmenty řetězce se snaží shlukovat do intramolekulárních agregátů a vyhnout se tak styku s rozpouštědlem, polymerní klubko se co nejtěsněji sbalí, v tomto případě se jedná o tzv. špatné rozpouštědlo. Nebo naopak se segmenty snaží dostat do kontaktu s rozpouštědlem a klubko expanduje (dobré rozpouštědlo). Proces rozpouštění polymeru závisí na kohezní energii rozpouštědla a na velikosti kohezních sil, které mezi polymerními řetězci působí.

Při rozpouštění makromolekul jsou sekundární vazby mezi strukturními jednotkami řetězce nahrazeny vedlejšími vazbami mezi strukturními jednotkami řetězce a molekulami rozpouštědla. Teprve když jsou solvatovány všechny segmenty náležející témuž řetězci, může se makromolekula jako celek volně vzdálit od rozhraní fází. Řetězec však ve většině případů bývá propleten s jinými řetězci. Pro uvolnění řetězce tedy musí být rozpuštěny i okolní makromolekuly. Molekuly rozpouštědla nejdříve pronikají mezerami mezi řetězci dovnitř polymeru a způsobují i tam parciální solvataci úseků řetězce. Vzhledem k pomalosti procesu mají molekuly rozpouštědla dostatek času proniknout do objemu polymeru, takže polymer nejprve značně nabotná. V dobrých rozpouštědlech je každá jednotlivá molekula polymeru obklopena molekulami rozpouštědla a podle kontrakce se může více či méně volně v roztoku pohybovat [16].

Základní rovnicí pro posouzení rozpustnosti polymeru v rozpouštědle je Flory-Hugginsova rovnice. Tento vztah vyjadřuje změnu Gibbsovy energie míšení na základě změn entalpie a entropie míšení v závislosti na zastoupení jednotlivých komponent:

$$\Delta G_{\mathrm{M}} = RT\left(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2\right), \qquad (1)$$

kde $R$ je univerzální plynová konstanta, $T$ absolutní teplota, $n$ látkové množství, $\varphi$ objemový zlomek a $\chi$ interakční parametr, který charakterizuje interakční energii jedné molekuly rozpouštědla vydělenou $kT$ ($k$ je Boltzmanova konstanta). Index 2 je označuje polymer, index 1 rozpouštědlo. K rozpouštění dojde, pokud je změna Gibbsovy energie záporná. První dva členy v závorce na pravé straně rovnice jsou entropické členy, jejich hodnota je vždy záporná. Třetí člen v závorce je entalpický a jeho hodnota bývá zpravidla kladná. Znaménko Gibbsovy

energie a také mísitelnost tedy závisí na tom, zda převládne vliv tepelného pohybu, reprezentovaný entropickým členem, nebo vliv změny kohezní energie při vzniku směsných kontaktů. Velká kladná hodnota parametru $\chi$ může mít za následek omezenou mísitelnost nebo i nemísitelnost polymeru s rozpouštědlem [17].

### 2.3.2 Interakce částic v koloidním roztoku

K agregaci částic v koloidním roztoku může dojít, pokud fyzikálními procesy dojde k přiblížení povrchů obou částic a termodynamické interakce na krátkou vzdálenost dovolí, aby ke spojení částic došlo. U částic menších než 100 nm jsou síly na dlouhou vzdálenost mezi jednotlivými částicemi zprostředkovány difuzí a Brownovým pohybem, ty pak zapříčiňují kolizi částic. Pokud dojde ke kontaktu částic, tak se částice mohou buďto přitahovat nebo odpuzovat. Sumarizace přitažlivých a odpudivých sil pak určuje výslednou interakci.

Na krátkou vzdálenost jsou mezi koloidními částice dominantní dva druhy sil: van der Waalsovy síly, které jsou zapříčiněny interakcí elektronů v částicích, a síly elektrostatické dvojvrstvy. Elektrická dvojvrstva je tvořena jednak nábojem na povrchu částic a také je ovlivněna chemickou strukturou média, které tvoří částice obklopující roztok. Iontová síla přítomných iontů určuje tloušťku difuzní vrstvy – slabá iontová síla znamená, že je oblak iontů rozšířen do většího okolí částice, vysoká hodnota iontové síly elektrickou dvojvrstvu stlačuje. Další síly působící mezi částicemi mohou být magnetické síly, hydrofilní (hydrofobní) interakce nebo mostící interakce (povrchová molekula tvořící mostek na povrch jiné částice).

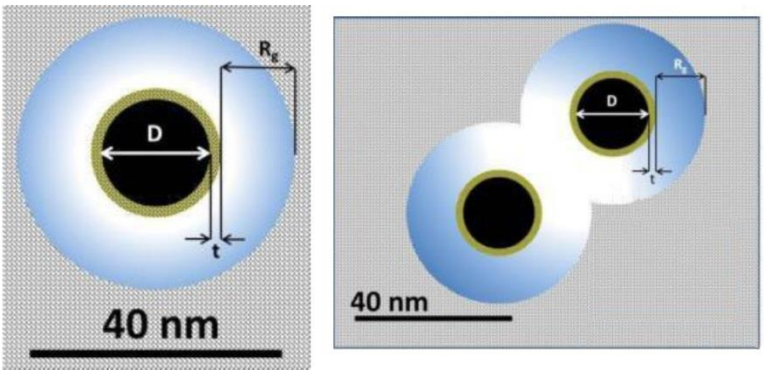
U velmi malých částic je zakřivení povrchu tak velké, že nelze uvažovat klasickou rovinnou elektrickou dvojvrstvu. Experimentálně bylo zjištěno, že malé částice mají menší tendenci se povrchově nabíjet než větší částice stejného typu. To vede k vytvoření slabší elektrické dvojvrstvy a tím ke slabším odpudivým silám mezi částicemi. Menší koloidní částice tedy mají větší tendenci agregovat. K agregaci menších částic také přispívá fakt, že oproti větším částicím mají větší specifický povrch, a tudíž agregují za účelem snížení povrchové energie [3].

### 2.3.3 Interakce polymeru a částice

Jedny z faktorů řídící mikrostrukturu a disperzi nanočástic jsou síla a prostorový dosah interakce mezi polymerním segmentem a povrchem částice. Jeden z klíčových předpokladů spočívá v tom, že stupeň agregace částic je funkcí síly přitažlivosti polymerního segmentu a částice, $\varepsilon_{pc}$. Pokud je $\varepsilon_{pc}$ ve srovnání s průměrnou termální energií systému ($kT$, kde $k$ je Boltzmanova konstatnta a $T$ je termodynamická teplota) malá, úpadek přitažlivých sil má pak za následek, že nanočástice agregují v kompaktní útvary při téměř jakémkoliv objemovém zlomku částic. Při velké $\varepsilon_{pc}$ polymerní řetězce tvoří pevné mostky mezi nanočásticemi mající za následek separaci fází nebo je i možné vytvoření nerovnovážné sítě polymer-částice. Nicméně při středních velikostech $\varepsilon_{pc}$ tvoří adsorbovaný polymer diskrétní nepřekrývající se a termodynamicky stabilní vrstvy, což vede k tvorbě sítě odpuzujícího mezičásticového potenciálu střední síly mezi nanočásticemi [18].

Skelný přechod v látkách bez uspořádání na dlouhou vzdálenost je fázovým přechodem kinetickým mezi rovnovážnou kapalinou a nerovnovážným sklem. Přes svou nejasnou fyzikální definici, je teplota skelného přechodu ($T_g$) jednou z prakticky velmi důležitých vlastností amorfních polymerů určujících teplotní rozsah jejich použití. Přítomností nanočástic v polymerní matrici dochází i k posunu měřené hodnoty $T_g$. Tato změna souvisí s vlivem přítomnosti pevných povrchů částic na relaxační chování řetězců. Jak experimentální data, tak i teoretické studie naznačují, že mezi nanočásticemi mají tendenci vznikat vysoce přitažlivé nebo odpudivé interakce, které zvyšují či snižují $T_g$. Tento jev se vysvětluje tak, že interakce na rozhraní nanočástic ovlivňují dynamiku polymerů tvořící mezifázovou vrstvu u povrchu nanočástice. Mezi částicemi a polymerem existují buďto síly přitažlivé nebo odpudivé. V případě přitažlivých sil polymerní řetězec v přímém kontaktu s částicí vykazuje zpomalení, dojde k vytvoření imobilizované vrstvy polymerních řetězců okolo částic (zvýší se $T_g$). Pokud se jedná o odpudivé síly polymer-částice, vznikne akcelerovaná vrstva, ve které řetězce vykazují dynamické zrychlení (snížení $T_g$) [2, 19].

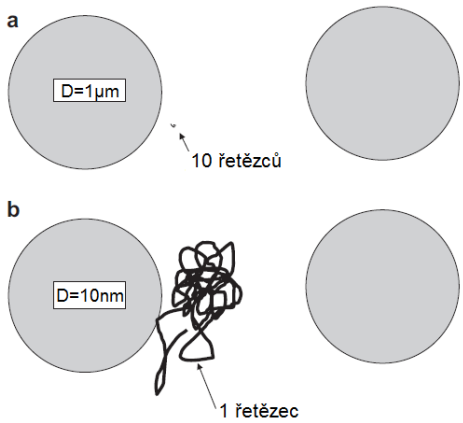
Kromě nanočástic a originální polymerní matrice existuje tedy v polymerních nanokompozitech taktéž imobilizovaná/akcelerovaná vrstva segmentů řetězců a sousední vrstva řetězců s frustrovaným uspořádáním řetězců a dynamikou. Schématická ilustrace takového systému je zobrazená na Obrázku 8. Objem a vlastnosti modifikované matrice závisí na specifickém povrchu, množství a disperzním stavu částic a na síle, prostorovém rozsahu a typu interakcí, které jsou určeny chemickým složením polymerních řetězců a funkčních skupin na povrchu částic.




Obrázek 8: Zjednodušené schéma jedné nanočástice vykreslené černou barvou, imobilizované vrstvy segmentů řetězců o tloušťce $t$ v zelené barvě a frustrované vrstvy o tloušťce $R_g$ ve světle modré barvě. To celé je začleněno ve skelné matrici znázorněné šedým texturovaným pozadím (vlevo). Situace dvou nanočástic ukazující možnou strukturální polarizaci frustrovaných vrstev (vpravo) [19].

Vzhledem k tomu, že nanočástice mají minimálně o dva řády větší měrný povrch než mikročástice (při stejném objemu částic), dochází u nanokompozitů k ovlivnění mnohem většího počtu řetězců. Efekt ovlivněné matrice, který je u mikrokompozitů zanedbatelný, hraje u nanokompozitů markantní roli a je nezanedbatelný. Zjednodušený pohled na polymerní řetězec s gyračním poloměrem 5 nm v kompozitu s mikro a nanočásticemi nabízí Obrázek 9 [2]. Žídek a kolektiv vyvinuli model náhodného prostorového uspořádávání tuhých kulovitých částic a zjistili, že při objemovém zlomku 2,6 obj. % je mezičásticová vzdálenost rovná průměru jedné částice. To znamená, že mezičásticová vzdálenost částic

o průměru 1 μm je 1 μm. Tato vzdálenost je mnohem větší než velikost polymerního klubka, takže s povrchem částice interaguje jen nepatrné množství řetězců. Na druhé straně mezičásticová vzdálenost částic o průměru 10 nm je přibližně velká jako polymerní klubko, takže je povrchem částice ovlivněna každá makromolekula [20].




Obrázek 9: Relativní velikosti polymerního řetězce s gyračním poloměrem 5 nm v porovnání s mikročásticemi s průměrem 1 μm (a) a nanočásticemi s průměrem 10 nm (b) [2].

Skvělé disperze částic bylo dosaženo v systémech, kde existovaly vodíkové můstky mezi nanočásticemi a polymerní matricí, např. vodíková vazba mezi hydroxylovou skupinou na vinylfenolu v matrici a dusíkem na ligandu naroubovaném na nanočástice zaručuje dobrou mísitelnost. I prostá nenaroubované silika vytváří díky svým hydroxylovým skupinám na svém povrchu vodíkové vazby např. v matrici z poly-2-vinylpyridinu či PMMA [6]. Pokud jsou částice naroubovány, nedochází pak k interakcím okolního prostředí se samotným povrchem částic, ale jde o interakce s roubovanými řetězci. Z těchto důvodu nebylo roubování částic v této diplomové práci uvažováno.

### 2.3.4 Interakce polymeru, částic a rozpouštědla

Jouault a kolektiv připravovali nanokompozity s částicemi nanosiliky, které byly zamíšeny do dvou různých matric – do PMMA a PS. V systému s PS byla předpokládána slabá interakce dipól-dipól mezi nanočásticemi a polymerem. Naproti tomu v systému s PMMA se předpovídala silná přitažlivost díky eventuálním vodíkovým můstkům. Ale v obou matricích nanosilika tvořila agregáty, jejich prostorová organizace nebyla závislá na složení systému. Jedno z možných vysvětlení těchto neočekávaných výsledků je, že přípravu nanokompozitů nelze vysvětlit pouhými termodynamickými úvahami o interakcích mezi matricí a plnivem, jak autoři studie očekávali. Zdá se nezbytné vzít v úvahu i to, že výslednou podobu systému ovlivňují i interakce s rozpouštědlem během přípravy. Musí se tedy zohlednit všechny typy interakcí v systému: polymer-rozpouštědlo, částice-rozpouštědlo, polymer-částice, částice-částice a rozpouštědlo-rozpouštědlo.

Drago a kolektiv [21] navrhli semiempirický model, který zahrnuje interakce mezi donorem a akceptorem. Tento model započítává mezifázovou interakční entalpii v systému donor-akceptor a má formu čtyřparametrové rovnice:

$$-\Delta H = E_{\mathrm{A}} E_{\mathrm{B}} + C_{\mathrm{A}} C_{B}, \tag{2}$$

kde dolní indexy A a B označují kyselinu (acid) a zásadu (base). Empiricky určené parametry *E* a *C* byly původně interpretovány jako náchylnost k podléhání elektrostatickým interakcím (*E*) a formování kovalentních vazeb (*C*). Ve své práci Drago a kolektiv poskytli parametry *E* a *C* pro mnoho látek umožňují předpověď více než 1 200 interakčních entalpií.

Fowkes a kolektiv [22] rozšířili původní koncept acidobazických interakcí pro polymery. Určili parametry *E* a *C* pro skupinu polymerů a silanolových skupin na povrchu siliky. Úspěšně tento koncept aplikovali, aby interpretovali adsorpci polymeru na povrch částice z roztoku. Bylo zjištěno, že pokud jsou na povrchu plniva kyselé skupiny, tak existuje silný konkurenční boj o jeho povrch mezi zásaditým rozpouštědlem a zásaditými funkčními skupinami na polymerním řetězci. Nebo kyselé rozpouštědlo a kyselý povrch částic soutěží o zásadité funkční skupiny na polymeru. Také bylo dokázáno, že acidobazické interakce mohou řídit disperzi mikročástic v polymerních kapalinách. Limitem jejich výzkumu však byl malý specifický povrch částic plniva, kvůli čemuž byly pozorované efekty poměrně malé [8].

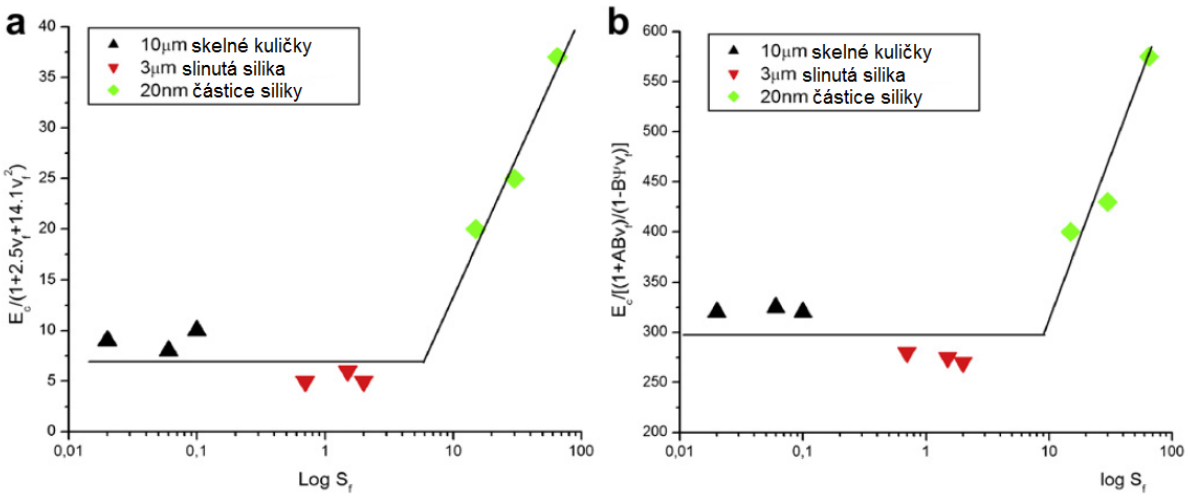
## 2.4 Termo-mechanické vlastnosti polymerních nanokompozitů

Přídavek nanočástic o velkém specifickém povrchu do polymerní matrice vede k řadě poněkud odlišných molekulárních procesů. V důsledku toho tyto systémy nevykazují klasickou odezvu na mechanické a elektro-optické podněty měřené v makroměřítku. Polymerní nanokompozity nabízí možnost značného zlepšení materiálových vlastností – jako je modul pružnosti, mez kluzu, houževnatost nebo odolnost filmů proti poškrábání, a to vše jen s velmi malým množstvím nanočástic rozptýlených v polymerní matrici [2]. Přídavek nanočástic zvyšuje Youngův modulu pružnosti oproti čisté matrici. Tento trend je v souladu s klasickou zkušeností s kompozity s makročásticemi, u kterých přídavek částic plniva zvyšuje tuhost materiálu v lineárně elastické oblasti [23].

Z hlediska reologie je přímým důsledkem inkorporace plniva do polymerní taveniny výrazná změna v jejich smykovém viskozitním chování a ve viskoelastických vlastnostech. Díky tomu, že při měření v tavenině může být dosaženo termodynamicky rovnovážného stavu, jsou tato měření důležitá pro teoretickou analýzu vztahu struktury a vlastností materiálů. Mezičásticové interakce a interakce polymer-částice mohou ovlivnit jak lineární, tak i nelineární viskoelastické chování.

Spolehlivé modely, které by spojovaly vlastnosti pevných polymerních nanokompozitů v makroměřítku s jejich měnící se strukturu v nanoměřítku jsou zatím ojedinělé a ne všeobecně přijaté. V kompozitní mikromechanice dovoluje předpoklad statistické homogenity použít klasickou mechaniku kontinua a vytvoření konstitutivních rovnic. Ale klasická mechanika kontinua nemůže být použita, pokud je systém nehomogenní v měřítku pod 20 nm, což je případ nanokompozitů. Pro homogenizaci v mikromechanickém

modelování se typicky používá objemový zlomek, je potřeba znát jen vlastnosti vyztužení, matrice a podmínky založené na popisu mezifáze. V nanokompozitech je odezva materiálu řízena výraznou změnou lokální dynamiky řetězců na mezifázi nanočástic a také změnami prostorové distribuce relaxačních časů. V případě amorfních polymerů plněných pevnými inkluzemi v nanorozměrech se vztah mezi napětím a deformací stává značně nelokální [2].




Obrázek 10: Závislost modulu matrice, $M_m^* = E_c/f(V_f)$, na logaritmu specifické mezifázové oblasti, $S_f$, nad $T_g$ za použití Guthova modelu (a) a pod $T_g$ za použití Kerner-Nielsenova modelu (b) [2].

Vyztužení plněného amorfního polymeru se skládá z příspěvku souvisejícího s objemem tuhého plniva a z příspěvku, který je způsoben molekulárním vyztužením vznikajícím díky interakcím mezi povrchem částice a řetězci matrice. Prudké zvýšení modulu plněného polymeru s relativně malým množstvím nanočástic se zpravidla připisuje právě molekulárnímu vyztužení, které je úměrné specifické mezifázové oblasti $S_f$ mezi plnivem a matricí, která závisí na velikosti částic. V tomto případě může být modul kompozitu $M_c$ vyjádřen fenomenologicky jako:

$$M_c = M_m^* f(V_f), \tag{3}$$

kde $V_f$ je objemový zlomek částic a $M_m^*$ lze vyjádřit podle vztahu:

$$M_m^* = M_m^0 \phi(S_f), \tag{4}$$

což je modul matrice v přítomnosti částic, který se liší od modulu čisté matrice $M_m^0$. Výraz $\phi(S_f)$ je neznámá závislost na molekulárním vyztužení ve specifické mezifázové oblasti a na síle interakcí plnivo-matrice.

Pro velké částice, tj. $r >> R_g$ ($r$ poloměr částice, $R_g$ gyrační poloměr polymeru) a velké $V_f$ se $\phi$ blíží hodnotě 1, za vyztužení je tedy primárně odpovědné vyztužení matrice, takže $M_c \approx M_m^*$. Protože je molekulární vyztužení zřetelné především pro hodně mobilní řetězce, tak byl efekt velikosti částic na elastický modul posuzován při teplotě blízké $T_g$ čisté matrice. V souladu s touto navrhovanou hypotézou, $M_m^* \approx M_m^0$, pokud jsou částice větší než 1 μm. Ale

$M_m^*$ se stává silně závislý na obsahu částic, pokud jsou částice menší než 50 nm, v tomto případě roste závislost přibližně lineárně nad i pod $T_g$ (Obrázek 10). Stojí za povšimnutí, že pod $T_g$ je vyztužení matrice pouze 1/8 toho co nad $T_g$ [2].

## 2.5 Metody charakterizace nanokompozitů

Precizní změření termo-mechanických charakteristik vzorku ($T_g$, modul pružnosti) je užitečné k předpovědi praktického užití materiálu, jako je určení mezní teploty použitelnosti, rázové odolnosti, disipace energie, tuhosti a mnoha dalších užitných vlastností. Pokud se tato měření doplní o obrazovou strukturní analýzu snímků z transmisí elektronové mikroskopie (TEM), je možné posuzovat korelace mezi vlastnostmi a strukturou materiálu.

### 2.5.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Při TEM záření (elektronový svazek) osvětlovací soustavy dopadá na preparát. Záření prošlé preparátem se zpracovává zobrazovací soustavou a výsledkem je reálný obraz na fluorescenčním stínítku, citlivé vrstvě filmu či čipu kamery.

Klasickým zdrojem elektronového svazku je žhavená wolframová katoda. Elektrony z ní emitované jsou urychlovány napětím. Celá dráha elektronu při TEM zobrazení se uskutečňuje ve vysokém vakuu.

Při kontaktu elektronů se vzorkem může dojít ke dvěma základním interakcím – pružné a nepružné srážce. Při pružných srážkách nedochází k přenosu energie, elektron buďto projde vzorkem bez jakékoliv interakce nebo je jeho dráha vychýlena kladným potenciálem atomového jádra. Při nepružných srážkách se energie dopadajícího svazku přenáší na vzorek a dochází k excitaci elektronů vzorku, jejich rekombinací pak k uvolnění sekundárních elektronů či fotonů, vzniká UV záření, produkce rentgenového záření či Augerových elektronů. Pro vyhodnocení interakcí svazku elektronů a vzorku se využívá širokého spektra technik založených na zpracování různých signálů. Tyto signály umožňují získání informací o materiálů týkající se jeho struktury, morfologii a složení. Mezní rozlišení, kterého se dosahuje současnými vysokorozlišujícími elektronovými mikroskopy se pohybuje v atomární oblasti – kolem 1 Å (0,1 nm).

Vzhledem k omezené prostupnosti tuhých materiálů pro elektrony je tloušťka preparátů velmi omezená. Tloušťka typická pro materiály o hustotě kolem 1 $g \cdot cm^{-3}$ (polymerní a biologické materiály) je 50 nm, přijatelná tloušťka je do cca 100 nm. Materiálem, který má tuto tloušťku, není možno manipulovat obvyklým způsobem, např. pomocí pinzety. Materiál se nařeže na velmi tenké řezy pomocí ultramikrotomu a před posledním uložením na nosnou mikroskopickou síťku se preparát splaví na hladinu kapaliny, obvykle vody [24].

### 2.5.2 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

DMA je jednou z důležitých metod pro studium chování plastů. Měří viskoelastické vlastnosti materiálu, které jsou odezvou na aplikované vnější napětí, v závislosti na teplotě nebo času. DMA je dynamická metoda, měřící viskózní a elastickou složku materiálu po aplikaci malé oscilační deformace, obvykle sinusového průběhu. Výstupem z měření je dynamický

komplexní modul $E^*$ sestávající ze dvou složek: ztrátový modul $E''$ (Loss Modulus) příslušící viskózní složce a elastický modul $E'$ (Storage Modulus) příslušící čistě elastické složce.

Na materiál se při DMA vkládá oscilující deformace o určité frekvenci a amplitudě a sleduje se napěťová odezva. U čistě eleatského materiálu by napětí i deformace byly ve fázi, pro ideální viskozitní kapalinu by byla deformace posunuta o 90° a pro viskoelastický systém se odezva pohybuje mezi oběma hranicemi. Mírou rozdílu je tzv. fázový úhel $\delta$, podíl viskózní a elastické složky. Vztah mezi jednotlivými moduly a fázovým úhlem popisuje rovnice:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}. \tag{5}$$

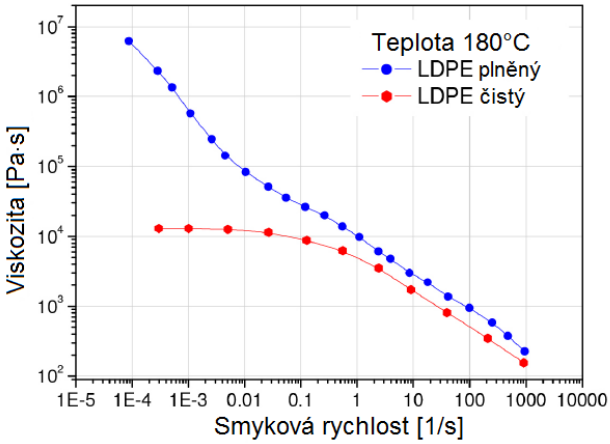
DMA je určena především pro vzorky pevné. Dynamické hodnoty závisí na historii vzorku (tepelné, mechanické), frekvenci namáhání, teplotním programu, ale také tvaru vzorku. Výstupem z měření je DMA křivka (někdy též termomechanické spektrum) – závislost modulů a ztrátového úhlu na teplotě nebo času. V oblasti skelného přechodu dochází k uvolnění pohybu molekul. Pokud časová škála pohybu molekul koresponduje s frekvencí mechanických oscilací, dochází k rezonanci. Proto ztrátový modul $E''$ při $T_g$ dosahuje maxima a elastický modul $E'$ prudce klesá [25].

### 2.5.3 Reologická měření

Reologická měření poskytují obraz o tokových vlastnostech a viskoelasticitě polymerních kapalin a tím i informace o jejich struktuře a zpracování. Polymerní taveniny jsou v drtivé většině nenewtonské kapaliny, kterým klesá viskozita s rostoucí smykovou rychlostí. Termoplastické polymery jsou viskoelastické a vykazují tedy časovou nebo frekvenční závislost. Konvenčně jsou termoplasty charakterizovány relaxačním časem.

Většina reologických testů spočívá v působení smyku v rotačních nebo kapilárních viskozimetrech. Tok taveniny při výrobě často doprovází elongační deformace, která hraje podstatnou roli v procesech jako je vyfukování filmů nebo tažení vláken. Elongační viskozita elastických materiálů se může při velkých deformacích podstatně lišit od smykové viskozity, proto je důležitá pro odhadnutí způsobu výroby, popř. pro návrh výrobního zařízení. Elongační vlastnosti při velkých deformacích korelují s molekulární strukturou.

Pokud přidáme do termoplastu plnivo, má to za následek zvýšení viskozity taveniny (Obrázek 11). Navíc interakce s částicemi zvyšují nenewtonskou oblast při nižších smykových rychlostech oproti polymeru bez plniva. Plněné polymery mají vyšší viskozitu při nízkých rychlostech. Při vyšších smykových rychlostech efekt plniva už není tolik výrazný, dominantní je příspěvek matrice. Dalším důsledkem přítomnosti plniva je zredukování lineární viskoelastické oblasti a chování systému je pak více závislé na deformaci [26].




Obrázek 11: Srovnání závislosti viskozity na smykové rychlosti pro vysoce plněný nízkohustotní polyethylen (LDPE) a pro čistý LDPE [26].

### 2.5.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

DSC je termo-analytická metoda, při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílu příkonů (energie dodaná za jednotku času) potřebných na ohřev vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě nebo času. Měření pevných látek, popř. kapalin, se provádí pod inertní atmosférou při konstantní rychlosti ohřevu nebo chlazení. Diferenční kompenzační znamená „vyrovnávání rozdílu“, tedy rozdílu tepelné energie mezi vzorkem a referenčním materiálem, který je zaznamenáván a vyrovnáván v kalorimetru.

Pozorovatelné jsou tedy termicky zabarvené děje. V oblasti polymerů jsou to jednak děje exotermní, kterými jsou krystalizace, vytvrzování a rozklad, a jednak děje endotermní, kterými jsou tání, vypařování a skelný přechod. Na základě naměřených dat lze tedy vyhodnotit teplotu skelného přechodu, tání a krystalizace, stupeň krystalinity polymeru či lze zjistit fyzikální a chemickou degradaci.

Jako referenční látka se používá taková, která nepodléhá ve studovaném teplotním intervalu žádným entalpickým změnám. Nejčastěji se požívá prázdný nosič vzorku, pánvička (často hliníková). I samotný vzorek se vkládá do pánvičky, která se opatří víčkem.

Výstupem z měření je závislost tepelného toku na teplotě nebo času, DSC křivka. Pokud nedochází ve vzorku k tepelně zabarvenému ději, je rozdíl tepelných toků vzorku a reference nulový, což se projeví rovnou základní čárou. Vznikem píku na křivce se projevují fázové přeměny prvního druhu (tání, krystalizace), stupňovitým poklesem tepelného toku se pak projeví fázové přechody druhého druhu (skelný přechod) [27].

### 2.5.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA je obor termální analýzy, který sleduje změnu hmotnosti vzorku jako funkci teploty ve snímacím módu nebo jako funkci času v izotermickém módu. Při měření TGA je možno pozorovat procesy zahrnující změnu hmotnosti vzorku – desorpce, absorpce, sublimace, vypařování, oxidace, redukce a rozklad. V případě kompozitů slouží TGA především k přesnému určení obsahu plniva.

Měření je prováděno v definované atmosféře, nejčastěji inertní dusíkové, s cílem získat informaci o teplotě a druhu rozkladných procesů, popř. v oxidační atmosféře vzduchu

či kyslíku s cílem určit profil hoření. Plynné produkty vyvíjející se během procesu analýzy jsou bohatým zdrojem informací a tyto plyny jsou snadno analyzovatelné připojením vhodného přístroje k TGA aparatuře, např. přístroje pro infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR).

Základem přístroje pro TGA analýzu je termováha. Je tvořena registrační analytickou vahou konstruovanou tak, aby zkoumaný vzorek umístěný v kelímku se nacházel uvnitř elektrické pícky ovládané teplotním regulátorem. Teplota je měřena termočlánkem.

Grafickým výstupem TGA analýzy je TGA křivka (závislost změny hmotnosti vyjádřené v procentech na svislých osách na teplotě nebo času na horizontálních osách). Vzhledem k tomu, že hmotnost vzorku je v každém okamžiku možno přímo vyhodnotit, jedná se o kvantitativní analytickou metodu [28].

### 2.5.6 Tahové zkoušky

Při zkoušce v tahu je materiál konstantní rychlostí deformace namáhán, dokud nedojde k jeho porušení. Průřez tělesa se při zkoušce zmenšuje, až se těleso přetrhne. Rovněž dochází k prodlužování tělesa, takže deformace může být vyjádřena pomocí relativního prodloužení.

Průběh zkoušky charakterizuje tahová křivka (závislost působícího napětí na deformaci). Při nízkých hodnotách deformace v lineární části tahové křivky platí Hookův zákon, tedy že napětí v materiálu $\sigma$ je přímo úměrné deformaci $\varepsilon$, konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu. Zjednodušený Hookův zákon má tedy podobu:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \tag{6}$$

Po lineární elastické deformaci, ve které je těleso schopné deformovat se vratně, nastává oblast nelineární elasticity, ve které je část deformace po odlehčení nevratná. Po dosažení a překročení meze kluzu $\sigma_y$ materiál podléhá plastické deformaci za současné změny struktury, materiál po odtížení zůstává zdeformován. Mez kluzu se zpravidla vyhodnocuje z hodnoty prvního lokálního maxima. Při přetržení zkušebního tělesa se určuje pevnost v tahu $\sigma_b$ a tažnost $\varepsilon_b$ (deformace při přetržení) [29].

V případě plnění polymeru částicemi je mez kluzu silně ovlivněna adhezí částice-matrice, objemovým zlomkem částic a tvarem částic. V případě nulové adheze mezi plnivem a matricí je mez kluzu snížena. Na rozhraní matrice a plniva neexistuje frikce (částice je bez tahového napětí). S růstem obsahu plniva klesá průřez matrice, která je jediná schopna přenášet napětí. Výsledkem je vyšší koncentrace napětí, tedy ke kluzu materiálu dojde při nižší hodnotě než pro neplněnou matrici. Při ideální adhezi mezi plnivem a matricí je naopak tahové napětí přenášeno z matrice do částic a koncentrace napětí je situována na „pólech“ částic, dochází ke zvýšení meze kluzu (u termoplastů maximálně o 33 %) [30].

# 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 3.1 Použité chemikálie a suroviny

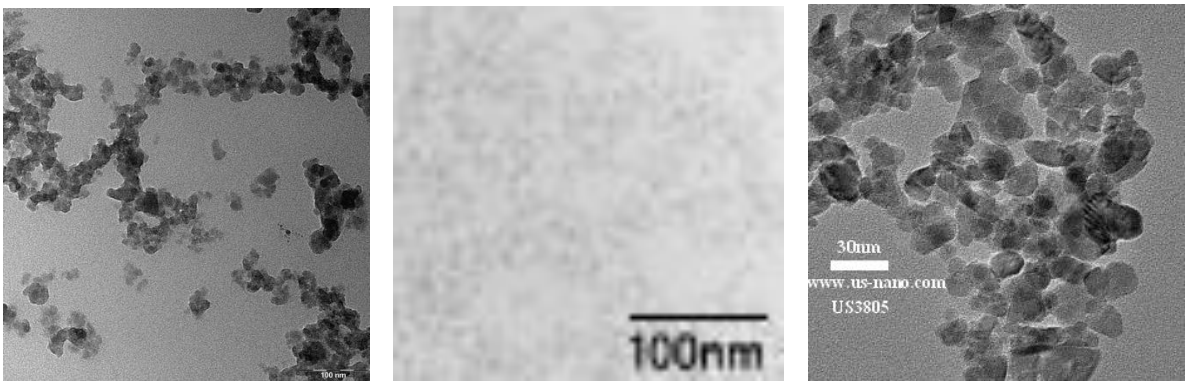
### 3.1.1 Nanočástice

Pro přípravu vzorků byly použity dva typy nanosiliky. První je tzv. pyrolytická silika a druhá pak silika uchovávaná ve formě koloidního roztoku, v obou případech se jedná o kulovité částice (Obrázek 12). U pyrolytické siliky, která vzniká spalováním silanů, dochází v důsledku způsobu její přípravy ke spékání jednotlivých 7nm částic ve větší agregáty, které mohou mít až několik desítek nanometrů. Koloidní silika přestavuje roztok jednotlivých částic o velikosti 10–15 nm v isopropanolu. Tento způsob uchování siliky v roztoku značně usnadňuje její dispergaci při přípravě nanokompozitů.

Poslední typ použitého nanoplniva jsou tzv. AZO částice. Jedná se prášek oxidu zinečnatého, který je dopovaný 2 hm. % oxidu hlinitého. Tento typ materiálu nachází uplatnění v elektronice, AZO částice se používají na přípravu transparentních vodivých antistatických povlaků, v dotykových displejích nebo jako antireflexivní filmy [30]. AZO částice již nejsou kulovité, ale jsou mírně zploštělé (Obrázek 12). Všechny potřebné údaje o použitých nanočásticích zachycuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Přehled použitých nanočástic [30–32].

| Nanočástice | Forma | Velikost částic [nm] | Hustota částic [g·cm$^{-3}$] |
|---|---|---|---|
| Pyrolytická silika | prášek $SiO_2$ | 7 | 2,2 |
| Koloidní silika | koloidní 30,6% roztok nanočástic $SiO_2$ v isopropanolu | 10–15 | 2,2 |
| AZO částice | prášek $ZnO_2$ dopovaný 2 hm. % $Al_2O_3$ | 15 | 5,6 |




A B C

Obrázek 12: A – pyrolytická silika, B – koloidní silika, C – AZO částice [30, 32].

### 3.1.2 Polymerní matrice

Jako polymerní matrice byly zvoleny polymery výhradně amorfní. Kinetika krystalizace, typ jednotlivých krystalů a celková krystalinita, to všechno jsou parametry, které by mohly ovlivnit samouspořádávací proces při přípravě nanokompozitů a ovlivnit tak disperzi částic

plniva. A v některých případech tyto parametry ovlivňují vlastnosti kompozitu více než přítomnost částic. Konkrétní použité polymerní matrice - PMMA, polykarbonát (PC), polyvinylacetát (PVAc) a PS – jsou uvedeny v Tabulce 2, kde jsou zapsány i důležité parametry jejich charakteristiky – molekulová hmotnost, hustota, teplota skelného přechodu a teplota, při které byly vzorky z těchto materiálu zpracovávány. Všechny polymery byly použity ve formě granulátu. V případě PMMA, PC a PS se jednalo o běžné komerční plasty z velkoobjemové výroby, PVAc byl zakoupen v Sigma Aldrich. Molekulová hmotnost a polydisperzita byly určeny pomocí gelové permeační chromatografie.

Tabulka 2: Polymerní matrice a jejich charakteristické hodnoty.

| Polymer (komerční označení) | Molekulová hmotnost $M_w$ [kg·mol$^{-1}$] | Polydisperzita | Teplota skleného přechodu [°C] | Teplota zpracování [°C] | Hustota [g·cml$^{-3}$] |
|---|---|---|---|---|---|
| PMMA (Plexiglass 8N) | 100 | 2,1 | 110 | 190 | 1,19 |
| PC (Makrolon 2407 C) | 42 | 2,2 | 140 | 260 | 1,22 |
| PVAc | 500 | 2,2 | 40 | 80 | 1,19 |
| PS (Krasten 154) | 280 | 3,6 | 90 | 190 | 1,05 |

### 3.1.3 Rozpouštědla

Organická rozpouštědla použitá na rozpuštění polymerních granulátů byla zakoupena u společnosti Lach-ner (Česká republika). Konkrétně se jedná o aceton o čistotě 99,98 %, toluen (99,24 %), stabilizovaný tetrahydrofuran (THF; 99,8 %), 1,4-dioxan (99 %) a dichlormethan (DCM; 99,5 %).

## 3.2 Příprava vzorků nanokompozitů

Do varné baňky s plochým dnem bylo nalito 300 ml příslušného rozpouštědla. Baňka s normovaným zábrusem byla opatřena zpětným chladičem, na který bylo napojeno vodní chlazení. Celá tato aparatura byla umístěna na vyhřívanou magnetickou míchačku. Systém byl po celou dobu míchán rychlostí 1 200 otáček za minutu a byl vyhříván vždy na 50 °C. Po dosažení požadované teploty bylo do baňky nasypáno 20 g granulátu příslušného polymeru. Poměr 300 ml rozpouštědla a 20 g polymeru odpovídá roztoku o 5,3 obj. % (semikoncentrovaný roztok). Když došlo k rozpuštění veškerého polymeru, bylo do systému přilito určité množství rozdispergovaných nanočástic (podle požadovaného objemového zlomku ve výsledném kompozitu).

Dispergace nanočástic byla prováděna před přilitím částic do polymerního roztoku pomocí ultrazvukového homogenizátoru Sonopuls s titanovou plochou špičkou od firmy Bandelin. Částice byly dispergovány v malé vysoké kádince v rozpouštědle. Koloidní silika byla již předpřipravena od výrobce v isopropanolu, pyrolytická silika a AZO částice byly dispergovány v acetonu. Při samotné dispergaci byla nejdříve nalezena rezonanční frekvence ultrazvukové špičky a dispergované směsi. Poté touto frekvencí bylo v pulsech trvajících

0,1 s po 2,4 vteřinových intervalech celkem 5 min provedeno dispergování částic. Celý obsah kádinky byl přelit do polymerního roztoku.

Po 60 min mísení částic a polymerního roztoku byl celý obsah baňky vylit na předem připravený vyhřátý hliníkový plech v atmosférické sušárně s odtahem vzduchu. Vyhřátí sušárny se lišilo v závislosti na použité polymerní matrici: u PMMA na 140 °C, u PC na 150 °C, u PVAc na 80 °C a u PS na 150 °C. Díky této zvýšené teplotě a odtahu atmosféry ze sušárny bylo zajištěno velmi rychlé vysušení kompozitního systému a tím i zafixování struktury nanokompozitu. V atmosférické sušárně byl vzorek sušen celkem 24 hodin. Poté byl vzorek vyjmut a rozemlet v laboratorním mlýnku. Pomletý vzorek byl uložen opět na hliníkový plech a tentokrát byl vložen do vakuové sušárny, ve které bylo odčerpáno vakuum a byla vyhřáta na stejnou teplotu jako předtím sušárna atmosférická. Ve vakuové sušárně byl vzorek celkem 6 dní, poté byl opět pomlet.

Rozemletý a vysušený prášek polymerního nanokompozitu byl vylisován při zpracovatelské teplotě (viz Tabulka 2) na lisu Fontijne Press LabEcon 300 na desky o tloušťce 1,0 nebo 0,5 mm. Z takto připravených placek pak byly pomocí brusky Proxxon D-54518 s řezným kotoučem vyřezány testovací vzorky o potřebných rozměrech.

## 3.3 Podmínky a metodika při testování nanokompozitů

### 3.3.1 TEM

Struktura vzorků byla určena pomocí TEM, která poskytuje přímý obraz nanočástic uspořádaných v polymerní matrici. Byly vyhotoveny ultramikrotomové řezy o tloušťce zhruba 50 nm. TEM snímky byly pořízeny na mikroskopu Morgagni 268D s maximálním urychlovacím napětím 100 kV od firmy FEI a na STEM mikroskopu MIRA3 od firmy TESCAN. V různých částech vzorku byly provedeny skeny postupně od menšího zvětšení po větší.

### 3.3.2 DMA

Měření vzorků pomocí DMA bylo provedeno jednak formou vetknutých trámců (vzorky z PMMA, PVAc a PS) a jednak jako DMA v tahu (vzorky z PC).

Při měření formou vetknutého trámce byly vzorky PMMA a PS nejdříve zahřáty na teplotu nad $T_g$ (PMMA 140 °C, PS 125 °C), kde byly temperovány pro vymazání tepelné historie vzorku. Poté byly chlazeny s krokem 1 °C na 70 °C, přičemž byl vzorek namáhán deformací 0,05 % s frekvencí 1 Hz. Kompozity z PVAc byly kvůli své tvarové deformaci za tepla měřeny z nízkých teplot: od −25 °C byly zahřívány teplotní rampou 3 °C·min$^{-1}$ na 50 °C, přičemž byl vzorek namáhán deformací 0,02 % s frekvencí 1 Hz.

Tenké pásky z PC byly měřeny v tahu od 40 °C, zahřívány byly teplotní rampou 3 °C·min$^{-1}$ na 160 °C za aplikované deformace 0,01 % frekvencí 1 Hz.

V takto provedených měřeních byl sledován elastický modul v závislosti na teplotě a z maxima píku ztrátového modulu byla určena $T_g$. Byly zjištěny hodnoty elastického modulu nad a pod $T_g$ a byly porovnány s klasickými mikromechanickými modely uvažujícími

náhradu objemu [30], a sice pro elastický modul pod $T_g$ byl použit statistický model Kerner-Lewis-Nielsen:

$$E_c = E_m \frac{1 + ABv_f}{1 - B\psi v_f}, \tag{7}$$

ve kterém jsou parametry rovnice $A$, $B$ a $\psi$ určeny rovnicemi:

$$A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu}, \tag{8}$$

$$B = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + A}, \tag{9}$$

$$\psi = 1 + \frac{1 - v_m}{v_m^2} v_f, \tag{10}$$

kde $v_f$ je objemový zlomek plniva, ν je Poissonův poměr, $E_f$ elastický modul výztuže, $E_m$ elastický modul matrice, $E_c$ elastický modul kompozitu a $v_m$ maximální dosažitelný objemový zlomek plniva (pro monodisperzní systém se sférickými částicemi je $v_m = 0{,}637$). Pokud plnivo neovlivňuje roztažnost matrice, pak má parametr $A$ konstantní hodnotu, většinou 1,2. Pokud plníme systém tuhými částicemi, pak $E_f << E_m$ a parametr $B$ má pak hodnotu přibližně 1.

Pro určení elastického modulu při teplotách nad $T_g$ byl použit Guth-Smallwoodův model:

$$E_c = 1 + 2{,}5 \cdot v_f + 14{,}1 \cdot v_f^2. \tag{11}$$

### 3.3.3 Reologie

Reologické zkoušky materiálu byly provedeny na reometru ARES-G2 od firmy TA Instruments. U vzorků bylo povedeno jednak oscilační měření při různých teplotách na geometrii deska-deska a na vzorcích PC byl vyzkoušen i tahový test na válcích.

#### *3.3.3.1 Oscilační měření při různých teplotách*

Pro oscilační měření při malé smykové deformaci byly použity kruhové vzorky o průměru 25 mm a tloušťce 0,5–1,0 mm. Vzorky byly zahřáty na kondicionační teplotu, ve které byl daný polymer v tavenině (nad $T_g$), následně byl po krocích 10 °C zahříván na cílovou teplotu a z té opět po krocích 10 °C chlazen na koncovou teplotu. Na závěr měření byl proveden tokový test při měnící se smykové rychlosti v rozmezí 0,01–10 $s^{-1}$, ze kterého byla určena

viskozita při nulové smykové rychlosti. Rozmezí jednotlivých teplot podle typu materiálu je uvedeno v Tabulce 3.

Tabulka 3: Rozmezí teplot při reologickém oscilačním měření.

| | Kondicionační teplota [°C] | Cílová teplota [°C] | Koncová teplota [°C] | Teplota tokového testu [°C] |
|---|---|---|---|---|
| PMMA | 140 | 200 | 150 | 190 |
| PC | 160 | 220 | 160 | 220 |
| PS | 120 | 180 | 130 | 160 |

V každém teplotním kroku po 10 °C bylo provedeno oscilační měření při měnící se frekvenci. Frekvence se měnila od 0,1 do 10,0 Hz (v logaritmickém měřítku). Aplikovaná deformace byla 1 %.

Z těchto měření byl určen reptační čas řetězců polymeru a hodnota plateau modulu $G_P$, pomocí kterého byla určena vzdálenost mezi zapleteninami na polymerním řetězci podle rovnice:

$$M_e = \frac{\rho_0 RT}{G_P}, \tag{12}$$

kde $\rho_0$ je hustota polymerní taveniny, $R$ univerzální plynová konstanta a $T$ termodynamická teplota. Přes molekulovou hmotnost daného polymeru pak byl zjištěn počet zapletenin na jeden polymerní řetězec [33].

#### *3.3.3.2 Tahový test v tavenině na válcích (elongační viskozita)*

Proužky vzorků z PC byly upnuty na dva válce, které se otáčely na opačnou stranu, čímž došlo k natahování vzorku. Při měření byl posouzen jednak vliv teploty (170–200 °C) a vliv deformační rychlosti (0,01–0,1 $s^{-1}$).

### 3.3.4 DSC

Metoda DSC byla použita ke stanovení $T_g$ (z ohřevu 10 °C·$min^{-1}$) a ke stanovení aktivační energie skelného přechodu $E_A$. Vzorek byl postupně ohříván a chlazen různými rychlostmi, a sice 5; 7,5; 10; 15; 20; 35 a 50 °C·$min^{-1}$. Celkové rozmezí teplot, ve kterém měření probíhalo, se opět lišilo v závislosti na materiálu matrice: PMMA 30–200 °C, PC 50–260 °C, PVAc −20–140 °C, PS 30–200 °C.

Při vyšší rychlosti ohřevu se $T_g$ posouvá do vyšších hodnot. Platí pak modifikovaná Arrheniova rovnice:

$$\ln q = \ln q_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1000}{T_g}, \tag{13}$$

kde $q$ je rychlost ohřevu, $q_0$ je předexponenciální faktor (jeho rozměr je shodný jako rozměr rychlosti ohřevu), $R$ je univerzální plynová konstanta a $E_A$ je aktivační energie skelného přechodu, kterou lze vypočítat ze směrnice lineární závislosti určené modifikovanou Arrheniovou rovnicí [34].

### 3.3.5 TGA

Obsah plniva byl ověřen pomocí přístroje TGA Discovery od firmy TA Instruments. Vzorky o hmotnosti přibližně 10 mg byly postupně zahřívány rychlostí 10 °C·min$^{-1}$ v dusíkové inertní atmosféře. Vzorky z PMMA, PVAc a PS byly zahřívány do 600 °C, vzorky z PC do 900 °C.

### 3.3.6 Tahová zkouška

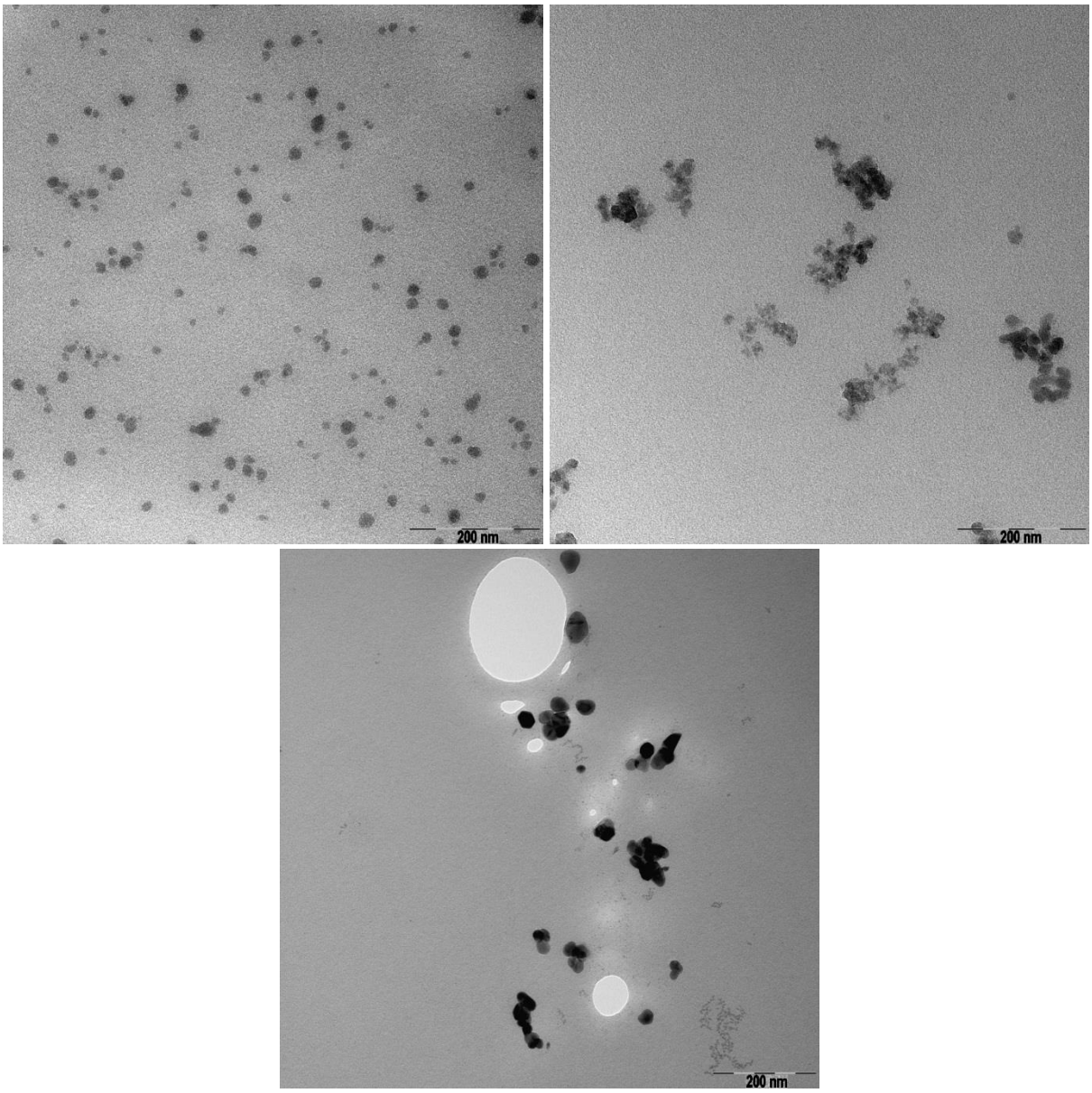
Na testovacím zařízení Zwick Roell Z010 byly provedeny tahové zkoušky vzorků z PMMA. Pro PMMA byla teplota testování nastavena na 80 °C, protože je PMMA při této teplotě tažný. Rychlost deformace byla zvolena 0,01 s$^{-1}$. Testování bylo provedeno s 10kN měřící hlavou na vzorcích tvaru dogbone. Z těchto měření byla určena hodnota elastického modulu a meze kluzu.

# 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

## 4.1 Struktura připravených nanokompozitů

### 4.1.1 Různé nanočástice v nanokompozitu

Pro porovnání struktury nanokompozitu s různými částicemi byly vybrány systémy z PMMA připravené v acetonu (Obrázek 13). V těchto systémech lze obecně očekávat dobrou disperzi.



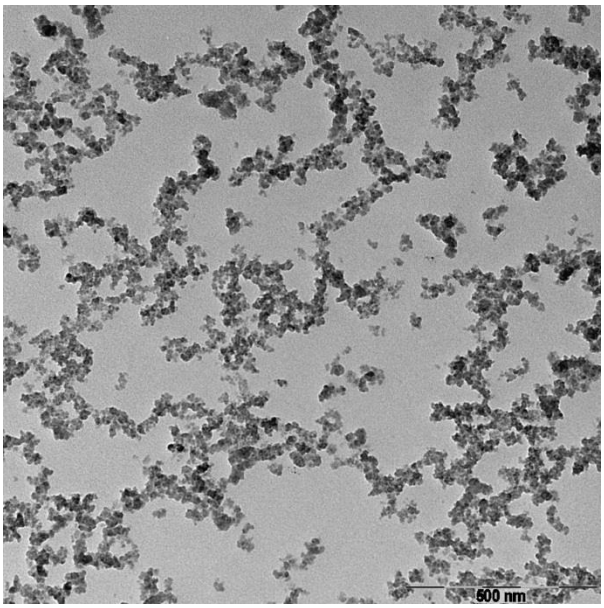

Obrázek 13: TEM snímky nanokompozitů z PMMA připravených v acetonu s 1 obj. % částic, a sice koloidní silikou (vlevo nahoře), pyrolytickou silikou (vpravo nahoře) a AZO částicemi (dole).

V případě koloidní siliky bylo dosaženo dobré disperze částic, ve struktuře nanokompozitu jsou patrné individuální rozptýlené částice a malé klastry/agregáty o velikosti 2–3 částic.

V případě pyrolytické siliky struktura vzorku také vykazovala dobrou disperzi. Je třeba brát v potaz, že jednotlivé částice pyrolytické siliky jsou k sobě v důsledku způsoby výroby spalováním silanů spečené, proto u pyrolytické siliky nikdy nemůžeme očekávat disperzi

jednotlivých individuálních částic, ale pouze spečených agregátů. Pyrolytická silika je ale zajímavá svou náchylností k tvorbě řetězců a k perkolaci, jak je patrné na jiném systému s pyrolytickou silikou na Obrázku 14.

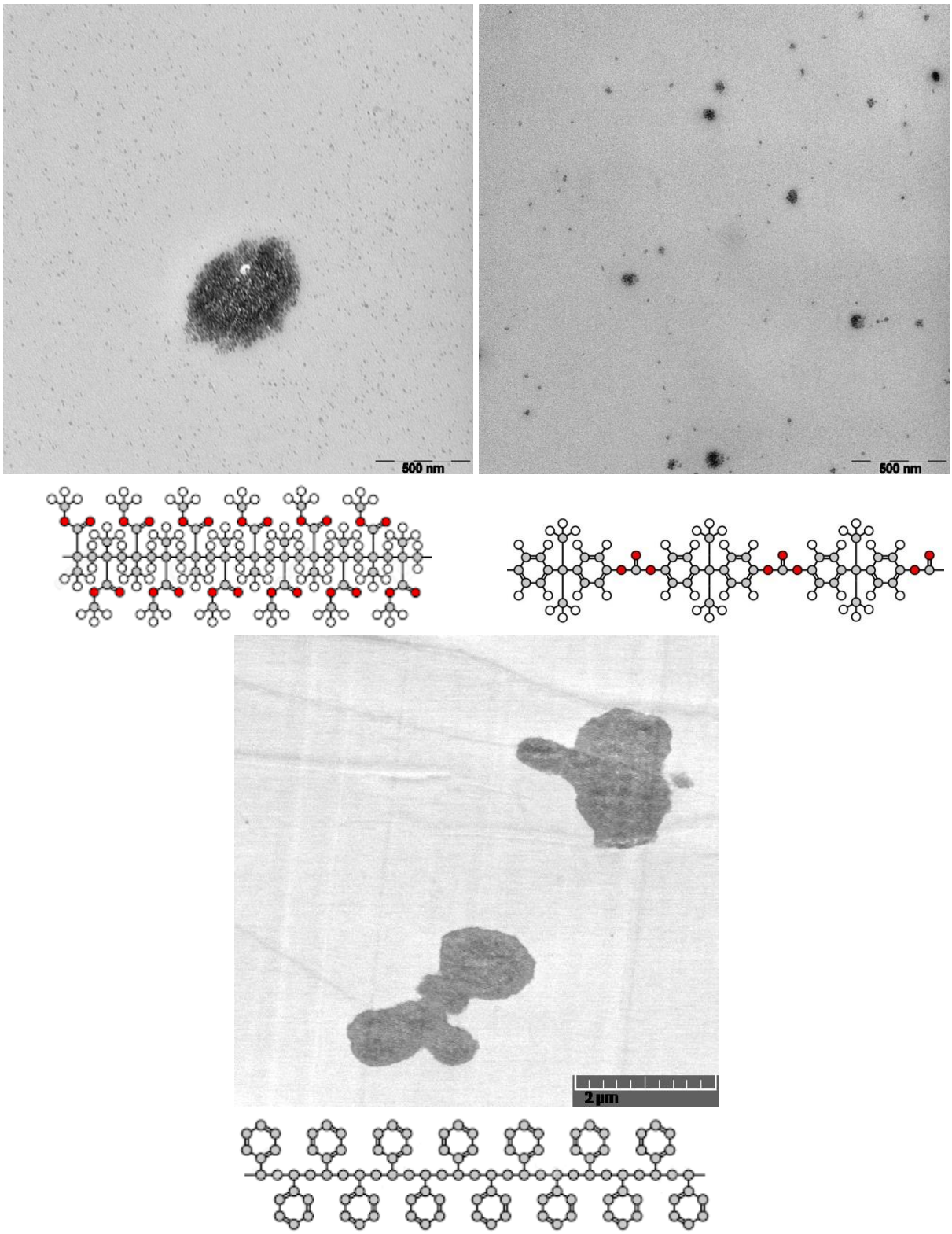
AZO částice také vykazovaly celkem dobrou disperzi, ale vzhledem k jejich velké hustotě je poměrně těžké je rozdispergovat, proto částice tvořily malé agregáty tvořené 2–10 částicemi. K jejich obtížnější dispergaci přispívá i jejich zploštělý tvar, protože kulovité částice jdou vždy rozdispergovávat snadněji. Pořízené TEM snímky s AZO částicemi ukazují, že velikost těchto částic se mírně liší od velikosti udávané výrobcem. Ten uvádí velikost 15 nm, velikost částic v připravených vzorcích se však pohybuje v rozmezí 15–40 nm. Kromě těchto větších částic byla zjištěna i přítomnost částic značně menších, a sice o velikosti kolem 1–2 nm. Je možné, že $Al_2O_3$ je v AZO částicích přítomný právě ve formě těchto malých částic a došlo k jeho odmíšení. Na Obrázku 13 je shluk malých částic patrný v pravém dolním rohu.




Obrázek 14: TEM snímek nanokompozitu PMMA s 1 obj. % pyrolytické siliky připravení ve směsi acetonu a toluenu v objemovém poměru 1 : 1.

### 4.1.2 Vliv matrice na strukturu nanokompozitů

Zásadní vliv na výslednou strukturu nanokompozitů má výběr matrice. V případě porovnávání vlivu jednotlivých matric je vhodné zohlednit především interakce mezi polymerním řetězcem a nanočásticemi. Příklady systémů s různými matricemi plněnými 1 obj. % koloidní siliky připravenými v THF jsou vyobrazeny na Obrázku 15.



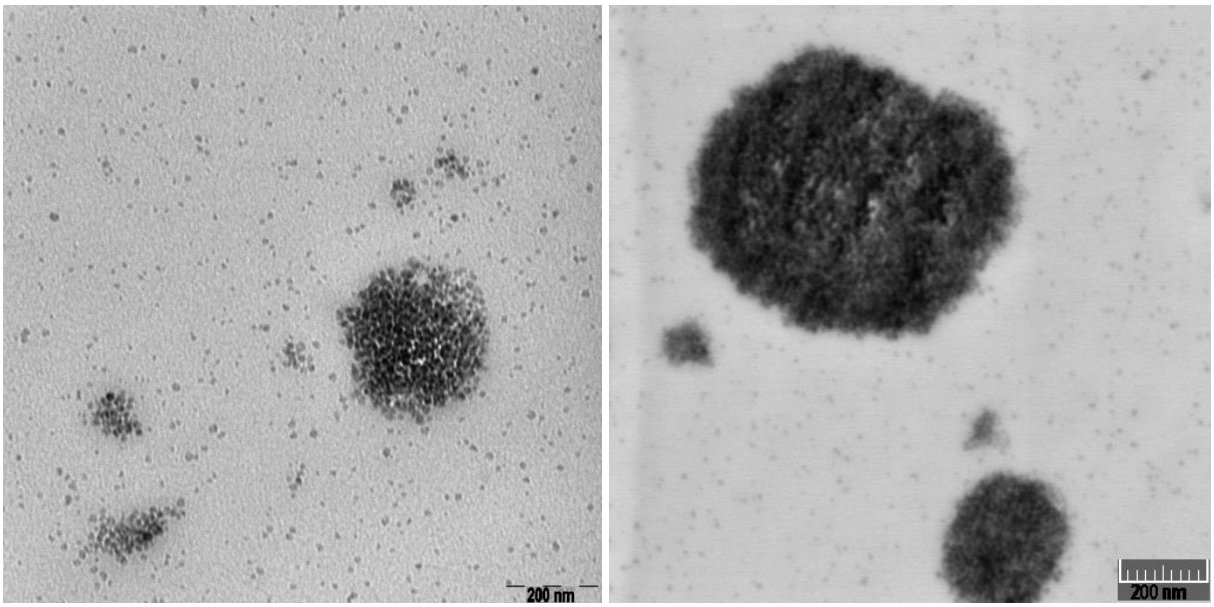

Obrázek 15: TEM snímky nanokompozitů připravených v THF s 1 obj. % koloidní siliky v PMMA (nahoře vlevo), v PC (nahoře vpravo) a v PS (dole) [35].

Zajímavé struktury bylo dosaženo v systému s PMMA. Byla opět dosažena dobrá disperze individuálních částic, ale doprovázel ji výskyt velkých kulových agregátů o průměru několik stovek nanometrů. PMMA nese na svém řetězci polární esterické skupiny, které pozitivně

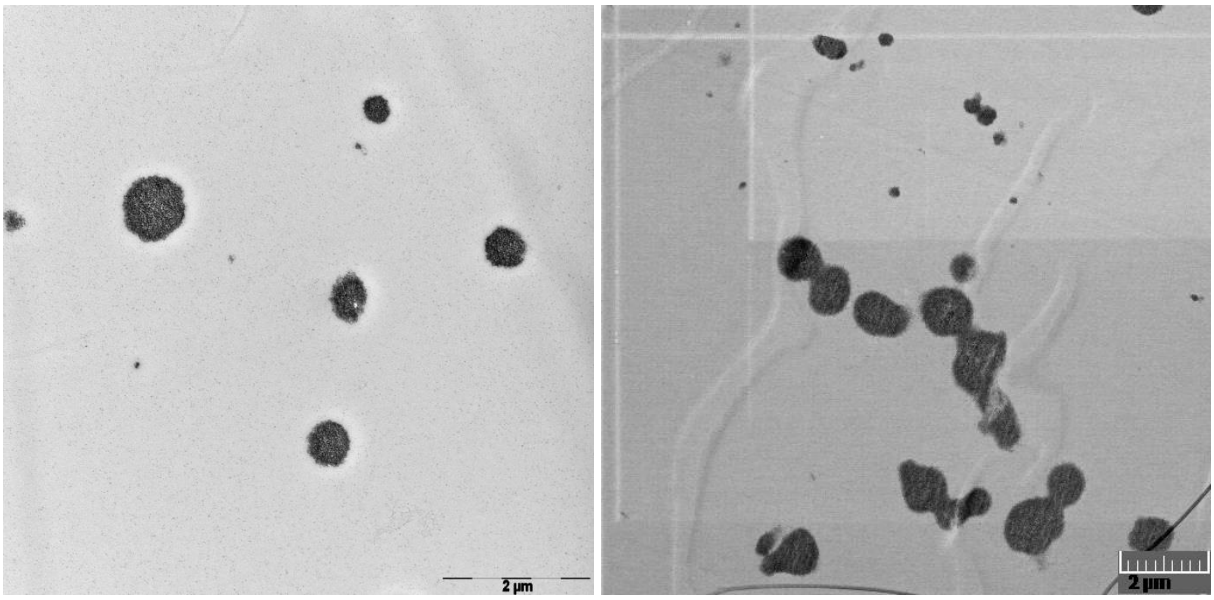
interagují s polárními silanolovými skupinami na povrchu siliky. Systém rozdispergovaných částic je pravděpodobně stabilní do určité mezičásticové vzdálenosti. Při překročení této vzdálenosti se začnou „přebytečné“ částice shlukovat v agregáty. Při zvýšení obsahu siliky z 1 na 2,5 obj. % zůstala mezičásticová vzdálenost dispergovaných individuálních částic přibližně stejná (Obrázek 16). Narostl počet velkých agregátů, které se začaly vzájemně propojovat (Obrázek 17).

V systému z PC došlo ke tvorbě malých kulovitých agregátů o průměru řádově v desítkách nanometrů doprovázených výskytem individuálních rozdispergovaných částic. Jedná se tedy o poměrně dobrou disperzi, přesto došlo oproti systému s PMMA k mírnému zhoršení. PC má ve svém řetězci opět esterické polární skupiny, ale v jeho případě jsou stericky bráněné, proto je interakce se silikou omezenější než v případě PMMA.

Řetězce PS jsou nepolární, a proto s polární silikou interagují velmi špatně. V systému s PS tedy došlo k mohutné agregaci a vytvořily se obrovské agregáty o velikosti i několika mikronů.

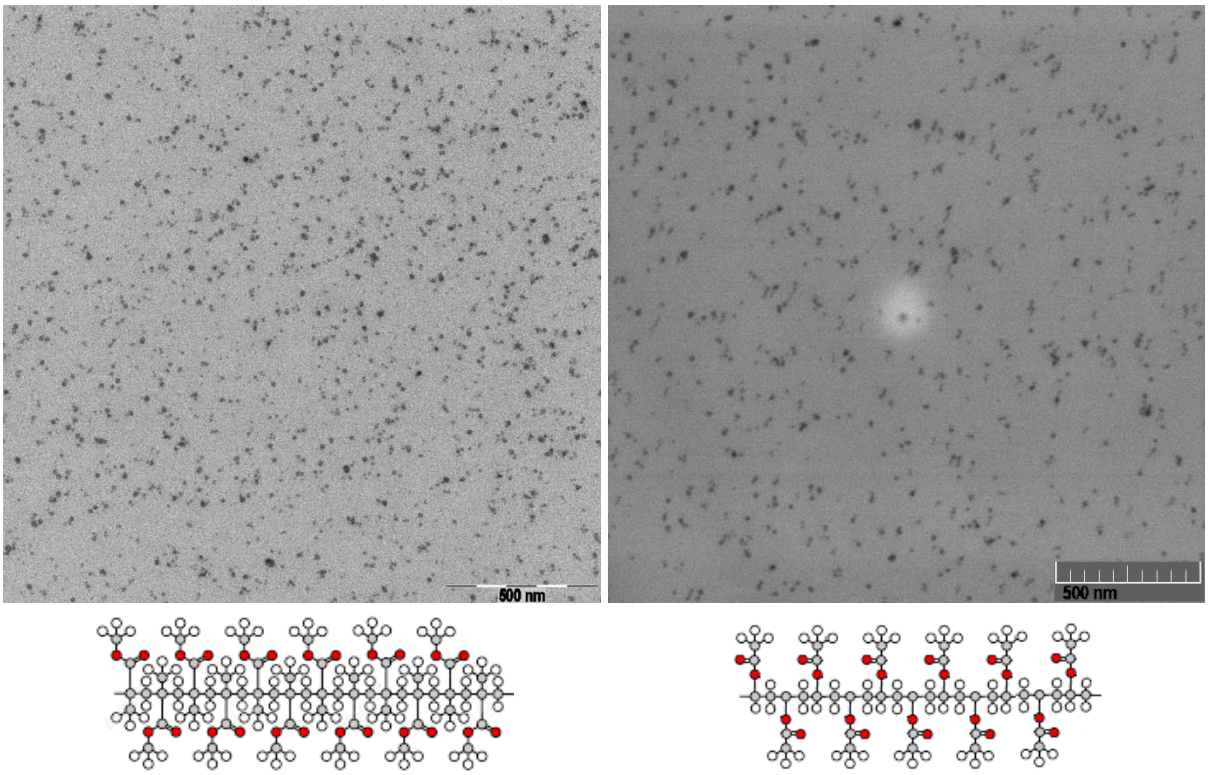



Obrázek 16: TEM snímky nanokompozitů PMMA připravených v THF s větším zvětšením pro posouzení mezičásticové vzdálenosti s 1 obj. % (vlevo) a se 2,5 obj. % koloidní siliky (vpravo).

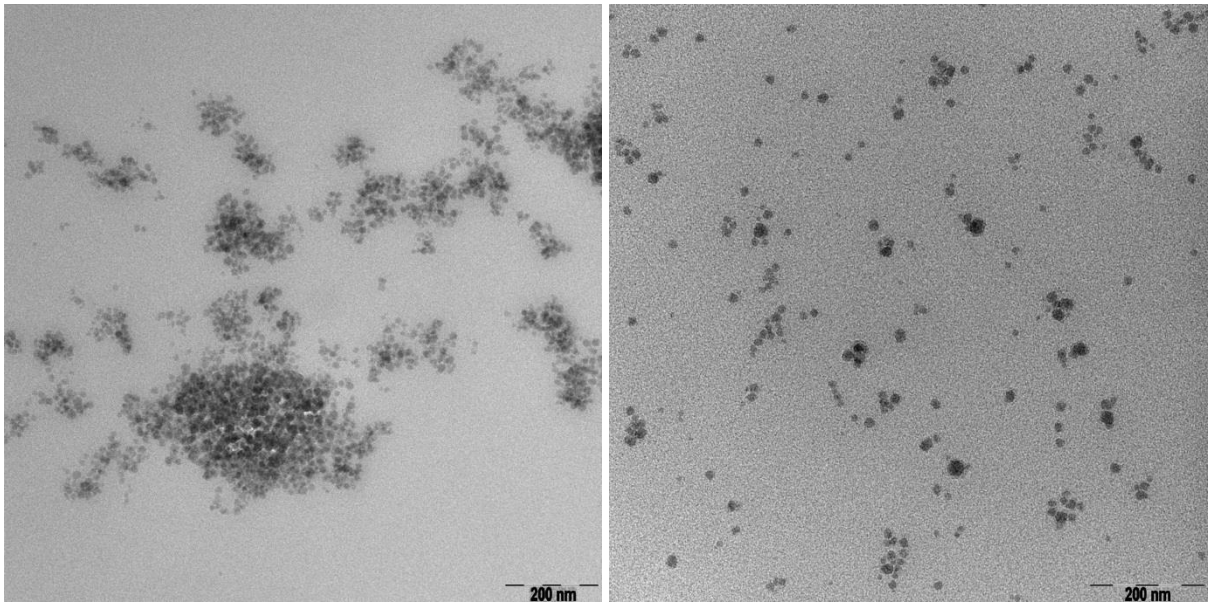



Obrázek 17: TEM snímky nanokompozitů PMMA připravených v THF s menším zvětšením pro posouzení celkové disperze s 1 obj. % (vlevo) a se 2,5 obj. % koloidní siliky (vpravo).

Řetězce PMMA a PVAc mají podobný charakter – páteř řetězců je tvořena uhlíky a na každém druhém uhlíku je navázána krátká boční větev s polární esterickou skupinou. V obou systémech lze dosáhnout velmi dobré disperze individuálních částic, jak je patrné na systémech připravených v acetonu (Obrázek 18). Rozdíl v těchto dvou matricích je patrný až při použití rozpouštědla, které tolik nepodporuje dobrou disperzi částic, jako je toluen (viz kapitola 4.1.3 Vliv podmínek přípravy na strukturu nanokompozitů). Zatímco v systému s PMMA došlo ke shlukování částic v agregáty, systém s PVAc je schopný částečně zachovat dobrou disperzi (Obrázek 19). V PVAc jsou stále patrny individuální dispergované částice a došlo i k vytvoření drobných shluků, pravděpodobně klastrů. Řetězce PVAc jsou ohebnější než řetězce PMMA, proto jsou schopné se lépe proplétat mezi částicemi a zabránit tak v jejich agregaci.



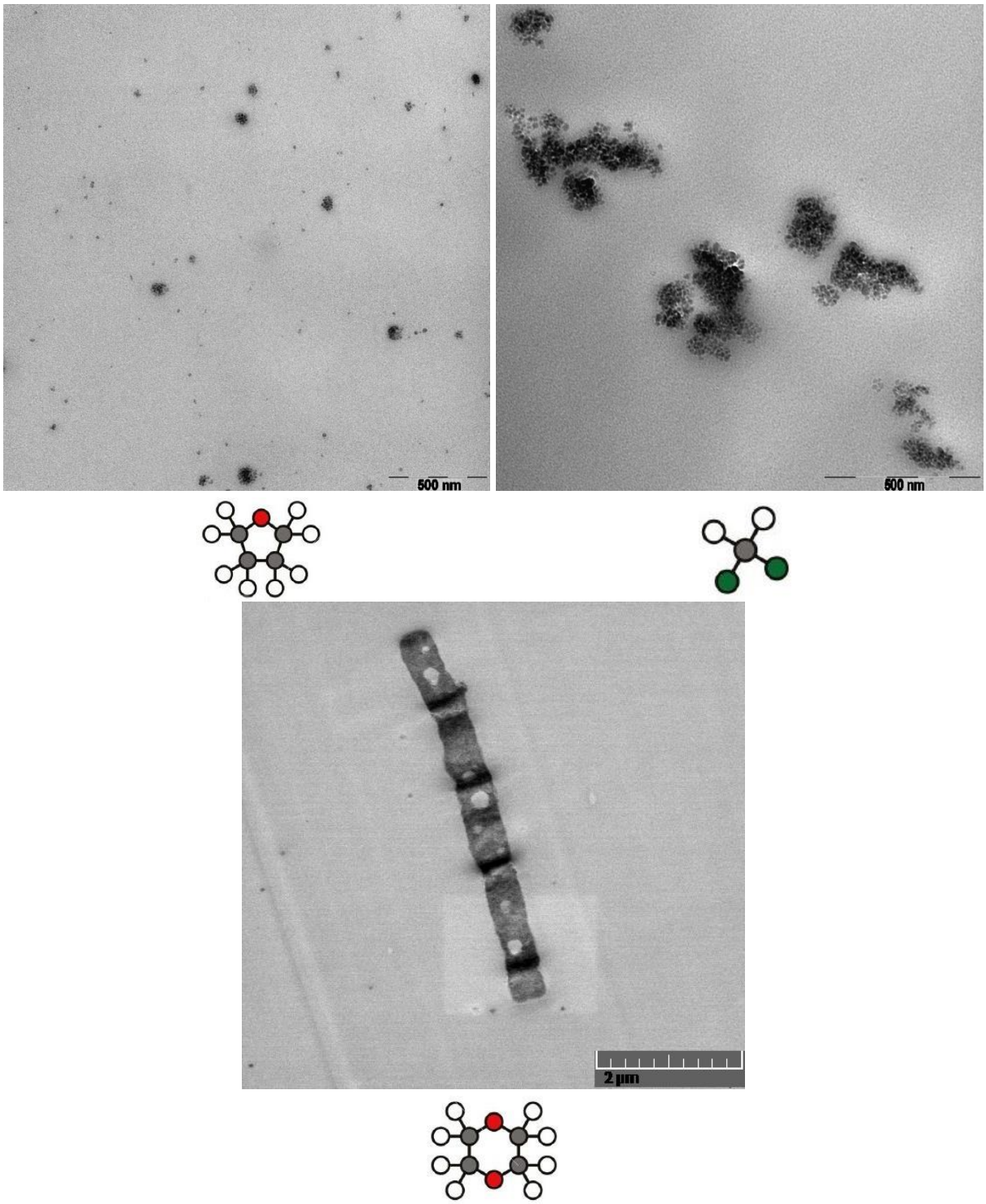

Obrázek 18: TEM snímky nanokompozitů připravených v acetonu s 1 obj. % koloidní siliky v PMMA (vlevo) a v PVAc (vpravo) [35].




Obrázek 19: TEM snímky nanokompozitů připravených v toluenu s 1 obj. % koloidní siliky v PMMA (vlevo) a v PVAc (vpravo).

### 4.1.3 Vliv podmínek přípravy na strukturu nanokompozitů

Podmínky přípravy mají zásadní vliv na podobu výsledného nanokompozitu. Na Obrázku 20 jsou zachyceny tři systémy PC plněného 1 obj. % koloidní siliky. Ač mají všechny tyto vzorky v pevném stavu stejné chemické složení a při zpracování prošly stejnou tepelnou historií, jejich struktura se značně liší, a to právě v závislosti na rozpouštědle použitém během přípravy.

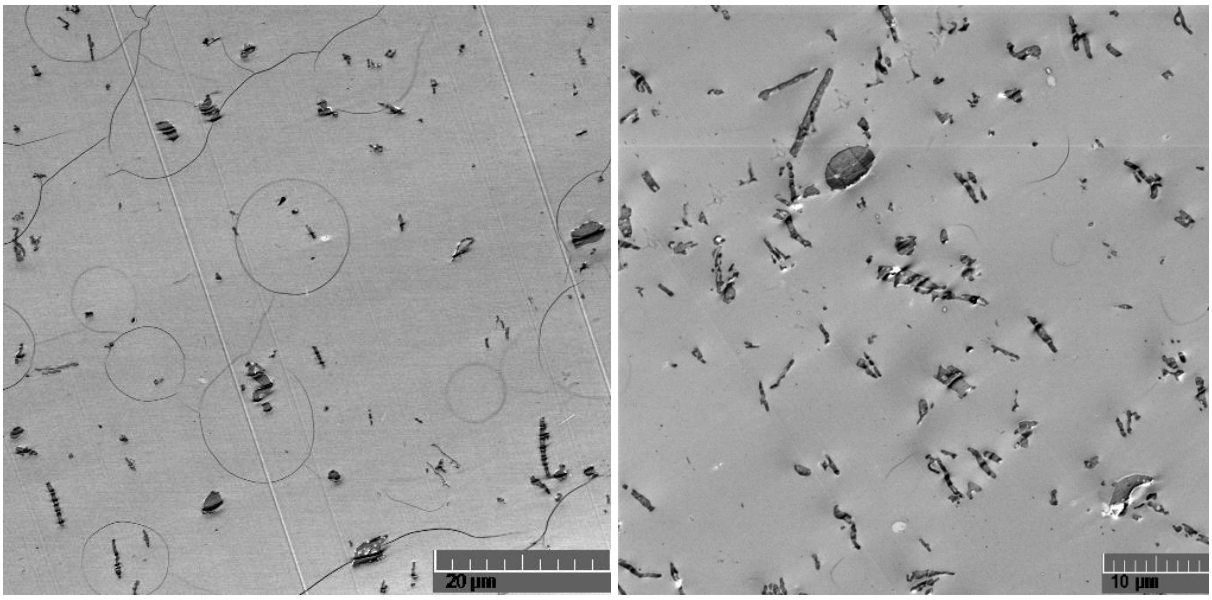



Obrázek 20: TEM snímky nanokompozitů z PC s 1 obj. % siliky připravených v THF (nahoře vlevo), v DCM (nahoře vpravo) a v 1,4-dioxanu (dole) [35].

Vzorek připravený v THF byl již představen při porovnávání matrice v kapitole 4.1.2. THF má vysokou interakční entalpii se silikou (Drago, Fowkes), proto během míšení v roztoku obklopí molekuly THF částici siliky za vytvoření solvatačního obalu, kterým je podpořena dobrá disperze.

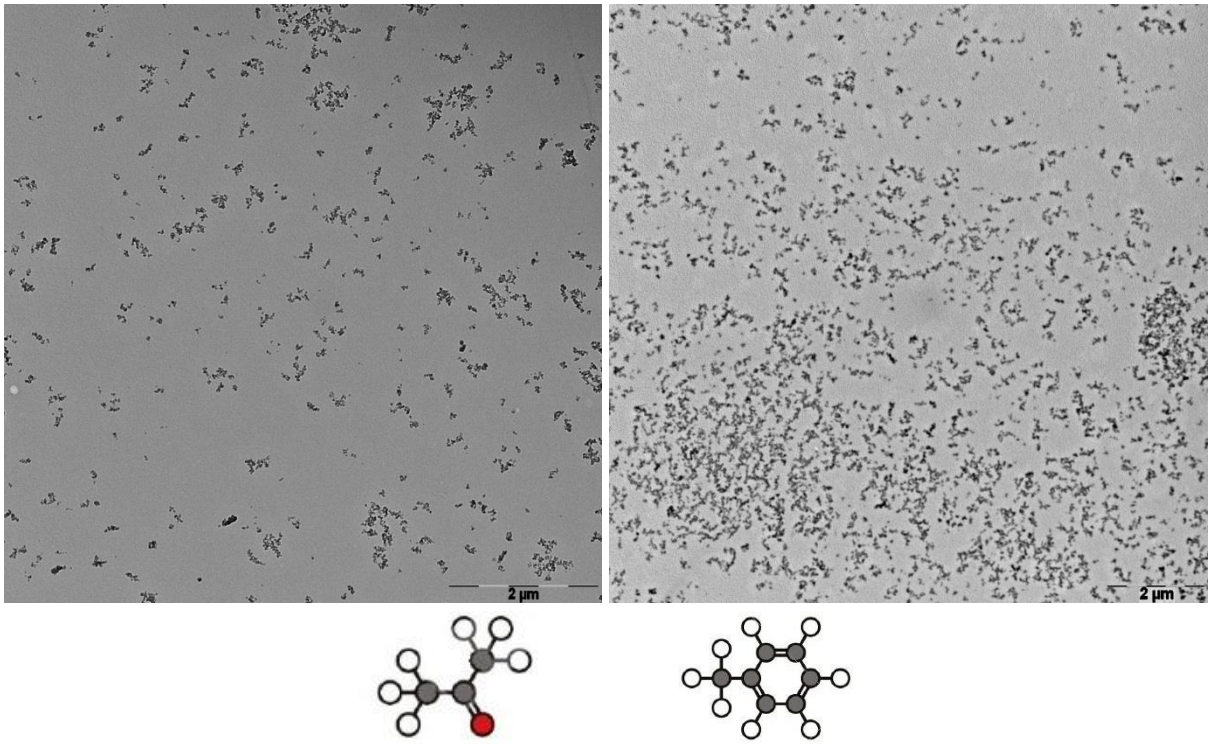
Při přípravě v DCM došlo k vytvoření pouze velkých agregátů o velikosti stovek nanometrů, disperze v tomto systému byla velmi špatná. PC se při interakcích se silikou sorbuje především na její kyselé funkční skupiny. DCM má ve své molekule kyselé vodíky a při přípravě je ho v systému velké množství. PC tedy přednostně interaguje s molekulami DCM než se silikou. Dojde tak k určitému způsobu inhibice polykarbonátového řetězce, silika už nemá prostor s řetězcem interagovat a agreguje.

Velmi zajímavá struktura byla připravena při použití 1,4-dioxanu. Došlo k vytvoření velmi kompaktních podlouhlých anizotropních agregátů, které měly na délku i několik mikronů. Tvarem připomínaly „červíčkovitou“ strukturu. Vliv na tvorbu těchto agregátů měla zřejmě částečná polymerace 1,4-dioxanu. Kruh molekuly 1,4-dioxanu mohl být za zvýšené teploty za katalýzy kyselým povrchem siliky snadno otevřen a mohlo dojít k vytvoření oligomerů oxyethylenu. Zpolymerovaný oxyethylen se zřejmě naadsorboval na nanočástice a měl tendenci se skládat do struktury skládaného listu, proto se částice společně s ním uspořádaly do „červíčkovitého“ tvaru. Tento vzorek byl podroben FTIR analýze kvůli zjištění přítomnosti etherových funkčních skupin, které jsou obsaženy v 1,4-dioxanu, popř. v polyoxyethylenu. Charakteristiské píky těchto funkčních skupin byly na FTIR záznamu vzorku přítomny, překrývají se však s píky charakteristickými pro PC. Přítomnost případného oligomerního oxyethylenu tak není dostatečně průkazná. Celkový přehled struktury vzorku PC s koloidní silikou připravovaný v 1,4-dioxanu nabízí Obrázek 21. Je pozoruhodné, že ačkoliv se jedná o samouspořádávací strukturu, většina podlouhlých agregátů se zdá být orientovaná jedním směrem. Vzhledem k velkým rozměrům vzniklých agregátů mohlo dojít k jejich orientaci vlivem radiálního orientování vznikajícího při lisování vzorku.




Obrázek 21: TEM snímky nanokompozitů PC připravených v 1,4-dioxanu s 1 obj. % (vlevo) a se 2,5 obj. % koloidní siliky (vpravo).

Další série demonstrující vliv rozpouštědla je znázorněna na Obrázku 22, jedná se o vzorky PMMA s pyrolytickou silikou připravené v acetonu a toluenu.



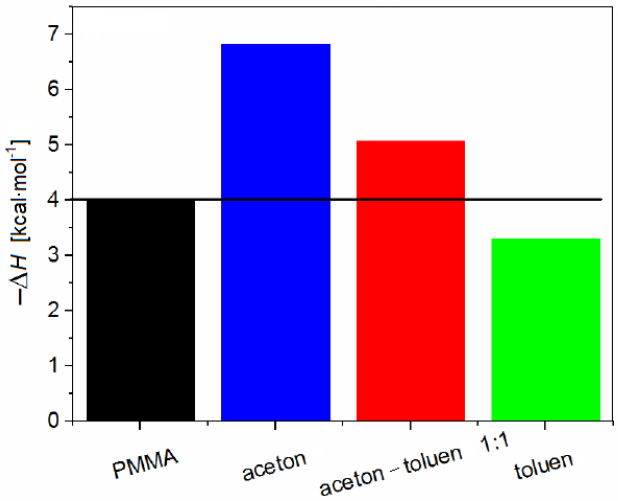

Obrázek 22: TEM snímky nanokompozitů PMMA s 1 obj. % pyrolytické siliky připravených v acetonu (vlevo) a ve směsi acetonu a toluenu v objemovém poměru 1 : 1 (vpravo) [35].

Z Dragova modelu (a rozšíření od Fowkese), který počítá reakční ethalpie dvojic donor a akceptor, lze určit reakční entalpii mezi dvojicemi silika-PMMA, silika-aceton, silika-toluen a silika-směs acetonu a toluenu v objemovém poměru 1 : 1 (Obrázek 23). Pro tento

semiempirický model nebyly stanoveny konstanty pro toluen, proto byl toluen aproximován na systém benzenu a xylenu (v poměru 1 : 1). Tato aproximace nemá vliv na interpretaci dat, protože výsledná reakční entalpie mezi silikou a benzenem i xylenem je výrazně nižší než s acetonem. Pro směs acetonu a toluenu byla reakční entalpie se silikou vypočítána jako průměr s reakční entalpie samotného acetonu a samotného toluenu [8].

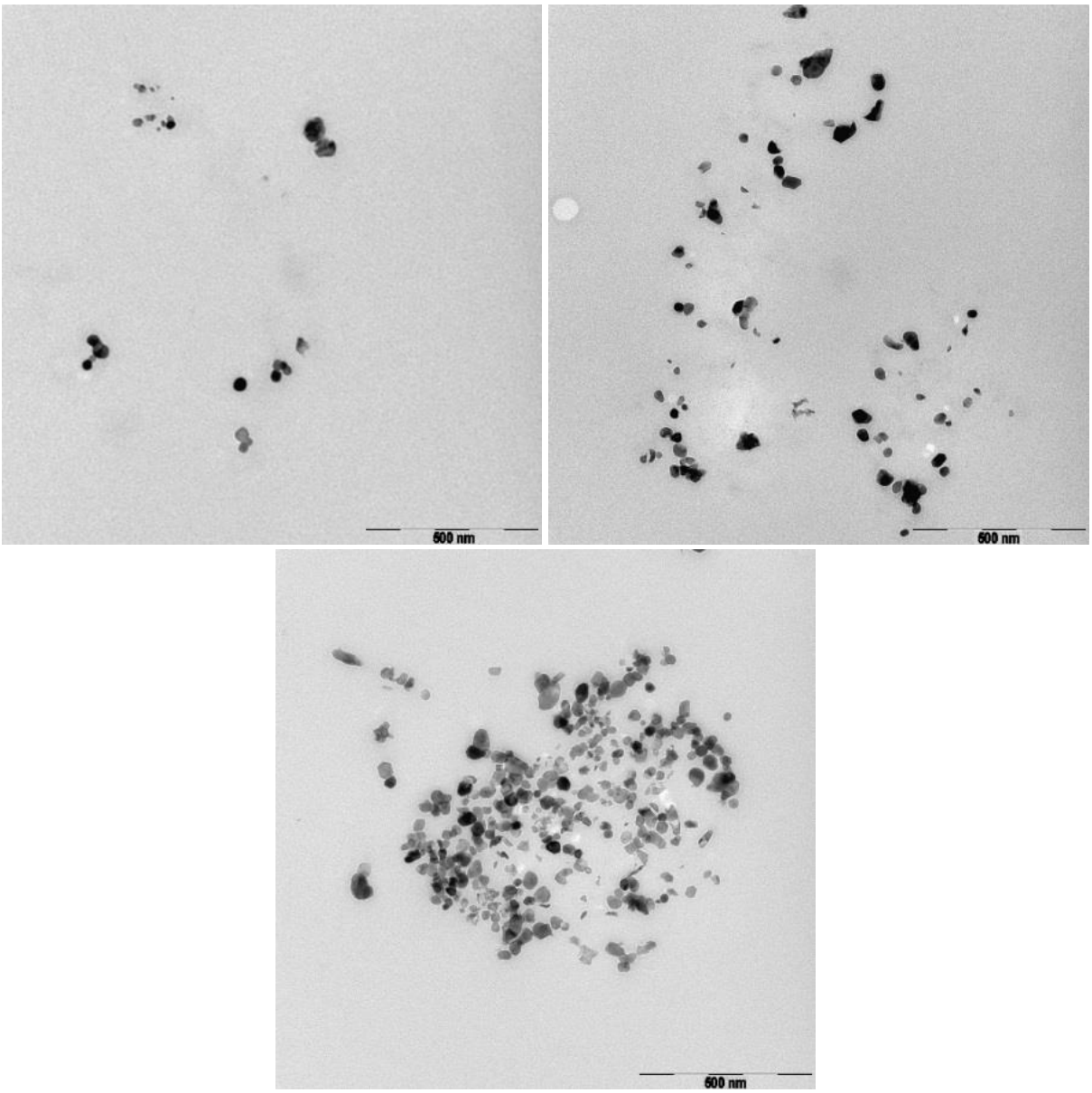
Jak už bylo naznačeno v kapitole 4.1.1 Různé částice v nanokompozitu, pyrolytická silika v PMMA připravená v acetonu vykazuje dobrou disperzi, naproti při přípravě ve směsi acetonu a toluenu má tendenci řetízkovat, tedy tvořit shluky. Vzhledem k výrazně nejvyšší reakční entalpii mezi silikou a acetonem, dochází při přípravě v acetonu k interakcím přednostně mezi částicemi a rozpouštědlem. Aceton tak okolo siliky vytvoří značný solvatační obal, který podporuje udržení dobré disperze. Pokud se jako rozpouštědlo použije i toluen, tento efekt solvatačního obalu již není tak výrazný a částice se shlukují.

Tyto skutečnosti mají vliv i na homogenitu celého vzorku v mikrorozměřech. Jak je vidět na Obrázku 22, při dobré disperzi v acetonu je vzorek homogenní. Ve směsi acetonu a toluenu se střídají místa s vyšší koncentrací shlukujících se částic s místy o částice ochuzené.




Obrázek 23: Porovnání reakční entalpií mezi silanolovými skupinami na povrchu siliky jako akceptorem a donory PMMA, acetonem, směsí acetonu a toluenu a toluenem [8].

Fowkes a spol. poskytli konstanty pro výpočet reakční entalpie pouze pro siliku a omezenou řadu polymerů (PMMA, polyoxyethylen, phenoxy pryskyřice). Proto se tato interpretace pomocí reakčních entalpií dvojic donor-akceptor nedá aplikovat na všechny systémy připravené v rámci této diplomové práce. Můžeme se jen domnívat, že obdobně v aceton-toluenové řadě fungují i nanokompozity PMMA s AZO částicemi. AZO částice jsou tvořeny oxidem zinečnatým a oxidem hlinitým, tedy jednoduchými anorganickými oxidy obdobně jako silika je tvořena oxidem křemičitým. Na Obrázku 24 je patrné, že v případě acetonu opět dochází k dobré disperzi částic, ve směsi acetonu a toluenu už mají částice tendenci se shlukovat v malé agregáty/klastry a v případě použití toluenu dochází k tvorbě velkých agregátů.




Obrázek 24: TEM snímky nanokompozitů z PMMA s 1 obj. % AZO částic připravených v acetonu (vlevo nahoře), ve směsi acetonu a toluenu v objemovém poměru 1 : 1 (vpravo nahoře) a v toluenu (dole).

## 4.2 Termo-mechanické vlastnosti připravených nanokompozitů

Rozptýlení nanočástic v matrici na nanoúrovni má vliv i na míře zastoupení modifikované matrice. Proto rozdílná struktura nanokompozitů vede i k rozdílným vlastnostem, ač jsou nanokompozity připraveny ze stejných materiálů a mají v pevném stavu stejné chemické složení.

Přesný objemový zlomek plniva v nanokompozitech byl ověřen pomocí TGA. V případě PMMA a PS vyhořela matrice beze zbytku, v případě PC a PVAc bylo nutné zohlednit nespálený pyrolytický uhlík, který po vyhoření vzorku zůstával na pánvičce. Stanovený obsah plniva se od teoretické hodnoty plnění lišil maximálně o 10 %. Případné odchylky od hodnoty určené z navážky jsou zapříčiněny tím, že ne vždy všechny dispergované částice se podařilo přenést do směsi s připravovaným nanokompozitem, a dále mírnou nehomogenity vzorku.

### 4.2.1 Vlastnosti nanokompozitů v závislosti na matrici

Jak bylo již uvedeno v kapitole zabývající se strukturou připravených nanokompozitů, interakce mezi matricí a nanočásticemi jsou jedny ze stěžejních faktorů pro výslednou podobu a vlastnosti polymerních nanokompozitů. Na Obrázku 25 jsou vyneseny vlastnosti nanokompozitů připravených v THF plněných 1 obj. % koloidní siliky zjištěné pomocí reologických měření. V jednotlivých vzorcích se lišila použitá polymerní matrice – PMMA, PC a PS.

Rozdíl zapletenin byl určen odečtením počtu zapletenin vzniklých v blanku bez částic od počtu zapletenin vytvořených v nanokompozitu. Relativní plateau modul, relativní reptační čas a relativní viskozita při nulové smykové rychlosti, ostatně jako všechny porovnávané relativní veličiny, byly získány podílem hodnoty dané veličiny připadající na nanokompozit ku hodnotě dané veličiny odpovídající blanku bez částic.

Je patrné, že obecně k nejvýraznějším změnám došlo v nanokompozitu z PC, ačkoliv teoreticky nejsilnější interakce mezi silikou a polymerem očekáváme v případě PMMA. Zatímco v PMMA bylo ve struktuře patrno velké množství individuálních dispergovaných částic, došlo k vytvoření i množství velkých kulových agregátů o průměru stovek nanometrů. Kvůli těmto velkým agregátům se značně zmenšil reakční povrch nanosiliky, která byla v systému přítomna. Naproti tomu u PC bylo individuálních dispegovaných částic sice méně, ale dále se tvořily jen drobné agregáty čítající jednotky, maximálně desítky částic, tedy reakční povrch nanočástic nebyl tolik zredukován a mohl ovlivnit větší objem matrice. Tato úvaha je podložena počtem vzniklých zapletenin, kdy větší reakční povrch může při přitažlivých interakcích mezi polymerem a částicí naadsorbovat a zafixovat větší počet segmentů polymerního řetězce.

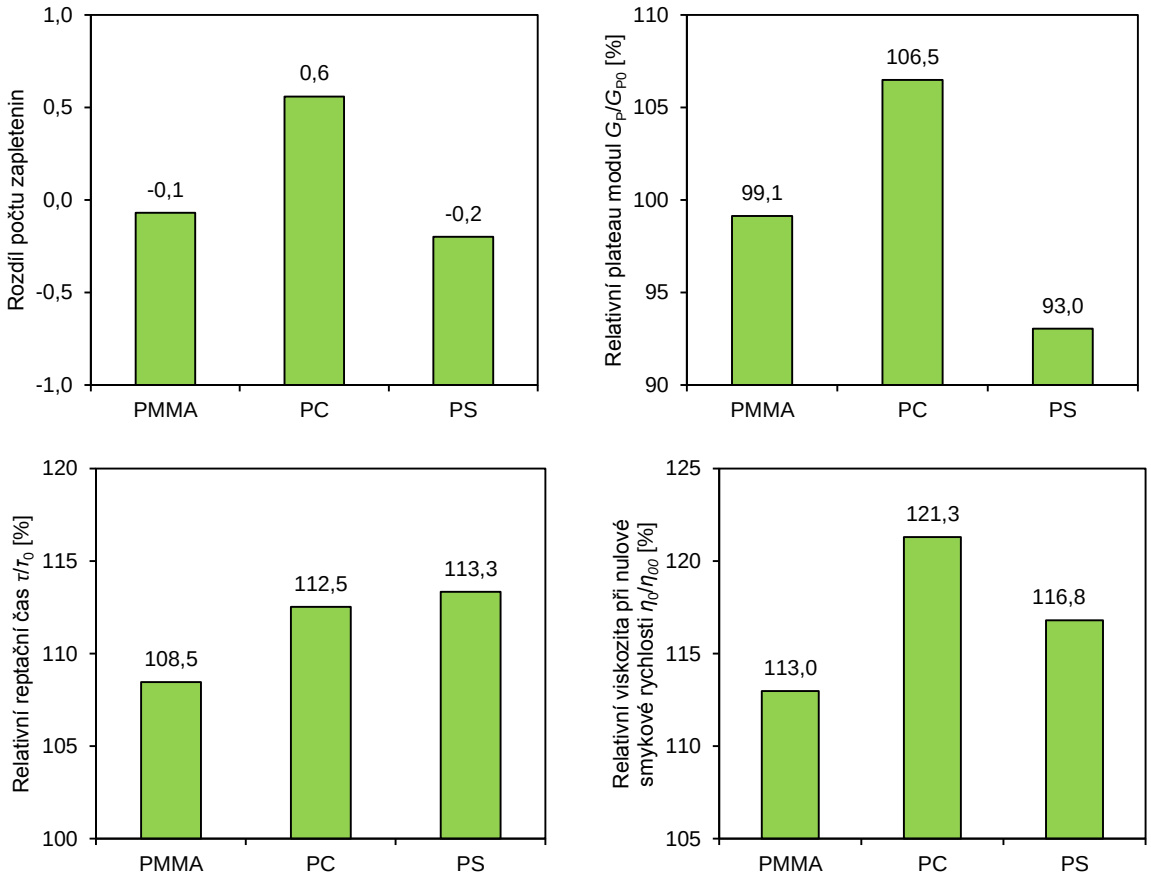
Dalším možným vysvětlením může být to, že řetězce PC jsou flexibilnější než tuhý PMMA, takže v případě PC dojde vlivem imobilizace k výraznějšímu ovlivnění reologických vlastností. PC má polární funkční skupiny (oproti PMMA) přímo na hlavním páteřním řetězci, proto jejich interakcemi se silikou mohou opět zvýšit vliv na reologické vlastnosti.

Nejvýraznější změna plateau modulu byla rovněž zaznamenána u PC, opět je to díky nejvyššímu reakčnímu povrchu, kdy imobilizovaná matrice zvyšuje tuhost materiálu U PS dokonce došlo ke zhoršení mechanických vlastností nanokompozitu v tavenině, protože

odpudivé interakce mezi PS a silikou vedou ke tvorbě akcelerované matrice a ta tuhost materiálu snižuje.

V přítomnosti nanočástic dochází k nárůstu reptačního času, kdy materiálu déle trvá, než zrelaxuje. Největší nárůst reptačního času byl pak zaznamenám u nanokompozitu z PS. Vzhledem k velké polydisperzitě použitého PS je možné, že do kontaktu s částicemi se dostaly především kratší řetězce a velké méně pohyblivé řetězce zůstaly v objemu neovlivněné matrice, což pak vede ke zvýšení reptačního času.

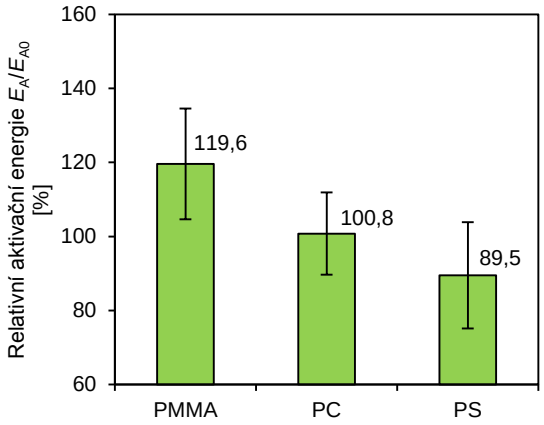
Stejně tak má za následek větší množství imobilizované vrstvy v PC i zvýšení viskozity materiálu. Viskozita vzrostla i u PS, protože přítomnost částic způsobuje stérické zábrany během toku.




Obrázek 25: Rozdíl počtu zapletenin v nanokompozitech s 1 obj. % koloidní siliky připravených v THF oproti blanku bez částic (vlevo nahoře), jejich relativní plateau modul (vpravo nahoře), relativní reptační čas (vlevo dole) a relativní viskozita při nulové smykové rychlosti (vpravo dole) při použití různých matric.

Na míře změny aktivační energie skelného přechodu lze také dobře posoudit interakce mezi polymerem a nanočásticemi (Obrázek 26). U PMMA jsou předpokládány nejsilnější přitažlivé interakce mezi esterickými skupinami na řetězci a polárními skupinami na povrchu nanosiliky, potenciálně může dojít i k tvorbě vodíkových můstků. Tyto přitažlivé interakce vedou k silnějšímu naadsorbování řetězců na povrch částic, dynamika řetězců se tím sníží. Při skelném přechodu, kdy dochází k uvolnění konformací polymerních řetězců, tedy systém

vyžaduje větší množství energie. U PC, který sice obsahuje polární skupiny, ale jsou stéricky bráněné, nedochází k tak výraznému sorbování polymerních řetězců a změna aktivační energie není tak výrazná. Naproti tomu u nepolárního PS s polární silikou předpokládáme spíše odpudivé interakce. Dojde tedy k akceleraci dynamiky polymerních řetězců a při skleném přechodu systém na uvolnění konformací nespotřebuje tolik energie.

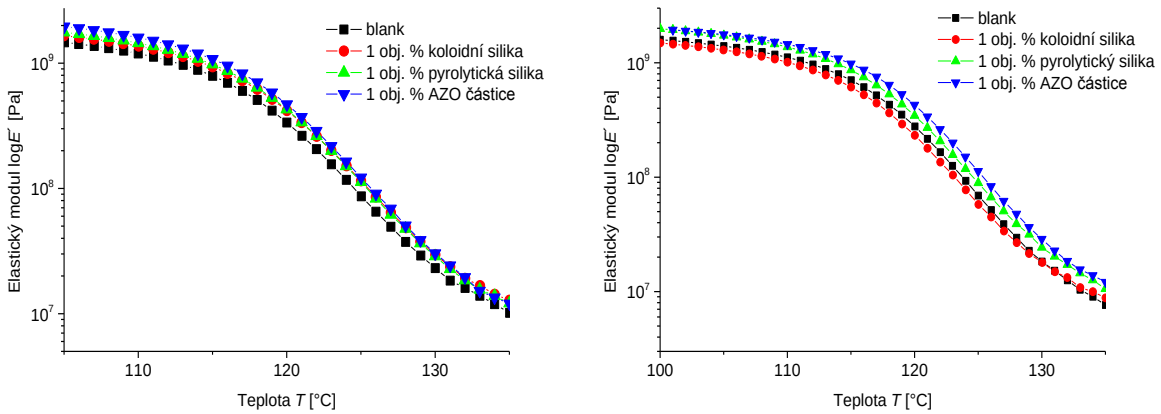



Obrázek 26: Relativní aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů připravených v THF s 1 obj. % koloidní siliky při použití různé matrice.

### 4.2.2 Vlastnosti nanokompozitů z PMMA

#### *4.2.2.1 AZO částice a silika v aceton-toluenové sérii*

Přítomnost různých částic v nanokompozitu ovlivňuje různou měrou i mechanické vlastnosti. Na Obrázku 27 je patrné, že při stejném stupni plnění zvyšují elastický modul nejvíce AZO částice. V jejich případě to může mít příčinu v tom, že se nejedná o kulovité částice, ale jsou mírně zploštělé. Oproti sférické silice tedy při stejném objemovém zlomku plniva vytváří větší rekční povrch a ovlivní větší množství matrice.

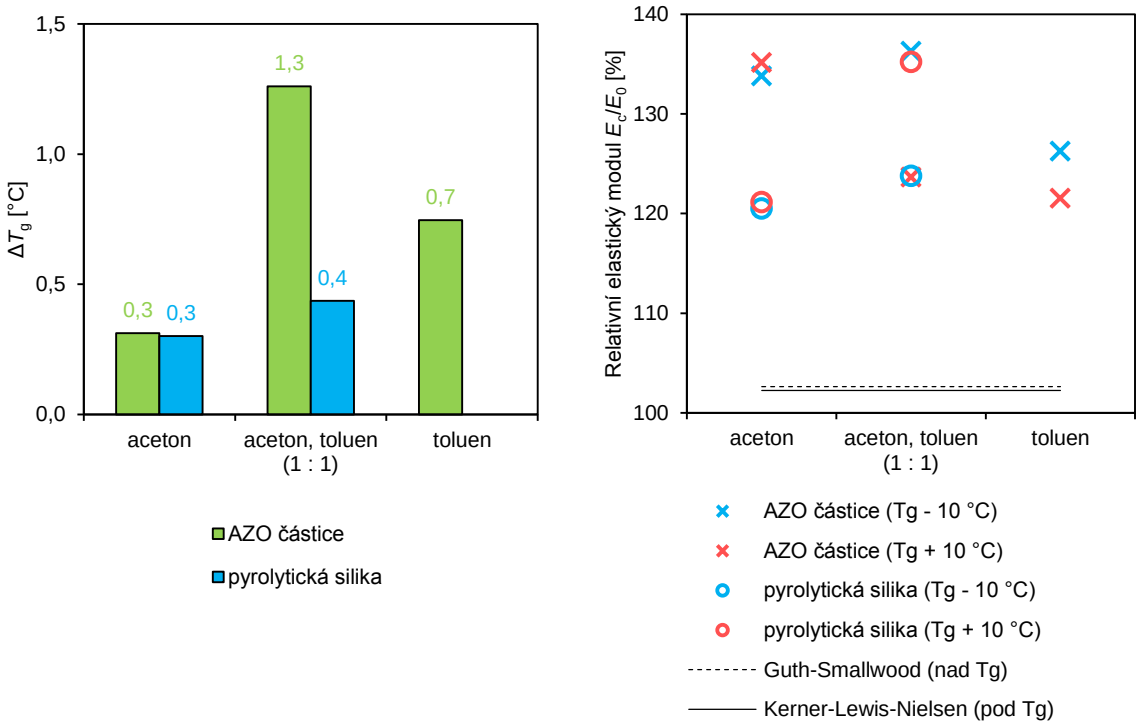



Obrázek 27: Teplotní závislost elastického modulu nanokompozitů z PMMA připravených v acetonu (vlevo) a ve směsi acetonu a toluenu (vpravo) při použití různých částic.

Výraznější změna u AZO částic oproti silice byla zaznamenána i na vzrůstu $T_g$ (Obrázek 28). Zajímavé je, že nejvýraznější nárůst $T_g$ nenastal při použití acetonu, jak bylo očekáváno, ale při použití směsi acetonu a toluenu. V acetonu byla zaznamenána lepší disperze individuálních částic a mělo by tedy dojít k nejvýraznější změně vlastností. Možnou příčinou by mohlo být, že kromě zvýšení $T_g$ v důsledku imobilizace modifikované matrice dochází v systému s AZO částicemi i k částečné degradaci polymerních řetězců a tím ke snížení $T_g$. V AZO částicích jsou přítomny kovy (zinek, hliník), které mohou katalyzovat rozpad řetězců. V systému s acetonem se částice dobře rozdispergují, v kontaktu s povrchem částic (a tím i s kovy) je největší počet řetězců a snížení $T_g$ v důsledku degradace je tak výrazné, že potlačí zvýšení $T_g$ v důsledku imobilizace. V systému se směsí acetonu a toluenu již dochází k částečné agregaci a tvorbě klastrů, do kontaktu s částicemi proto přijde menší množství řetězců. V tomto případě nastanou podmínky, kdy zvýšení $T_g$ v důsledku imobilizace je schopné převládnout nad degradací. V systému s toluenem není předpokládáno tak výrazné zvýšení $T_g$ imobilizací řetězců (kvůli redukci reakčního povrchu agregací částic), takže i když díky redukci reakčního povrchu nedochází tolik k degradaci a převládne zvyšování $T_g$ imobilizací, ale tento efekt není tak výrazný jako v případě směsi acetonu a toluenu.

Pomocí DMA byl zjištěn elastický modul nanokompozitů při teplotě $T_g - 10$ °C (ve skelném stavu) a při teplotě $T_g + 10$ °C (v tavenině). Tyto hodnoty elastických modulů byly porovnány se statistickými modely uvažujícmi jako vyztužující princip náhradu objemu v kompozitech používané v klasické mikromechanice – Guth-Smallwoodův model (nad $T_g$) a Kerner-Lewis-Nielsenův model (pod $T_g$).

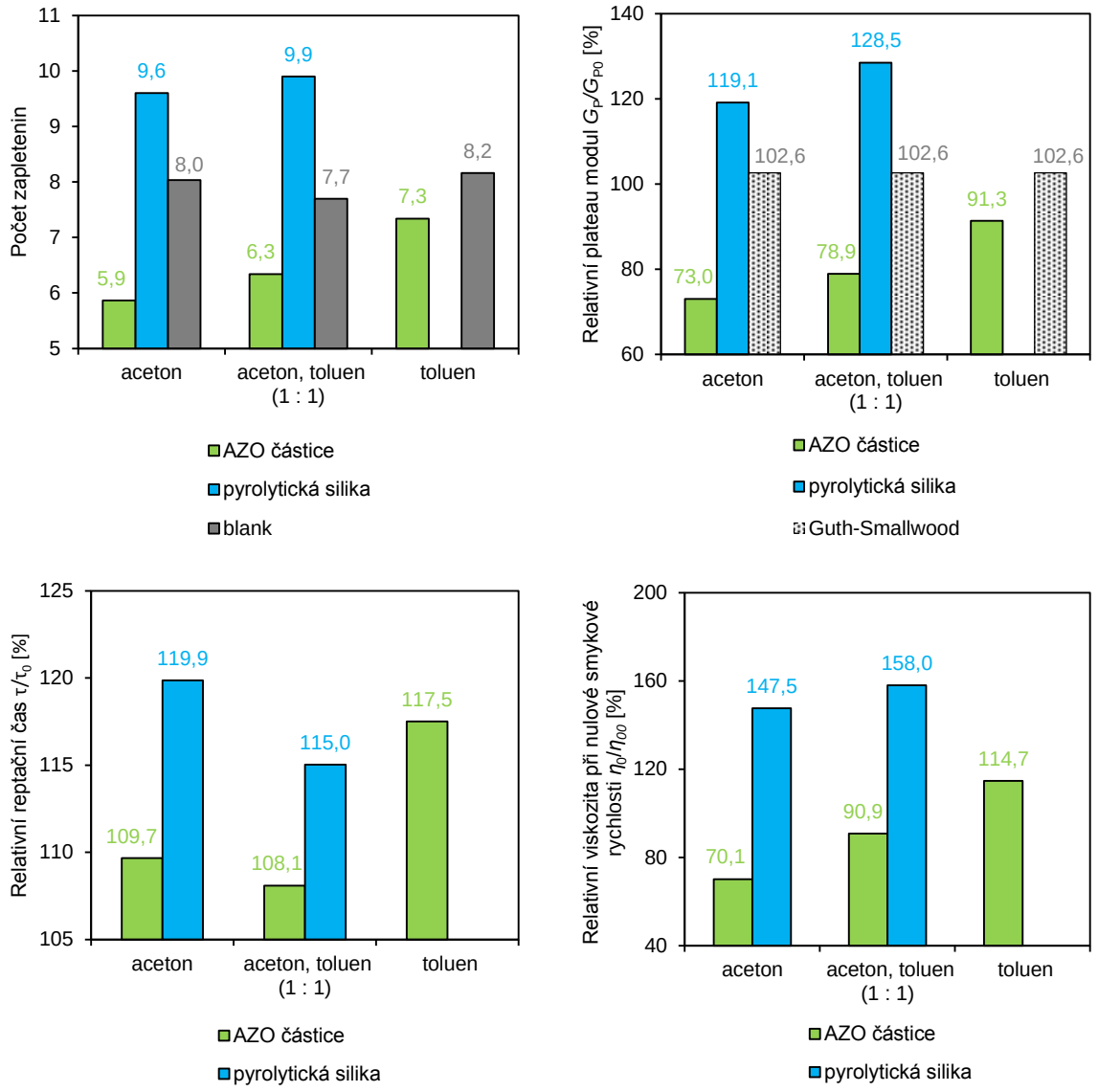
Zjištěné hodnoty elastického modulu nanokompozitů výrazně převyšují teoretický modul, u kterého by byla jako vyztužující parametr uvažována pouze náhrada objemu. Opět to dokazuje, že v případě nanokompozitů musí být uvažována i přítomnost modifikované matrice, která výrazně ovlivňuje vlastnosti nanokompozitu. Zajímavé je, že AZO částice mají větší efekt vytužení ve skelném stavu, obecně bývá výraznější vyztužující efekt nanočástic pozorován v teplotách nad $T_g$. Na záznamech elastického modulu v závislosti na teplotě je naznačeno, že se modul v přítomnosti částic zvyšuje i nad $T_g$. Tento rozdíl je způsoben tím, že relativní elastický modul není vyhodnocen pro blank i pro nanokompozit při stejné teplotě, ale pro každý individuálně při teplotě, která odpovídá změně 10 °C od $T_g$ onoho konkrétního vzorku. Takže pokud je v případě AZO částic ve směsi acetonu a toluenu nejvýraznější změna $T_g$ oproti blanku bez částic, pak je i nejvýraznější změna ve vyhodnocení retivního elastického modulu.




Obrázek 28: Změna $T_g$ nanokompozitů z PMMA připravených v aceton-toluenové sérii plněných různými částicemi oproti blanku bez částic (vlevo) a relativní elastický modul při teplotách nad a pod $T_g$ (vpravo).

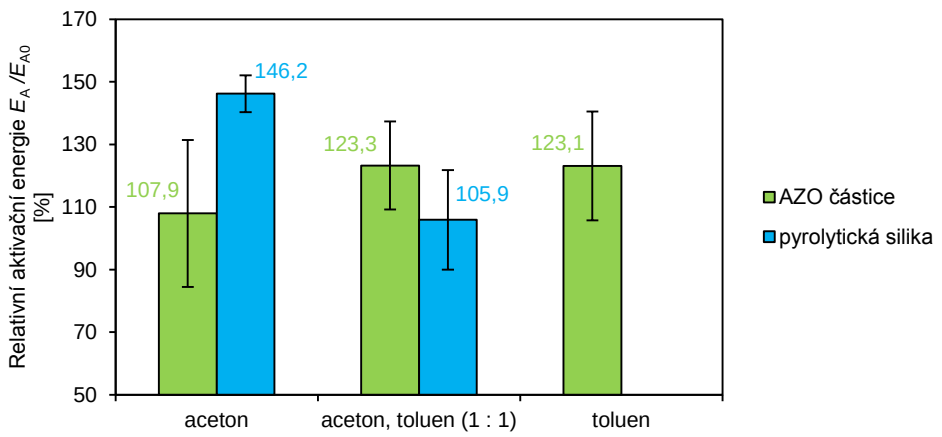
Možnou degradaci řetězců v přítomnosti AZO částic potvrzují i výsledky reologických měření (Obrázek 29). Na všech vyhodnocených záznamech sledovaných veličin (počet zapletenin, plateau modul, reptační čas, viskozita) je patrné, že v případě pyrolytické siliky došlo vždy jen ke zvýšení hodnot pozorovaných vlastností, naproti tomu v případě AZO částic (až na reptační čas) ke zhoršení.

Počet zapletenin u siliky vzrostl – opět dochází díky pozitivním interakcím k sorpci řetězců na nanočástice. U AZO částic dokonce počet zapletenin na jeden polymerní řetězec poklesl, a to i přes to, že počet zapletenin by měl o malé procento vzrůst už jen z principu přítomnosti částic. Když dojde k degradaci polymerního řetězce, dojde i k jeho zkrácení a na kratším řetězci se tvoří méně zapletenin. Nejmenší pokles v počtu zapletenin při použití AZO částic, ostatně nejmenší pokles i u dalších sledovaných veličin, byl pozorován v případě toluenu, kdy degradace není tak výrazná. Plateu modul nanokompozitů s pyrolytickou silikou výrazně převyšuje teoretický mikromechanický model, opět díky modifikované imobilizované polymerní matrici. I jejich viskozita byla významným způsobem navýšena. V důsledku imobilizace modifikovaných řetězců vzrostl i reptační čas. U AZO částic v acetonu a ve směsi acetonu a toluenu byl vliv imobilizace opět potlačen degradací, ale přesto došlo oproti blanku bez částic ke zlepšení.



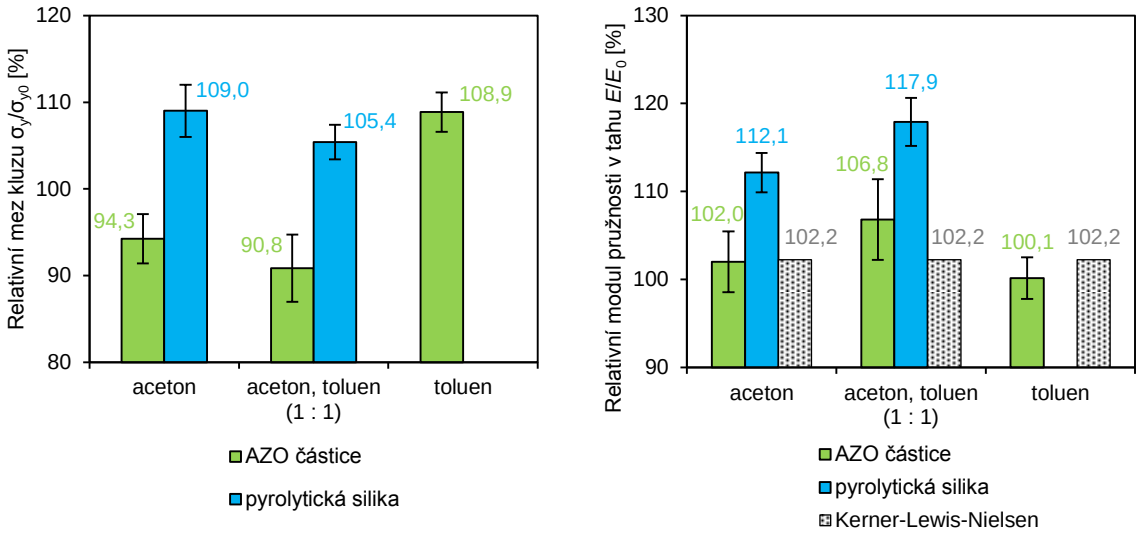

Obrázek 29: Počet zapletenin na jeden polymerní řetězec (vlevo nahoře), relativní plateau modul (vpravo nahoře), relativní reptační čas (vlevo dole) a relativní viskozita při nulové smykové rychlosti (vpravo dole) nanokompozitů z PMMA plněných 1 obj. % částic připravených v aceton-toluenové sérii.

Změna aktivační energie vyhodnocená z DSC měření (Obrázek 30) znovu potvrzuje silné přitažlivé interakce zpomalující dynamiku řetězců mezi PMMA a silikou, které jsou výraznější v systému s větším reakčním povrchem (aceton). AZO částice také způsobují pozitivními interakce imobilizací polymerní matrice, ale vzhledem k tomu, že v jejich přítomnosti dochází i ke zkracování řetězců, aktivační energie skelného přechodu se tím i částečně snižuje. Přesto převažuje imobilizace, protože oproti blanku bez částic aktivační energie skelného přechodu narostla.




Obrázek 30: Relativní aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů z PMMA připravených v aceton-toluenové sérii s 1 obj. % částic.

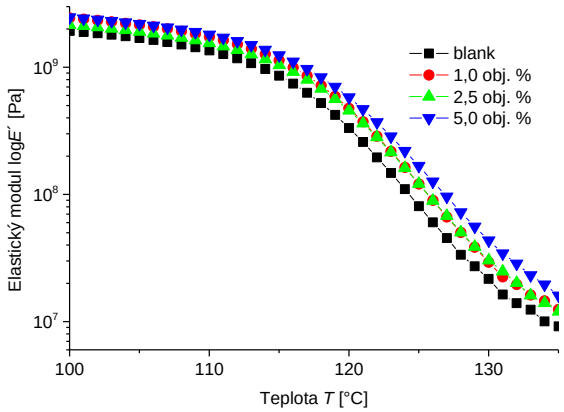
Na Obrázku 31 je vyhodnocena mez kluzu a modul pružnosti v tahu. S použitím siliky došlo ke zvýšení, zejména v hodnotách modulu pružnosti. U AZO částic došlo ke snížení meze kluzu, což by odpovídalo spíše odpudivým interakcím mezi polymerem a částicemi. Vzhledem ale k výše popsaným skutečnostem, jako je zvýšení $T_g$, aktivační energie skelného přechodu či elastického modulu, je toto snížení meze kluzu spíše důsledkem již tolikrát zmiňované degradace.




Obrázek 31: Relativní mez kluzu (vlevo) a relativní modul pružnosti v tahu (vpravo) nanokompozitů z PMMA připravených v aceton-toluenové sérii plněných různými částicemi.

#### *4.2.2.2 Koncentrační série připravená v THF*

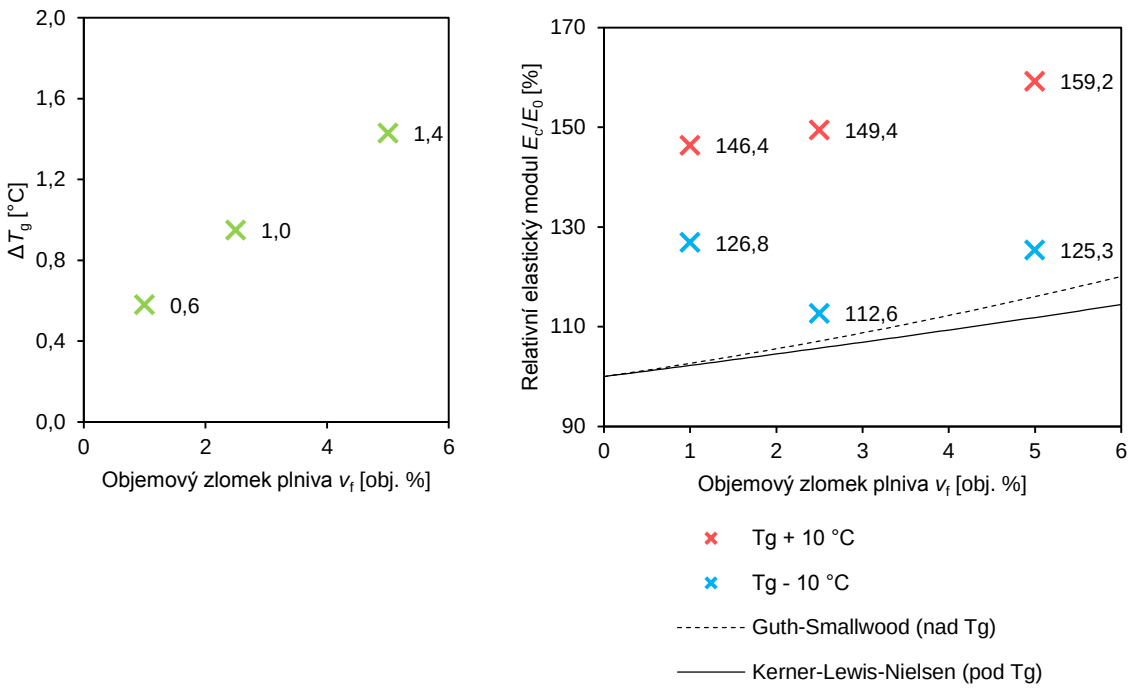
Se zvyšujícím se stupněm plnění částicemi dochází k výraznějším změnám vlastností v kompozitu. Jak je patrné na teplotní závislosti elastického modulu nanokompozitů z PMMA připravených v THF (Obrázek 32), již při 1 obj. % koloidní nanosiliky se křivka elastického modulu znatelně posune směrem k vyšším hodnotám. Toto zvýšení pokračuje i s rostoucím stupněm plnění, přičemž v teplotách nad $T_g$ jsou tyto změny výraznější než ve skelném stavu.




Obrázek 32: Teplotní závislost elastického modulu nanokompozitů z PMMA připravených v THF s různým stupněm plnění koloidní silikou.

V koncentrační sérii došlo k prudkému nárůstu elastického modulu již při plnění na 1 obj. % (Obrázek 33). Poté byl další růst se zvyšujícím se obsahem částic pouze pozvolný. Při 1 obj. % je vneseno do systému množství individuálních dispergovaných částic, které ovlivní velké množství matrice. Při zvyšování obsahu nanosiliky v systému nedochází k růstu počtu individuálních částic, jejich množství zůstává přibližně stejné, ale dochází k růstu počtu agregátů. Velké agregáty nemají velký reakční povrch, proto je další růst objemu imobilizované matrice a tím i elastického modulu velmi mírný.

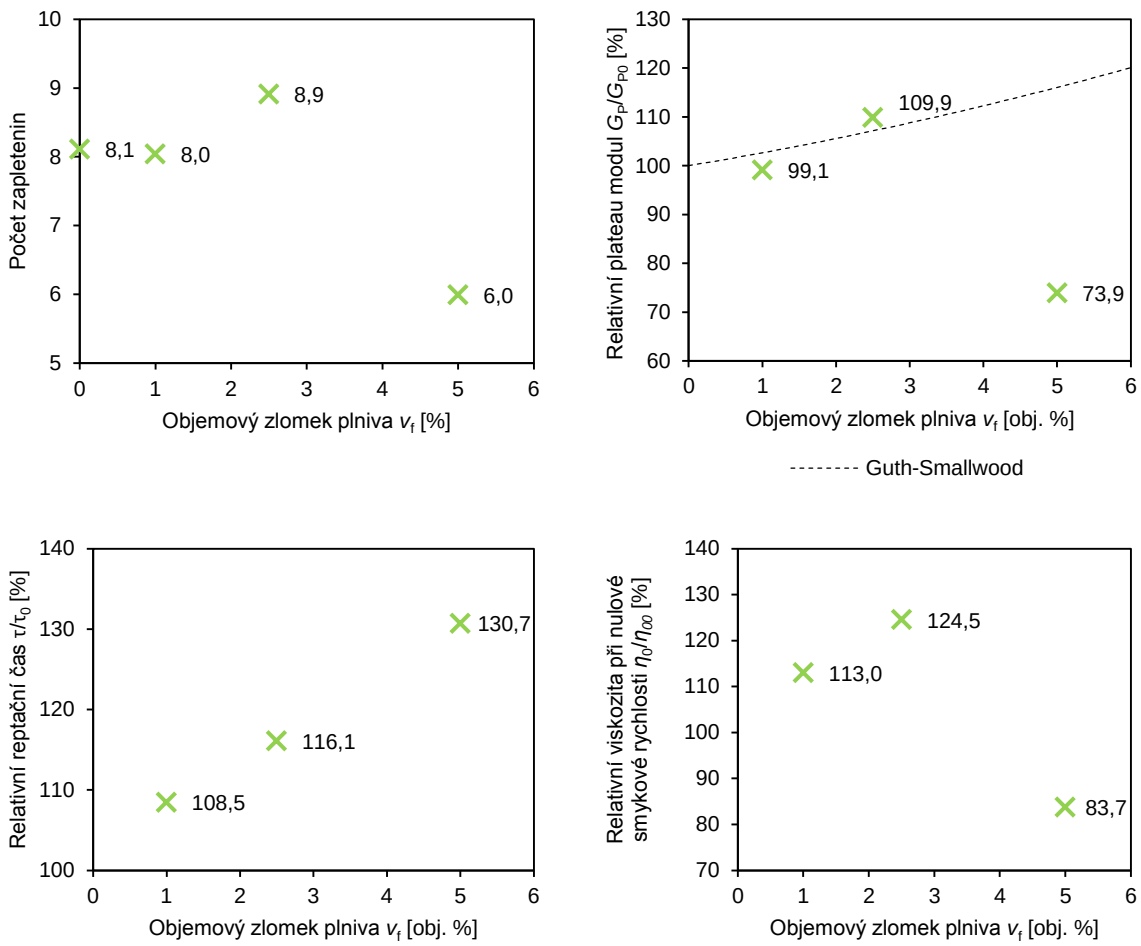
Na druhou stranu v koncentrační sérii roste $T_g$. Stanovování $T_g$ měření probíhalo z vyšších teplot do nižších, tedy z taveniny do skelného stavu. Ač povrch agregátů, které v koncentrační sérii přibývají, není tolik efektivní z hlediska imobilizace, jejich přítomnost může hrát během zeskelnění, kdy vzorek přechází z rovnovážného stavu do stavu nerovnovážného, podstatnou roli. Skelný přechod je celkem složitý dynamický proces a může být přítomností agregátů ovlivněn.




Obrázek 33: Změna $T_g$ nanokompozitů z PMMA připravených v THF plněných koloidní silikou oproti blanku bez částic (vlevo) a relativní elastický modul při teplotách nad a pod $T_g$ (vpravo).

Zajímavé bylo reologické chování koncentrační série v tavenině (Obrázek 34). U vzorků plněných 1 obj. % koloidní siliky zůstala hodnota počtu zapletenin a plateu modulu přibližně stejná jako hodnota blanku, mírně vzrostly hodnoty reptačního času a viskozity. Nedošlo k tak výrazným změnám jako v případě aceton-toluenové série. U nanokompozitu plněného na 2,5 obj. % došlo vždy ke zvýšení hodnot sledovaných veličin oproti plnění na 1 obj. %, díky nárůstu reakčního povrchu a tím i imobilizované vrstvy. Ale u vzorku plněného na 5 obj. % došlo (až na reptační čas) k výraznému poklesu. Ve struktuře tohoto nanokompozitu již pravděpodobně došlo ke zborcení dobré disperze individuálních částic, které vytvořily velké agregáty. Tím došlo mohutně k redukci reakčního povrchu částic. V případě počtu zapletenin a plateau modulu se vlastnosti dokonce oproti blanku zhoršily.

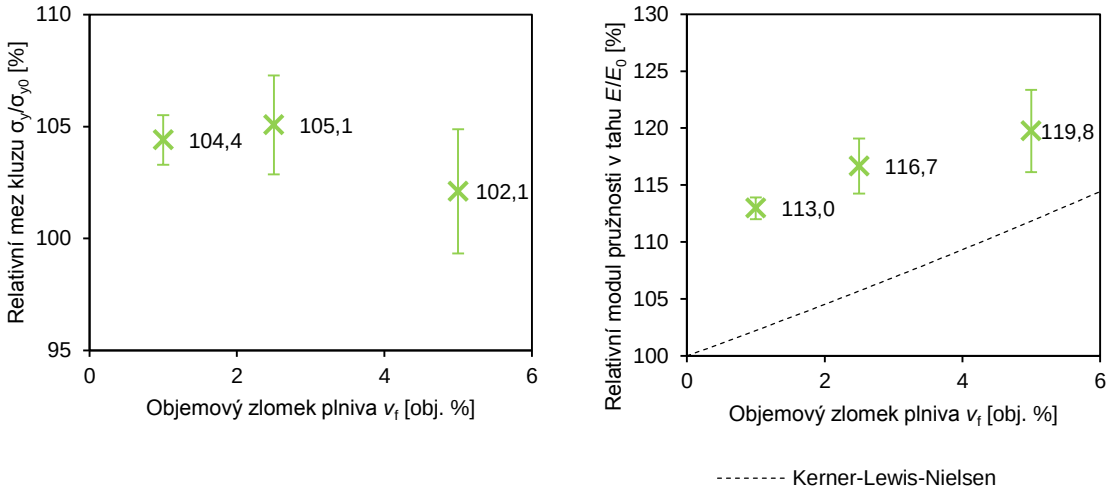
Aktivační energie všech nanokompozitů PMMA připravených v THF plněných koloidní silikou (Obrázek 35) vzrostla, což opět v kompozitu potvrzuje vznik imobilizované vrstvy.




Obrázek 34: Počet zapletenin na jeden polymerní řetězec (vlevo nahoře), relativní plateau modul (vpravo nahoře), relativní reptační čas (vlevo dole) a relativní viskozita při nulové smykové rychlosti (vpravo dole) nanokompozitů z PMMA připravených v THF v závislosti na stupni plnění koloidní silikou.

Obrázek 35: Relativní aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů z PMMA připravených v THF v závislosti na stupni plnění koloidní silikou.

Mírný pokles u nanokompozitu PMMA připraveného v THF plněného na 5 obj. % koloidní silikou nastal i v hodnotě meze kluzu určené z tahových zkoušek (Obrázek 36). Naproti tomu elastický modul v tahu stejně jako elastický modul ve skelném stavu stanovený pomocí DMA (Obrázek 33) roste. Imobilizovaná vrstva hraje větší roli až při uvolnění konformací nad $T_g$, proto posuzování vlivu redukce objemu imobilizované matrice na elastický modul při teplotách pod $T_g$ není tolik patrné.

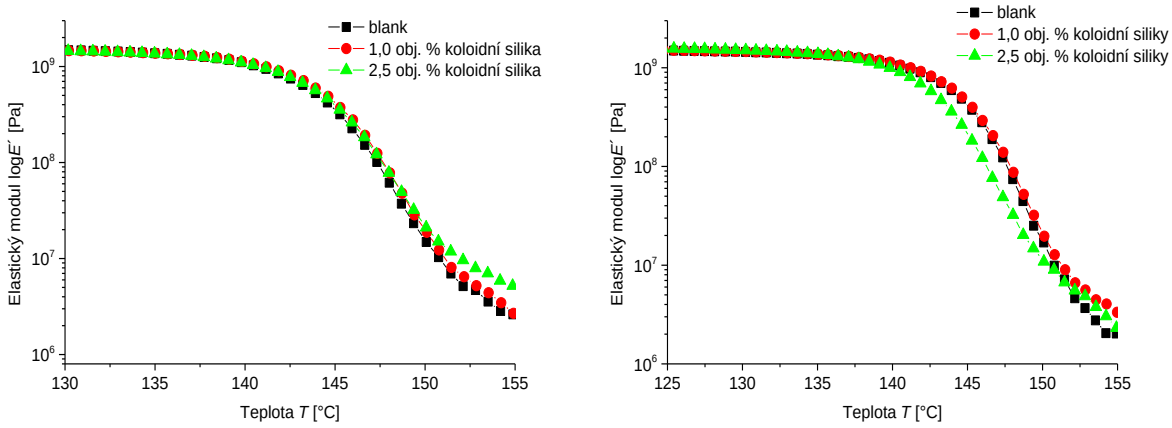



Obrázek 36: Relativní mez kluzu (vlevo) a relativní modul pružnosti v tahu (vpravo) nanokompozitů z PMMA připravených v THF v závislosti na stupni plnění koloidní silikou.

### 4.2.3 Vlastnosti nanokompozitů z PC

#### *4.2.3.1 Nanokompozity připravené v dioxanu a DCM*

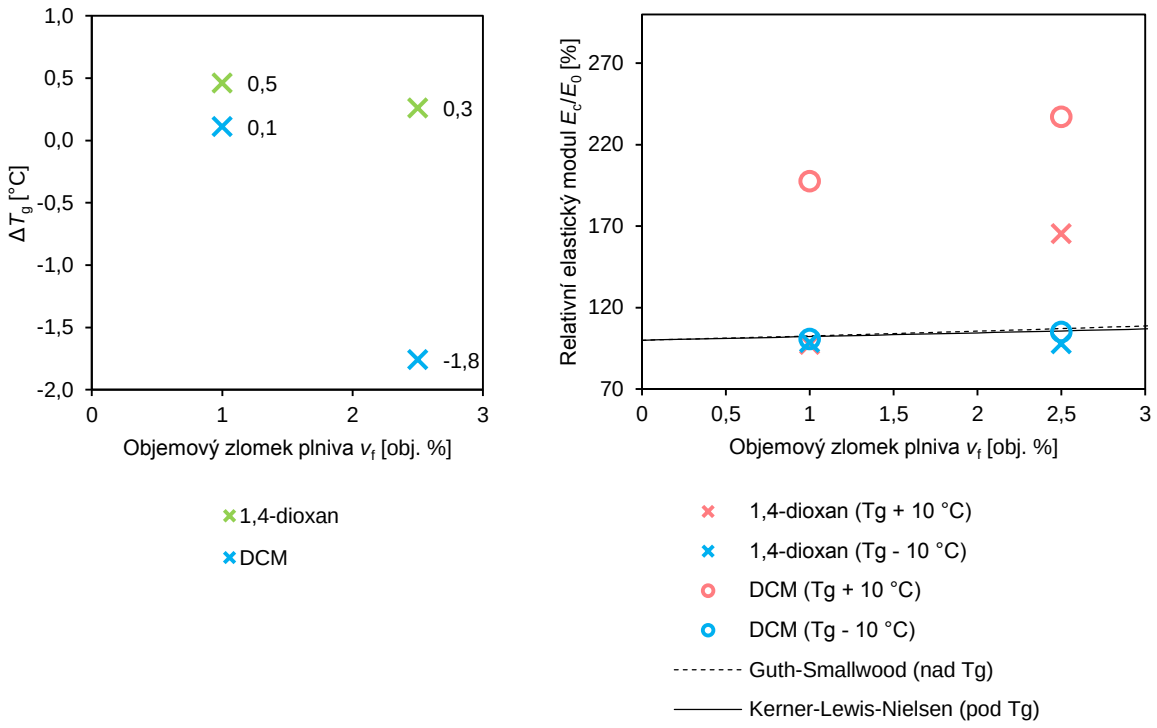
Ke znatelným změnám termo-mechanických vlastností dochází i v případě nanokompozitů z PC plněných koloidní silikou připravených jednak v 1,4-dioxanu a jednak v DCM (Obrázek 37). V obou případech došlo při plnění 1 obj. % koloidní silikou k mírnému zvýšení tuhosti oproti blanku bez částic, při vyšším stupni plnění dochází k větším rozdílům patrným hlavně v teplotách nad $T_g$, v případě DCM i ke snížení elastického modulu.




Obrázek 37: Teplotní závislost elastického modulu nanokompozitů z PC připravených v 1,4-dioxanu (vlevo) a v DCM (vpravo) s různým stupněm plnění koloidní silikou.

Rozdíly jsou tedy patrné hlavně při plnění 2,5 obj. % nad $T_g$. V případě 1,4-dioxanu s rostoucím stupněm plnění roste i počet kompaktních velkých podlouhlých agregátů, které by mohly být schopné vzhledem ke svým značným (mikronovým) rozměrům a anizotropii na sebe přenést napětí. Ale jak je patrné z naměřených dat, stanovená hodnota elastického modulu nanokompozitů více méně koreluje s modely uvažující jako princip vyztužení pouze náhradu objemu. Vzniklé agregáty jsou tedy nejspíš poměrně krátké a k přenosu napětí nedochází. Jejich přítomnost v materiálu tak má charakter vyztužení náhradou objemu. S vyšším plněním se příliš nemění ani $T_g$ (Obrázek 38), takže nelze uvažovat ani vznik další imobilizované vrstvy.

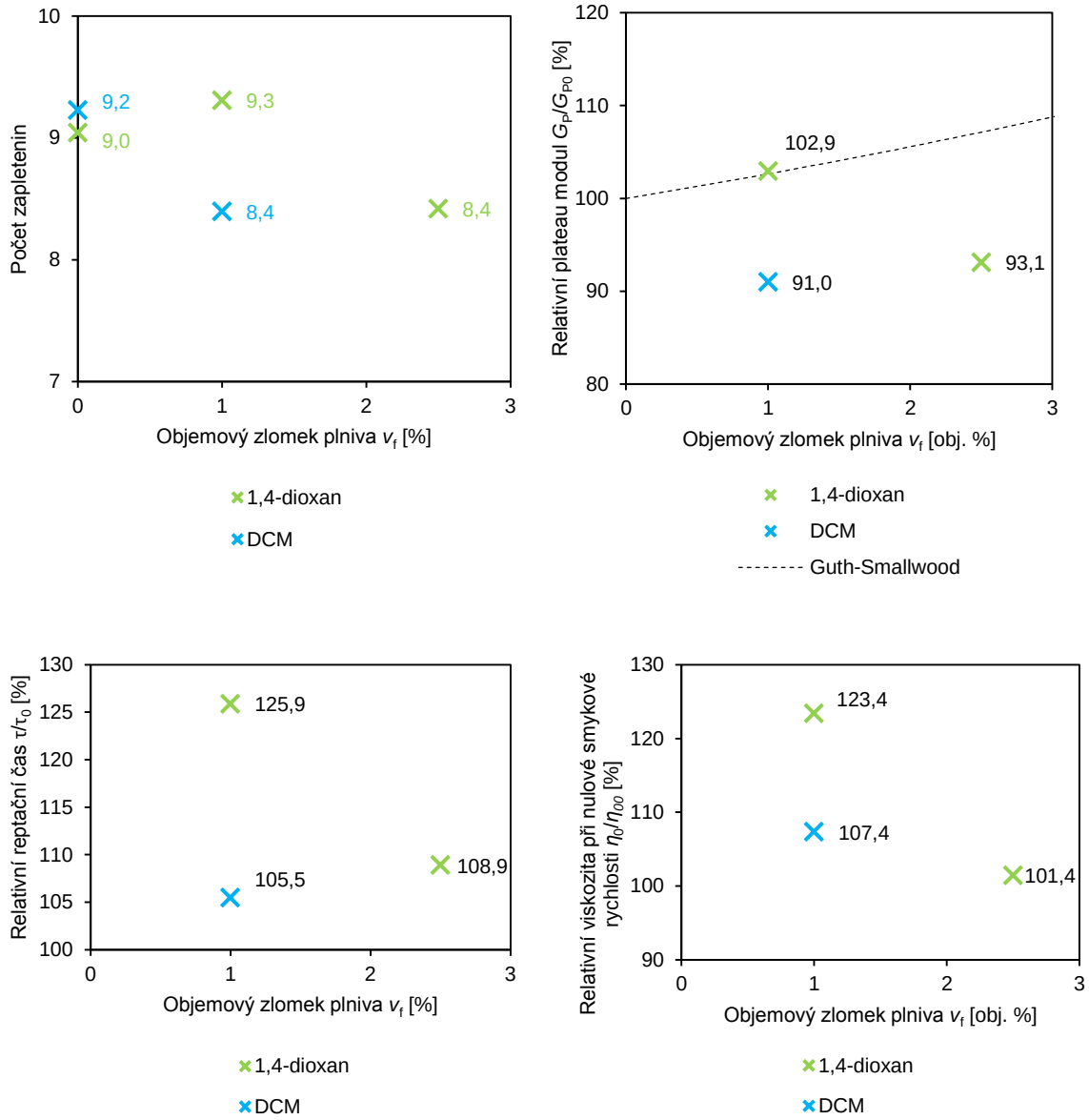
V případě DCM došlo při vyšším plnění k poklesu $T_g$. V systému jsou již tak velké agregáty, že vzhledem k objemu přítomných nanočástic je jejich reakční povrch tak malý, že se vlastnosti materiálu zhoršují. V případě nanokompozitů připravených v DCM došlo k velkému nárůstu modulu pružnosti v teplotách nad $T_g$, což je v rozporu s chováním, jaké bychom od takovéhoto systému pouze s velkými agregáty čekali.




Obrázek 38: Změna $T_g$ oproti blanku bez částic (vlevo) a relativní elastický modul při teplotách nad a pod $T_g$ (vpravo) nanokompozitů z PC připravených v 1,4-dioxanu a DCM plněných koloidní silikou.

Ke zhoršování vlastností dochází v tavenině při vyšším stupni plnění i u nanokompozitů připravovaných v 1,4-dioxanu. Nad $T_g$ se opět výrazněji projeví role imobilizované vrstvy. Při vyšším stupni plnění v případě těchto vzorků stále dochází k tvorbě velkých agregátů, proto poměr povrchu ku objemu částic ztrácí na výhodě a dochází ke zhoršení vlastností.

Z reologických měření (Obrázek 39) vyplývá, že lepších vlastností nanokompozitů z PC plněného koloidní silikou lze dosáhnout s použitím 1,4-dioxanu. Agregáty vzniklé přípravou v 1,4-dioxanu jsou uspořádané do anizotropní struktury, kdežto agregáty vzniklé v DCM se uspořádávají náhodně a jsou izotropní.



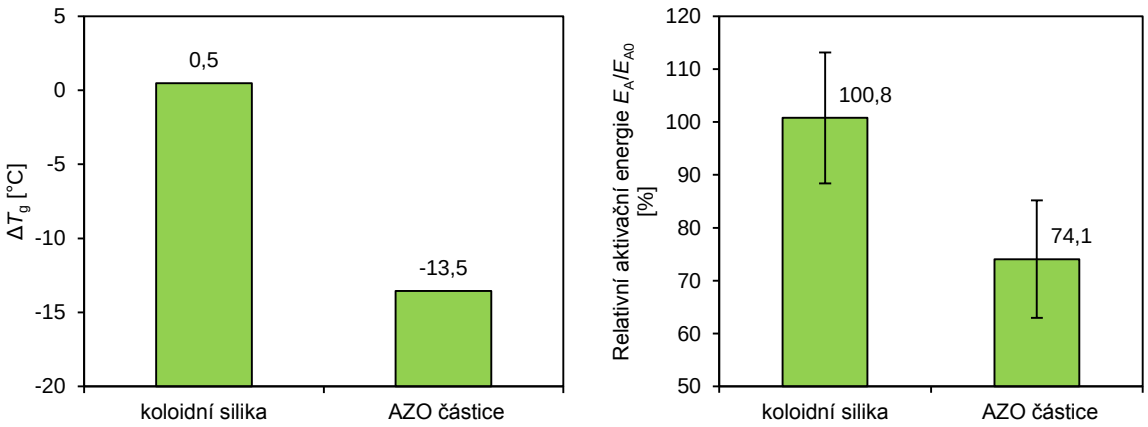

Obrázek 39: Počet zapletenin na jeden polymerní řetězec (vlevo nahoře), relativní plateau modul (vpravo nahoře), relativní reptační čas (vlevo dole) a relativní viskozita při nulové smykové rychlosti nanokompozitů z PC připravených v 1,4-dioxanu a v DCM v závislosti na stupni plnění koloidní silikou.

#### 4.2.3.2 *Degradace PC v přítomnosti AZO částic*

Stejně jako byla pozorována degradace PMMA v přítomnosti AZO částic, tak byla pozorována i pokud byly AZO částice zamíšeny do PC. Ačkoliv došlo v PC k mohutné agregaci částic do agregátů o rozměrech stovek nanometrů a kontaktní povrch tím pádem nebyl tak značný jako v případě PMMA, degradace PC vlivem AZO částic byla výrazně rozsáhlejší. Polymer zdegradoval natolik, že po zpracování lisováním se připravená deska rozpadla, nebylo tak možné připravit zkušební vzorky na mechanické testy.

Míru degradace demonstruje Obrázek 40, na kterém je vyhodnoceno měření DSC pro porovnání vlivu koloidní siliky a AZO částic na nanokompozity z PC připravené v THF. $T_g$ poklesla o 13,5 °C, takto značný rozdíl není způsoben odpudivými interakcemi mezi polymerem a částicemi ani frustrovanou vrstvou polymeru, ale zkrácením polymerních řetězců. Stejně tak v případě poklesu aktivační energie skelného přechodu.

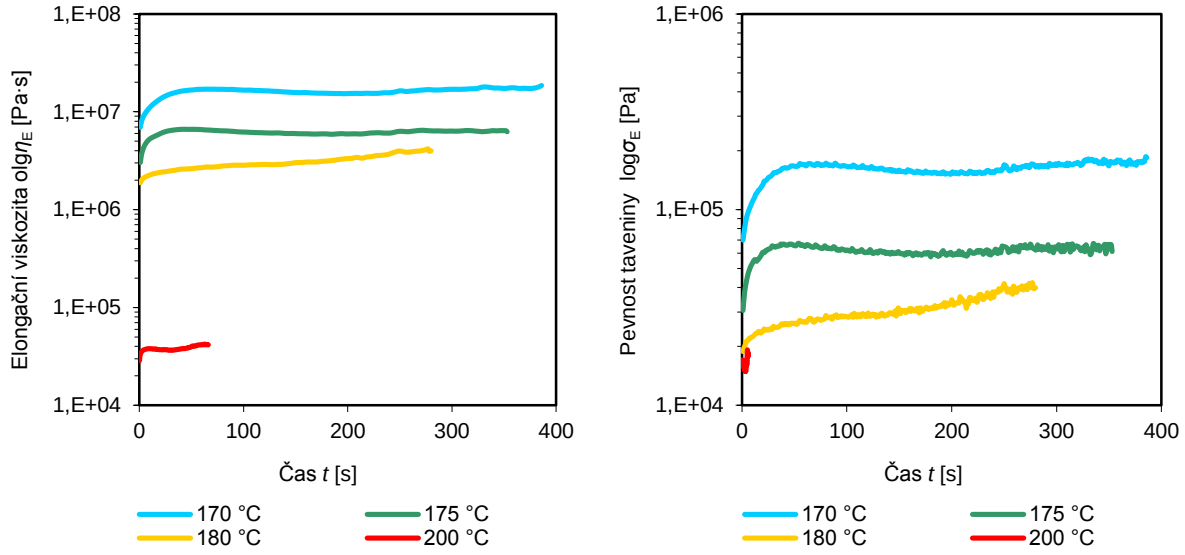
AZO částice pravděpodobně katalyzují štěpení esterických funkčních skupin. PMMA nese esterické funkční skupiny na krátkých bočních větvích, takže při jejich štěpení nedochází ihned ke štěpení hlavního páteřního řetězce. Zatímco u PC esterické skupiny hlavní páteřní řetězec tvoří. Při jejich štěpení tedy přímo dochází ke snižování molekulové hmotnosti matrice a s tím spojeného snižování $T_g$.




Obrázek 40: Změna $T_g$ oproti blanku bez částic (vlevo) a relativní aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů z PC připravených v THF plněných 1 obj. % částic.

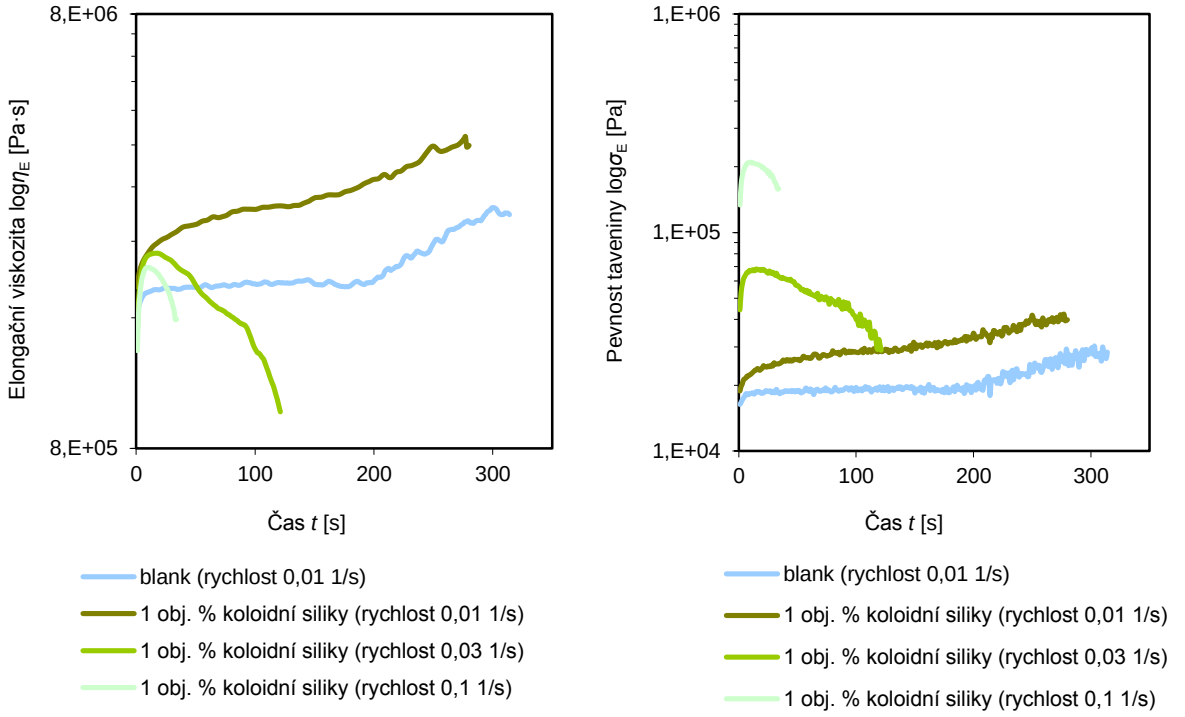
#### 4.2.3.3 *Elongační viskozita nanokompozitů z PC*

Při mnoha technologických procesech, jako je vytlačování, vstřikování nebo zvlákňování, je velmi důležité posoudit viskozitu materiálu v tahu, elongační viskozitu. Jak je patrné na Obrázku 41, snížení teploty o 20 °C může způsobit nárůst viskozity a pevnosti taveniny o několik řádů. Při vyšších teplotách už je viskozita natolik nízká, že se průřez materiál v průběhu reologické tahové zkoušky na válcích ztenčí značně rychleji než za nižší teploty a dřív tak dojde k přetržení zkušebního tělíska.




Obrázek 41: Vliv teploty na elongační viskozitu (vlevo) a pevnost taveniny (vpravo) v průběhu času pozorovaný na nanokompozitu z PC připraveného v THF plněného 1 obj. % koloidní siliky při rychlosti deformace 0,01 $s^{-1}$.

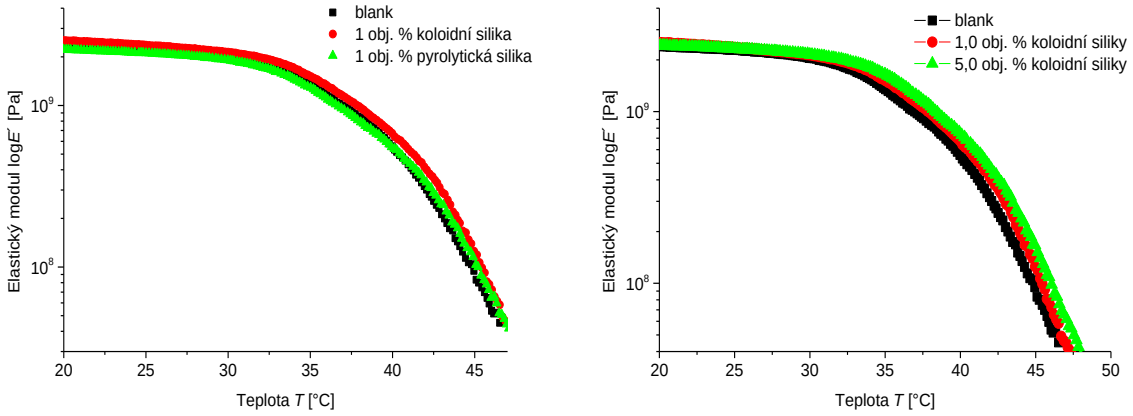
Na Obrázku 42 je posouzen vliv nanočástic a deformační rychlosti na elongační viskozitu. Při plnění PC 1 obj. % koloidní siliky (příprava v THF a 1,4-dioxanu) dojde ke znatelnému nárůstu elongační viskozity a pevnosti taveniny oproti blanku bez částic. U nanokompozitu připravovaném v 1,4-dioxanu plněném na 2,5 obj. % opět došlo k poklesu viskozity oproti blanku.



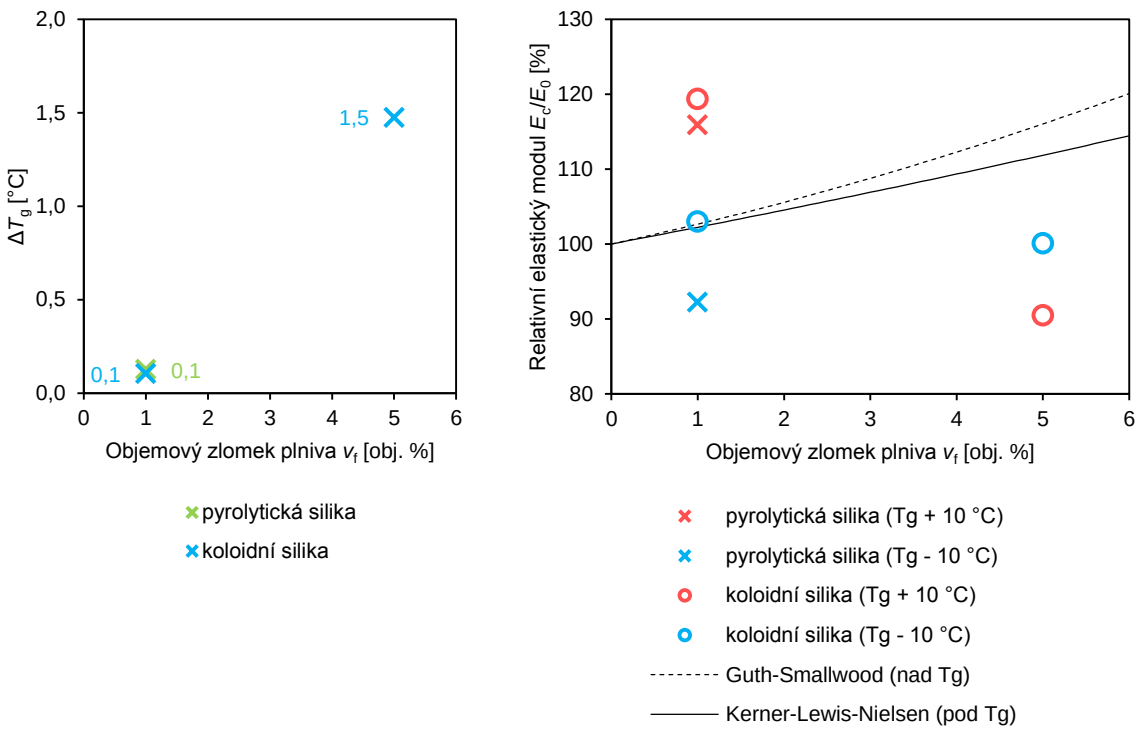

Obrázek 42: Elongační viskozita (vlevo) a pevnost taveniny (vpravo) v průběhu času pozorovaná na nanokompozitu z PC připraveného v THF, vliv deformační rychlosti při180 °C (vlevo).

### 4.2.4 Vlastnosti nanokompozitů z PVAc

Z termomechanického spektra (Obrázek 43) lze vidět, že v případě PVAc připraveného v acetonu dochází v přítomnosti nanosiliky ke zvyšování elastického modulu oproti blanku bez částic. Pyrolytická silika ovlivňuje PVAc méně než koloidní silika, protože má kvůli spečeným částicím menší reakční povrch. Při zvyšování objemového zlomku koloidní nanosiliky je stále zachována dobrá disperze částic. Při stupni plnění 5 obj. % koloidní silikou sice již vzhledem k velkému počtu částic v systému dochází k tvorbě malých agregátů a klastrů, ale ty obsahují jen jednotky částic, jsou malé, reakční povrch v systému tedy pořád roste a dochází ke zvyšování tuhosti kompozitu. V přítomnosti částic byla zvýšena $T_g$, PVAc tvoří na povrchu siliky imobilizovanou modifikovanou matrici (Obrázek 44).

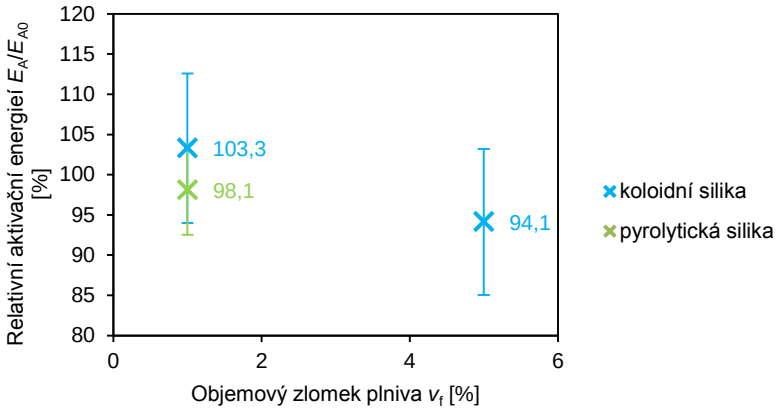



Obrázek 43: Teplotní závislost elastického modulu nanokompozitů z PVAc připravených v acetonu plněných různými částicemi (vlevo) a s různým stupněm plnění koloidní silikou (vpravo).




Obrázek 44: Změna $T_g$ oproti blanku bez částic (vlevo) a relativní elastický modul při teplotách nad a pod $T_g$ (vpravo) nanokompozitů z PVAc připravených v acetonu s různým stupněm plnění koloidní silikou.

Co se změny aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů z PVAc týče, očekávali bychom výraznější změny, konkrétně výraznější zvýšení aktivační, protože předpokládáme vznik znatelného množství imobilizované vrstvy. Stanovené hodnoty jsou však nižší (Obrázek 45).




Obrázek 45: Relativní aktivační energie skelného přechodu nanokompozitů z PVAc připravených v acetonu v závislosti na stupni plnění koloidní silikou.

# 5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium strukturních a procesních parametrů, které řídí disperzi nanočástic v roztocích polymerů. Především byla práce zaměřena na vliv reakčních komponent používaných při přípravě nanokompozitů. Jako polymerní matrice byly zvoleny amorfní polymery PMMA, PC, PVAc a PS. Dále byly použity celkem tři různé typy nanočástic – dva typy siliky (koloidní a pyrolytická) a AZO částice s polovodičovým charakterem (oxid zinečnatý dopovaný 2 % oxidu hlinitého). Jednotlivé nanokompozity byly připravovány v různých rozpouštědlech, které také ovlivňují výslednou podobu a vlastnosti nanokompozitu.

Pomocí změny rozpouštědla byla řízena disperze nanočástic v polymerní matrici. Při mísení v THF dojde v PMMA díky přitažlivým interakcím esterických skupin na PMMA se silikou ke tvorbě struktury s individuálními dispergovanými částicemi doprovázenými kulovitými agregáty. V PC jsou esterické skupiny stericky bráněny, proto dochází k dobré disperzi, ale malých agregátů, ojediněle individuálních částic. Nepolární PS se silikou interaguje špatně, proto silika mohutně agreguje a tvoří se obrovské agregáty.

Individuálních dispergovaných částic lze nejlépe dosáhnout za použití acetonu v matrici z PMMA či PVAc. Je to díky tomu, že reakční entalpie mezi acetonem a silikou dosahuje vysoké hodnoty. Aceton tak tvoří okolo siliky solvatační obal a fixuje dobrou disperzi. Při použití toluenu, jehož interakční entalpie silikou je nižší, se již takový ochranný solvatační obal netvoří a dochází snáze k agregaci částic. Obdobné chování bylo pozorováno, i pokud se v těchto rozpouštědlech do matrice vnesou AZO částice místo siliky.

Byly připraveny nanokompozity z PC plněné silikou s různou strukturou odvíjející se od použitého rozpouštědla. Při použití THF lze dosáhnout relativně dobré disperze. DCM díky svým kyselým vodíkům inhibuje PC řetězec, se kterým již tedy silika nemá prostor interagovat a agreguje. Při mísení v 1,4-dioxanu byla vytvořena zajímavá struktura podlouhlých kompaktních agregátů s „červíčkovitou“ strukturou, která má pravděpodobně příčinu v tom, že část rozpouštědla zpolymerovala na oligomerní oxyethylen.

Změnou struktury můžeme ovlivňovat i termo-mechanické vlastnosti nanokompozitů. Ač jsou nanokompozity připravené ze stejných výchozích materiálů a mají tedy stejné chemické složení, jejich mechanické či reologické vlastnosti se liší v závislosti na typu rozpouštědla použitého při přípravě. Pokud zvolíme jako matrici PMMA a plnivo nanosiliku, dosáhneme nejlepšího zlepšení vlastností (nejvíce vzroste $T_g$ či elastický modul), protože rozdispergováné částice zaujímají největší možné množství reakčního povrchu a jsou tak schopny imobilizovat větší množství matrice. Pokud budeme zhoršovat rozpouštědlo a do reakční směsi přidávat toluen, změna vlastností oproti čisté matrici nebude již tak výrazná, protože agregací částic dochází k redukci reakčního povrch a tím i ke snížení objemu imobilizované matrice.

AZO částice mají negativní efekt na polymerní matrici, protože zapříčiňují štěpení esterických skupin a tím i degradaci polymerních řetězců. S degradací materiálu je často spojené i zhoršení sledovaných vlastností, protože efekt imobilizace je potlačen degradací. U PMMA, který nese esterické funkční skupiny na krátkých bočních větvích, je vliv

degradace AZO částice menší než v porovnání s PC. U PC tvoří esterické skupiny hlavní páteřní řetězec, a proto i při nízkém stupni plnění PC AZO částicemi je materiál znehodnocen.

Pokud v systému dojde k tvorbě velkých agregátů (nanokompozity z PMMA připravované v THF, z PC připravované v 1,4-dioxanu a v DCM s vyšším stupněm plnění), poměr povrchu nanočástic ku jejich objemu je pro systém již tak nevýhodný, že dochází ke zhoršování vlastností oproti čisté matrici.

Tato diplomová práce byla zaměřena na řízení struktury nanokompozitů výhradně na primární úrovni. Vizí do budoucna je, že by se vybraná primární struktura (např. podlouhlé řetízky či agregáty) uspořádávala do další úrovně. Jedny z možných způsobů organizace do druhé úrovně by mohlo být použití blokových kopolymerů nebo organizace pomocí vnějšího silového pole (např. elektrického nebo magnetického).

Další z možných uplatnění primárních nanostruktur je vytvoření koncentrovaných masterbatchí, které se smísí s čistým polymerem např. v klasickém extrudéru. Přidáním čistě jen nanočástic do polymerní taveniny totiž nelze účinně řídit strukturu, je velmi obtížné částice rozdispergovat.

# 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ


[1] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů: Díl 2. Morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0.

[2] JANCAR, Josef, J.F. DOUGLASS, F.W. STARR, S.K. KUMAR, P. CASSAGNAU, A.J. LESSER, S.S. STERNSTEIN a M.J. BUEHLER. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*. 2010, 51 (15), 3321–3343.

[3] HOTZE, Ernest M., Tanapon PHENRAT a Gregory V. LOWRY. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environment Quality*. 2010, 39(6), 1909-. DOI: 10.2134/jeq2009.0462. ISSN 1537-2537. Dostupné také z: https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/39/6/1909

[4] KAO, Joseph, Kari THORKELSSON, Peter BAI, Benjamin J. RANCATORE a Ting XU. Toward functional nanocomposites: taking the best of nanoparticles, polymers, and small molecules. *Chem. Soc. Rev*. 2013, 42(7), 2654-2678. DOI: 10.1039/C2CS35375J. ISSN 0306-0012. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35375J

[5] WEGST, Ulrike G. K., Hao BAI, Eduardo SAIZ a TOMSIA. *Nature Materials*. 2014, 14(1). DOI: 10.1038/NMAT4089. ISSN 1476-1122. Dostupné také z: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4089

[6] HASHEMI, Amir, Nicolas JOUAULT, Gregory A. WILLIAMS, Dan ZHAO, Kevin J. CHENG, Jeffrey W. KYSAR, Zhibin GUAN a Sanat K. KUMAR. Enhanced Glassy State Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites via Supramolecular Interactions. *Nano Letters*. 2015, 15(8), 5465-5471. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01859. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.5b01859

[7] MACKAY, M. E. General Strategies for Nanoparticle Dispersion. *Science*. 2006, 311(5768), 1740-1743. DOI: 10.1126/science.1122225. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1122225

[8] ONDREAS, Frantisek, Petr LEPCIO, Klara ZARYBNICKA, Ondrej CAHA, Josef JANCAR. Polymer Nanocomposites with Preparation Protocol Governed Nanostrucure. 2017, submitted to *Chemistry of Materials.*

[9] HOOPER, Justin B. a Kenneth S. SCHWEIZER. Contact Aggregation, Bridging, and Steric Stabilization in Dense Polymer−Particle Mixtures. *Macromolecules*. 2005, 38(21), 8858-8869. DOI: 10.1021/ma051318k. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma051318k

[10] HOOPER, Justin B. a Kenneth S. SCHWEIZER. Theory of Phase Separation in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2006, 39(15), 5133-5142. DOI: 10.1021/ma060577m. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma060577m

[11] HOOPER, Justin B. a Kenneth S. SCHWEIZER. Real Space Structure and Scattering Patterns of Model Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2007, 40(19), 6998-

7008. DOI: 10.1021/ma071147e. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma071147e

[12] STAUFFER, Dietrich. a Amnon. AHARONY. *Introduction to percolation theory*. Rev., 2nd ed. Bristol, PA: Taylor, 1994. ISBN 07-484-0027-3.

[13] ŠVEC, Martin. *Morfologické a transportní vlastnosti kompozitních struktur*. Praha, 2006. Dizertační práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Rudolf Hrach.

[14] GRZELCZAK, Marek, Jan VERMANT, Eric M. FURST a Luis M. LIZ-MARZÁN. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. *ACS Nano*. 2010, 4(7), 3591-3605. DOI: 10.1021/nn100869j. ISSN 1936-0851. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn100869j

[15] JIA, Baoping a Lian GAO. Morphological Transformation of Fe3O4 Spherical Aggregates from Solid to Hollow and Their Self-Assembly under an External Magnetic Field. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(3), 666-671. DOI: 10.1021/jp0763477. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0763477

[16] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. ISBN 80-719-4863-2.

[17] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.

[18] KIM, So Youn a Charles F. ZUKOSKI. Role of Polymer Segment–Particle Surface Interactions in Controlling Nanoparticle Dispersions in Concentrated Polymer Solutions. *Langmuir*. 2011, 27(17), 10455-10463. DOI: 10.1021/la201704u. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la201704u

[19] ONDREÁŠ, František. Mechanické vlastnosti polymerních nanokompozitů s řízenou strukturou. 2017, *Interní projekt STI.*

[20] ŽÍDEK, J.; KUČERA, J.; JANČÁŘ, J. Model of randomly distributed set of non-intersecting particles with controlled macroscopic homogeneity. *CMC-Computers Materials & Continua*, 2010, roč. 450, č. 1, s. 1-23. ISSN: 1546- 2218.

[21] DRAGO, Russell, Glenn VOGEL a Terence NEEDHAM. A Four-Parameter Equation for Predicting Enthalpies of Adduct Formation. *Journal of the American Chemical Society*. 1971, 93(23), 6014–6026.

[22] FOWKES, Frederick. Quantitative characterization of the acid-base properties of solvents, polymers, and inorganic surface. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1990, 4(8), 669–690.

[23] MAILLARD, Damien, Sanat K. KUMAR, Benjamin FRAGNEAUD, et al. Mechanical Properties of Thin Glassy Polymer Films Filled with Spherical Polymer-Grafted Nanoparticles. *Nano Letters*. 2012, 12(8), 3909-3914. DOI: 10.1021/nl301792g. ISSN 1530-6984. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl301792g

[24] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů: Díl 1. Mikroskopie polymerů a preparačních technik*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3.

[25] BÁLKOVÁ, Radka. *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů: Dynamicko-mechanická analýza*. Brno, 2015. Učební text. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

[26] *TA Instruments: Understanding Rheology of Themroplastic Polymers* [online]. [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: http://www.tainstruments.com/project/understanding-rheology-of-thermoplastic-polymers/

[27] BÁLKOVÁ, Radka. *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů: Diferenční kompenzační kaloriemtrie*. Brno, 2015. Učební text. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

[28] PŘIKRYL, Radek, Šárka HOLCNEROVÁ. *Praktikum z kompozitních materiálů: Stanovení objemového zlomku výztuže*. Brno, 2016. Učební text. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

[29] PŘIKRYL, Radek, Šárka HOLCNEROVÁ. *Praktikum ze struktury a vlastností polymerů: Univerzální zkušební zařízení Zwick Z 010 pro tah*. Brno, 2016. Učební text. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

[30] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.*US Reasearch Nanomaterials, Inc: AZO - Zinc Oxide Nanoparticles Doped with 2wt% Aluminum* [online]. [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: http://www.us-nano.com/inc/sdetail/3798

[31] *Sigma-Aldrich: Silica, fumed* [online]. [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/s5130?lang=en®ion=CZ

[32] *Nissan Chemical Industries- LTD.: Organosilicasol* [online]. [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: http://www.nissanchem.co.jp/eng/products/materials/organosilica_sols.html

[33] JANČÁŘ, Josef. *Struktura a vlastnosti makromolekul: Reptační teorie*. Brno, 2014. Učební text. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.

[34] SVOBODA, Roman. How to determine activation energy of glass transition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 118(3), 1721-1732. DOI: 10.1007/s10973-014-4077-8. ISSN 1388-6150. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-4077-8

[35] *Strukturní vzorce* [online]. Malajsie: 123RF Stock Photos, 2017 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: https://www.123rf.com/