

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ**  
**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE**  
**MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK**  
**Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie**

**VYUŽITÍ NANOKOMPOZITNÍ TECHNOLOGIE PŘI  
VÝROBĚ PVC V SOUDOBE PRAXI**

**Roman Ulč**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**2009**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF**  
**MACROMOLECULAR MATERIALS**  
**Department of Synthetic Polymers, Fibres and Textile Chemistry**

**UTILIZATION OF NANOCOMPOSITES IN THE  
PRESENT-DAY PVC PRODUCTION PRACTICE**

**Roman Ulč**

**BACHELOR THESIS**

**2009**

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav polymerních materiálů  
Akademický rok: 2008/2009

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Roman ULČ**

Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**

Studijní obor: **Chemie a technická chemie**

Název tématu: **Využití nanokompozitní technologie při výrobě PVC  
v soudobé praxi**

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

1. Vypracujte literární přehled o výrobě polyvinylchloridu (PVC) a jeho využití v současné době.
2. Popište nanokompozitní materiály, technologie jejich přípravy a následné možnosti využití.
3. V další části proveďte literární rešerši na téma využití nanokompozitních technologií při výrobě polyvinylchloridu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Luboš Prokůpek, Dr.**  
Ústav polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **20. dubna 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. června 2009**



prof. Ing. Petr Lošák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 4. června 2009

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 22. 6. 2009

Roman Ulč

Většinou bývá poděkování pouhou formalitou. Na tomto místě bych však chtěl upřímně poděkovat MUDr. Pavlovi Studenému a celému personálu Oční kliniky a Kliniky popáleninové medicíny Fakultní nemocnice Královské Vinohrady za péči po těžkém pracovním úraze. Dále bych chtěl poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Lubošovi Prokūpkovi, Dr. za poskytnuté materiály, cenné připomínky a pomoc. Také děkuji své přítelkyni Petře Horákové za pomoc při sestavení této práce.

## **SOUHRN**

Na základě zadání byla provedena literární a patentová rešerše o využití nanokompozitní technologie při výrobě polyvinylchloridu. V první řadě byl krátce popsán výchozí monomer vinylchlorid a následně byly popsány vlastnosti a výroba polyvinylchloridu. Další část práce se zabývá nanokompozitními materiály se zaměřením na nanokompozity typu polymer/jíl. V poslední kapitole je shrnuto několik praktických využití nanokompozitních technologií při výrobě PVC v současné praxi.

**Klíčová slova:** monomer vinylchlorid, polyvinylchlorid, degradační procesy PVC, stabilizátory, nanokompozity, montmorillonit.

## **SUMMARY**

Basing on the task input I made a literar and patent research on the utilization of nanocomposite technology in the polyvinylchloride production. Firstly, I briefly described the initial vinylchloride monomere and subsequently I described the properties and manufacturing of polyvinylchloride. The second part of the work is dedicated to nanocomposite materials in respect to the nanocomposite type of polymere/clay. A few examples of practical utilization of nanocomposite technology in the present-day PVC production are summarized in the last chapter.

**Key words:** Vinylchloride monomere, polyvinylchloride, PVC degradation processes, stabilisators, nanocomposites, montmorillonit.



## OBSAH

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| <b>1</b>  | <b>ÚVOD.....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2</b>  | <b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>   | <b>13</b> |
| 2.1       | VINYLCHLORID.....   | 13        |
| 2.2       | POLYVINYLCHLORID.....   | 14        |
| 2.2.1     | PŘÍPRAVA A VÝROBA PVC.....  | 14        |
| 2.2.1.1   | <i>LABORATORNÍ PŘÍPRAVA PVC.....</i>  | <i>14</i> |
| 2.2.1.2   | <i>PRŮMYŠLOVÁ VÝROBA PVC.....</i>   | <i>15</i> |
| 2.2.1.3   | <i>TECHNIKY RADIKÁLOVÉ POLYMERACE.....</i>  | <i>17</i> |
| 2.2.2     | TEPELNÁ DEGRADACE PVC.....  | 20        |
| 2.2.2.1   | <i>VLIV ATMOSFÉRY NA TEPELNOU DEGRADACI.....</i>                                  | <i>21</i> |
| 2.2.2.2   | <i>TERMOOXIDAČNÍ DEGRADACE PVC.....</i>   | <i>22</i> |
| 2.2.3     | STABILIZÁTORY.....  | 27        |
| 2.3       | NANOKOMPOZITY.....  | 29        |
| 2.3.1     | MONTMORILLONIT (MMT).....   | 30        |
| 2.3.2     | PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ.....   | 33        |
| 2.3.3     | TEPELNÁ ODOLNOST NANOKOMPOZITŮ.....   | 34        |
| 2.3.3.1   | <i>VLIV ORGANICKÝCH MODIFIKÁTORŮ NA TEPELNOU STABILITU<br/>NANOKOMPOZITŮ.....</i> | <i>35</i> |
| 2.3.3.1.1 | <i>Interkalační činidla na bázi aminů.....</i>                                    | <i>35</i> |
| 2.3.3.1.2 | <i>Interkalační činidla na bázi fosfátů.....</i>                                  | <i>38</i> |
| 2.3.3.2   | <i>TEPELNÉ VLASTNOSTI PVC/JÍL NANOKOMPOZITŮ.....</i>                              | <i>40</i> |
| 2.3.4     | DEGRADAČNÍ VLASTNOSTI PVC/MMT.....  | 40        |
| 2.4       | NANOKOMPOZITNÍ TECHNOLOGIE PŘI VÝROBĚ PVC..                                       | 42        |
| <b>3</b>  | <b>ZÁVĚR.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>4</b>  | <b>LITERATURA.....</b>  | <b>48</b> |

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

|                      |  |
|----------------------|--|
| ABS.....             | kopolymer akrylonitril-butadien-styren |
| MMT .....            | montmorillonit                         |
| PMMA.....            | polymethylmethakrylát                  |
| PTTF.....            | polytrimethyltereftalát                |
| PVA.....             | polyvinylalkohol                       |
| PVC.....             | polyvinylchlorid                       |
| T <sub>g</sub> ..... | teplota skelného přechodu              |
| TPP.....             | trifenylfosfát                         |
| VC.....              | vinylchlorid                           |
| XRD.....             | rentgenová difrakční analýza           |

# 1 ÚVOD

Ve 40. letech 19. století bylo zjištěno, že vinylchlorid účinkem UV záření přechází na svou polymerní formu, polyvinylchlorid ve formě amorfního prášku. Jeho využití v praxi se datuje zhruba o 100 let později. Dnes už patří polyvinylchlorid k nejpoužívanějším materiálům.

Příčinou jeho mimořádného rozšíření jsou poměrně levné způsoby výroby vinylchloridu a významné vlastnosti jeho polymeru - snadná zpracovatelnost prakticky všemi základními postupy (válčováním, vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, vakuovým tvarováním atd.), schopnost želatínace s různými změkčovadly a značná chemická odolnost. Přibližně polovina z celosvětově vyráběného množství se používá ve stavebnictví. PVC tak dnes v masovém měřítku nahrazuje tradiční stavební materiály jako dřevo, beton, hlinu nebo textilní materiály.

Tento polymer však nevykazuje dobrou tepelnou odolnost, tudíž na druhou stranu se zhoršují jeho zpracovatelské a užitné vlastnosti. Tepelná degradace PVC je již důkladně prostudována a je známo, že při tepelném namáhání PVC se uvolňuje kyselina chlorovodíková (HCl). Z důvodu zabránění tohoto jevu se do PVC směsí přidávají stabilizátory. Tyto stabilizační systémy jsou obvykle dražší než samotná polymerní matrice, proto výzkum na tomto poli je stále aktivní. S rostoucím trendem nanotechnologií v oblasti polymerních materiálů od počátku 90. let minulého století jsou mnohé výzkumy zaměřeny na nanokompozity typu polymer/jíl. Hlavním důvodem je zlepšení vlastností kompozitu v porovnání s čistým polymerem s důrazem na konkurenceschopnost finálních výrobků. Vzhledem k vrstevnaté struktuře jílu dochází k rozptýlení plniva v polymerní matici na velmi malé rozměry v řádu od  $\mu\text{m}$  do nm, tudíž se zvýší poměr mezi povrchem a objemem a to vede ke zlepšení mechanických, bariérových a termických vlastností výsledného produktu ve srovnání s tradičními kompozity. Tento druh nanokompozitů je i hlavním cílem této bakalářské práce. Nanokompozitní materiály jsou stále aktuálním trendem materiálového výzkumu se snahou docílit rovnoměrné dispergace nanoplniva s co největším povrchem a úzkou distribucí částic v polymerní matici. Cílem použití nanokompozitů je např. výroba konstrukčního plastového materiálu, který bude mít vyšší pevnost, tvrdost, tvarovou stálost, větší tepelnou stabilitu a nižší hořlavost. Taktéž se

předpokládá jejich využití v potravinářském průmyslu, kdy by potraviny zabalené v takto připravených materiálech měly získat vyšší trvanlivost.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

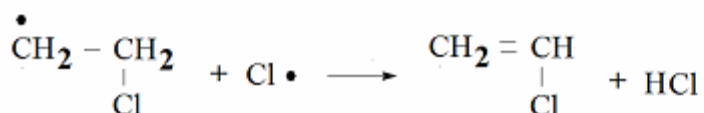
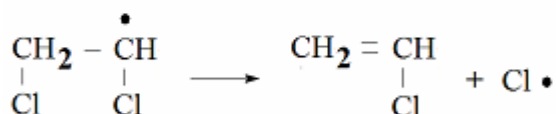
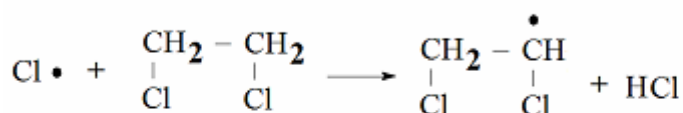
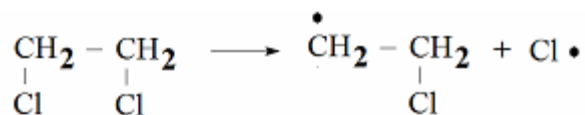
### 2.1 VINYLCHLORID

Vinylchlorid je výchozí látkou pro výrobu polyvinylchloridu<sup>[1, 2]</sup>. Vinylchlorid je za běžných podmínek bezbarvý, hořlavý plyn s bodem varu 14 °C. Je těžší než vzduch a se vzduchem tvoří výbušnou směs v koncentracích 3,8 – 29,4 obj.%. Vinylchlorid je prokázaným karcinogenem kategorie 1, způsobuje angiosarkom jater, proto při výrobě a zpracování jsou stanoveny maximální přípustné koncentrace v ovzduší v pracovním prostředí do 7 ppm.

Vinylchlorid lze vyrobit dvěma způsoby:

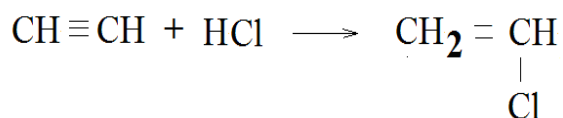
#### 1) Termickým krakováním dichlorethylenu<sup>[3]</sup>

Tyto reakce jsou vratné, endotermní, probíhají při teplotách nad 500 °C, kvůli dosažení optimální reakční rychlosti. Reakce probíhá podle níže uvedeného mechanismu:



## 2) Adicí chlorovodíku na acetylen

Tato výroba probíhá v plynné fázi v sérii tří trubkových reaktorů naplněných směsí chloridu rtuťnatého ( $\text{HgCl}_2$ ) a aktivního uhlí v poměru 1:9. Reakční podmínky jsou: tlak 0,2 MPa a teplota 70 °C. Zcela čistý a suchý acetylen se mísí s kyselinou chlorovodíkovou ( $\text{HCl}$ ). Tato směs se vede do série reaktorů zapojených za sebou. Ve vrstvě katalyzátoru se udržuje teplota 100 – 200 °C. Výsledná konverze je až 99%.  $\text{HgCl}_2$  při této teplotě částečně sublimuje, proto se po určité době mění pořadí reaktorů v sérii. Po určitém čase se musí katalyzátor kvůli poklesu aktivity vyměnit. Reakční zplodiny se propírají vodou, kvůli odstranění zbytků  $\text{HCl}$  a  $\text{HgCl}_2$ , poté se stlačí na tlak 0,7 MPa a zchladí. Příprava probíhá podle rovnice:



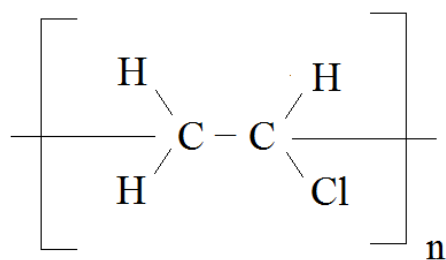
## 2.2 POLYVINYLCHLORID

### 2.2.1 PŘÍPRAVA A VÝROBA PVC

Příprava PVC v laboratorním a průmyslovém měřítku se liší, neboť laboratorní příprava je možná aniontovou polymerací vinylchloridu, ale výroba v průmyslovém měřítku je možná pouze radikálovou polymerací<sup>[1]</sup>. Stručné popisy výroby jsou jednoduchými schémata popsány v následujících dvou kapitolách.

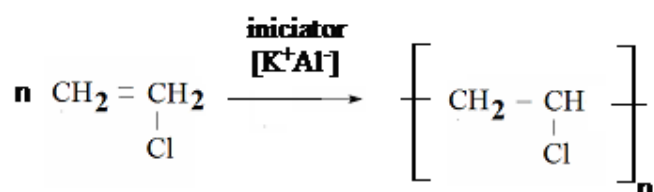
#### 2.2.1.1 LABORATORNÍ PŘÍPRAVA PVC

Polyvinylchlorid je termoplast bez barvy a zápachu s molekulovou hmotností 30 000 – 150 000 s touto strukturou<sup>[2]</sup>:



kde  $n$  je polymerační stupeň (obvykle  $500 < n < 1500$ ).

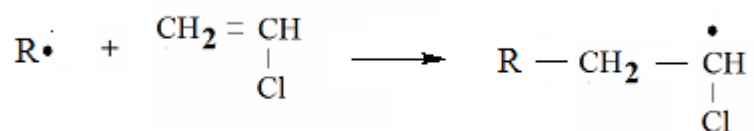
Pro laboratorní účely lze připravit polyvinylchlorid aniontovou polymerací vinylchloridu:



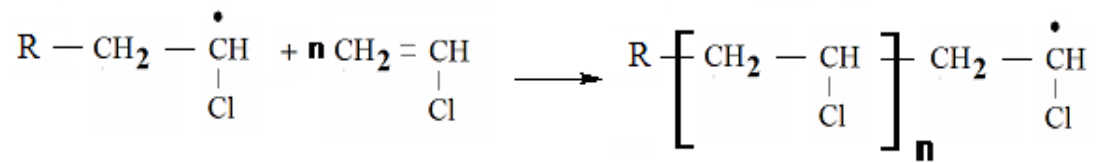
### 2.2.1.2 PRŮMYSLOVÁ VÝROBA PVC

Průmyslová výroba PVC probíhá pouze polymerací radikálovou podle uvedeného schématu<sup>[3]</sup>:

1/ Iniacce:

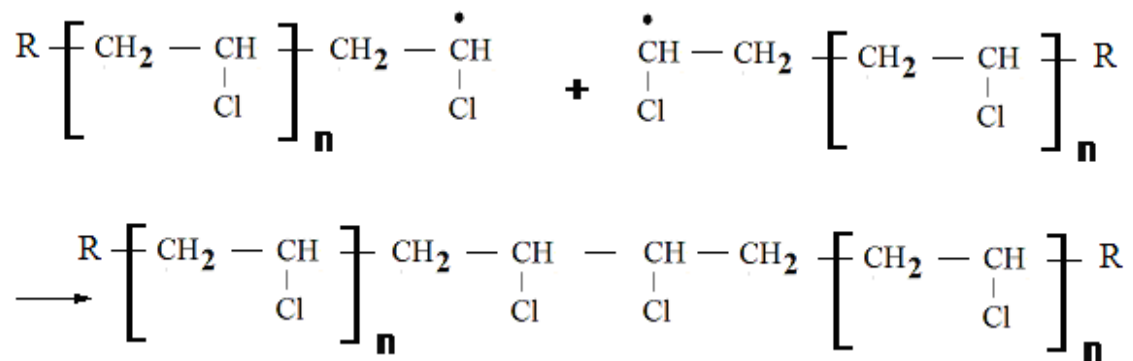


2/ Propagace:

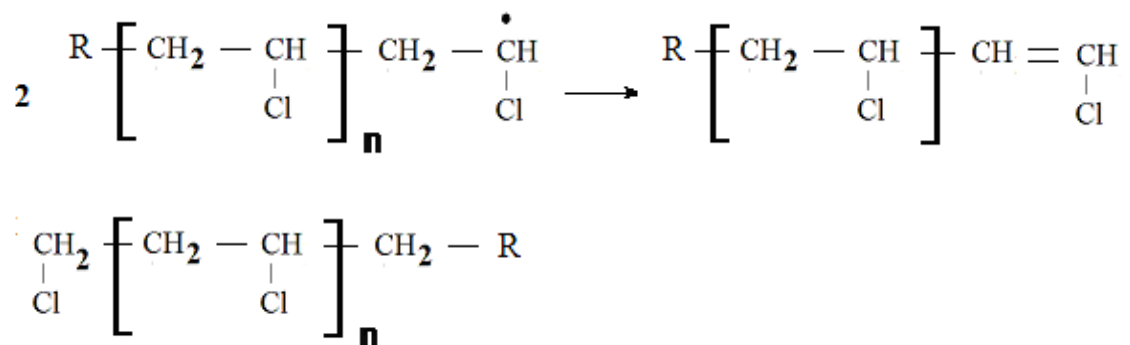


3/ Terminace:

a) Rekombinací:



b) Disproporcionací:



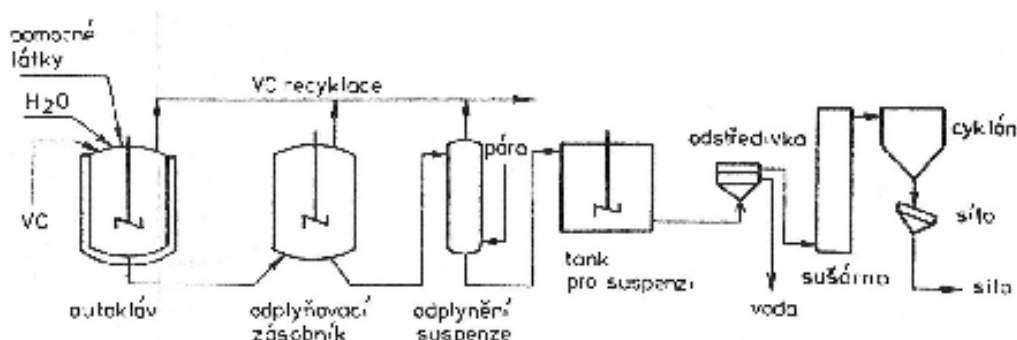


### 2.2.1.3 TECHNIKY RADIKÁLOVÉ POLYMERACE

Převážná část radikálových polymerací se provádí suspenzní technikou (80%)<sup>[1, 2, 4]</sup>. Dalšími technikami jsou emulzní a bloková polymerace, které jsou zastoupeny přibližně po 10%. Rozdíly v typu polymerace se projeví v různé morfologické struktuře produktu<sup>[5]</sup>.

#### A/ Suspenzní polymerace

Suspenzní PVC se vždy vyrábí vsádkovým způsobem. Při tomto druhu polymerace je monomer rozptýlen ve vodném prostředí v podobě kapiček. Velikost těchto kapiček závisí na intenzitě míchání a viskozitě prostředí. Iniciátor (organický peroxid) je rozpustný v monomeru, přesněji v kapičkách vinylchloridu, které jsou proti zpětnému slučování na svém povrchu opatřeny ochranným koloidem částečně rozpustným ve vodě. Mezi nejčastěji používané koloidy patří např. želatina a polyvinylalkohol (PVA). Koloidy zároveň zvyšují viskozitu prostředí. Voda se vlastní reakce nezúčastňuje, ale zajišťuje dokonalý odvod reakčního tepla. Výroba PVC suspenzní polymerací je znázorněna na obr. 1. Zrna suspenzního polyvinylchloridu mají velikost až 150 mikrometrů a jsou pórovitá. PVC připravený suspenzní polymerací je poměrně čistý, snáze zpracovatelnější a má lepší elektroizolační vlastnosti než PVC získaný emulzní polymerací. Drtivá většina suspenzních polymerů je použita při tavení, kdy je polymer roztaven a pak formován, např. vytlačováním nebo vstřikováním na trubky, dešťové okapy nebo obaly kabelů, ale také se používá na výrobu fólií, které jsou nažloutlé, ale přesto průhledné.



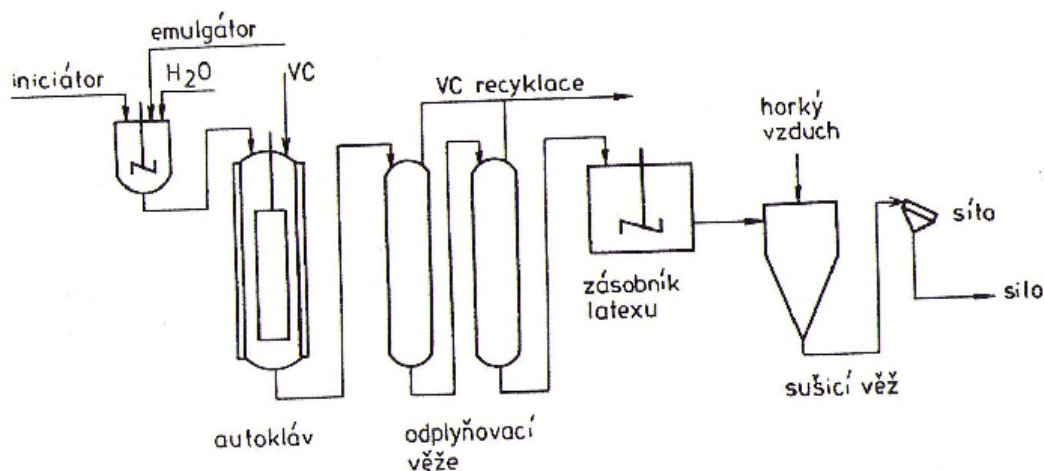
Obr. 1: Výroba PVC suspenzní polymerací<sup>[1]</sup>

## B/ Emulzní polymerace

Tímto typem polymerace získáme PVC s nízkou viskozitou. Takto vyrobené typy PVC lze použít na nátěrové hmoty s velmi malou absorpcí vody, výbornými senzorickými vlastnostmi, číroostí a tuhostí. Těchto vlastností nelze docílit suspenzní výrobou. Tato polymerace je vhodná pro velkoobjemovou výrobu. Schéma výroby PVC emulzní polymerací je na obr. 2.

Emulzní polymerace se týká ve vodě nerozpustných monomerů. Iniciátor je nerozpustný v monomeru, ale je rozpustný v disperzním prostředí, tzn. ve vodě. Polymerační emulzní systém je složitý a obsahuje tyto složky:

- disperzní prostředí (voda)
- monomer
- iniciátor
- emulgátor
- pomocné látky



Obr. 2: Výroba PVC emulzní polymerací<sup>[1]</sup>

Emulzní polymeraci lze provádět třemi způsoby<sup>[1,6]</sup>:

### 1) Vsádková emulzní polymerace

V tomto případě je vinylchlorid dispergován pomocí emulgačních činidel (arylsulfonátu sodného nebo alkylsírany). Polymerace probíhá za přítomnosti ve vodě rozpustného iniciačního činidla (např. persíranu alkalického kovu) na rozhraní

vinylchlorid - voda. Tímto způsobem je vyroben latex o velikosti částic přibližně 0,2  $\mu\text{m}$ . Pokud je takto vyrobený latex sušen při teplotě skelného přechodu ( $T_g$ ), vytváří volně tekoucí prášek s vynikajícími vlastnostmi pro obecné použití. Pokud je však sušen při nižší teplotě než je  $T_g$  tohoto latexu, vznikne vysoce viskózní plastisol, který je vhodný pro nanášení rozprašováním na podvozky aut a průmyslové nátěry.

## 2) Kontinuální emulzní polymerace

Při tomto způsobu jsou vinylchlorid, emulgační a iniciační činidlo dávkovány přímo do reaktoru a latex PVC je kontinuálně odebírán. Takový způsob vyžaduje větší množství emulgačních činidel než je tomu při vsádkovém způsobu. Tímto způsobem se získají latexy se širokou distribucí velikosti částic a tím také plastisoly o nízké viskozitě, vhodné pro široký okruh aplikací (výroba koženek, měkkých profilů nebo nátěrových hmot).

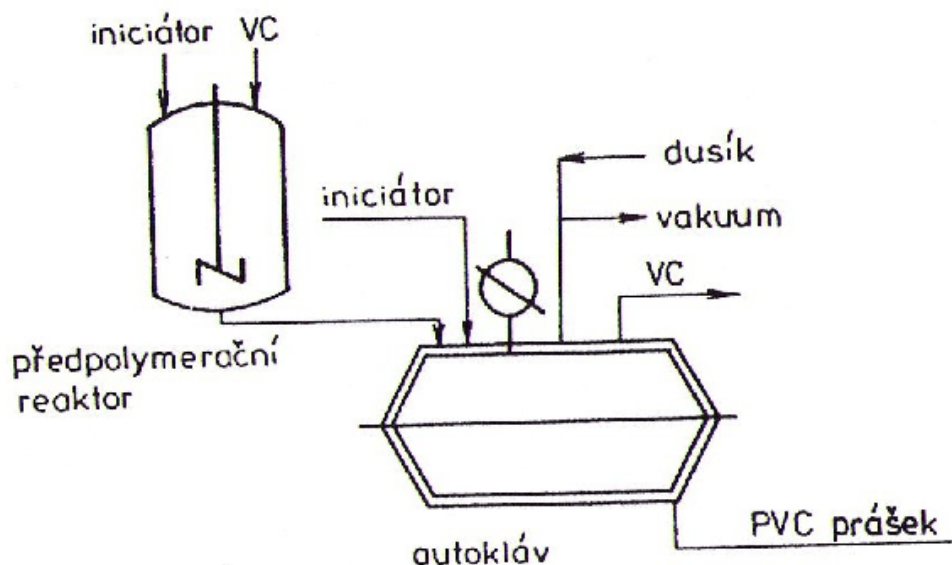
## 3) Mikrosuspenzní polymerace

Při tomto speciálním způsobu polymerace se jako iniciační činidlo používá lauroylperoxid, který zároveň napomáhá ke stabilizaci kapek vinylchloridu (o velikosti 0,1 – 2  $\mu\text{m}$ ), a tak je možné použít nižší hladiny emulgačních činidel, které určují dosažitelnou koncentraci latexu. [4] Je proto výhodné pro výrobky, které jsou v kontaktu s potravinami. Použitý iniciátor je rozpustný ve vinylchloridu, který ve vodě pomocí emulgátoru vytváří mikrosuspenzi. Polymerace tedy probíhá mezi dispergovanými částicemi vinylchloridu. Získají se latexy s širokou distribucí velikostí částic, ze kterých se dále získají plastisoly o velmi nízké viskozitě. Mikrosuspenzní typ PVC se používá pro stejné aplikace jako emulzní polyvinylchlorid.

## C/ Bloková polymerace

Při této polymeraci (obr. 3) je v reakční soustavě pouze monomer a iniciátor, ve kterých je polyvinylchlorid nerozpustný. Je to heterogenní systém, kdy vzniká „kaše“ polymeru s monomerem. Odvod reakčního tepla je v případě heterogenní blokové polymerace snazší než u homogenního typu a reakční teplo se zde tedy využívá k oddělení zbylého monomeru ze směsi odpařením. Iniciátor (nejčastěji dibenzoylperoxid) v případě blokové polymerace musí být vždy rozpustný

v monomeru. Polymer se vylučuje zpravidla ve formě vloček a přes kašovitou konzistenci se nakonec přemění v drobnou hmotu. Blokovou polymerací se získá nejčistší PVC o vysoké sypané hustotě ( $1400 \text{ kg/m}^3$ ), velikost jeho zrn je 60 - 150 mikrometrů a jsou vysoce porézní. Tento typ PVC se používá se na výrobu desek a fólií.



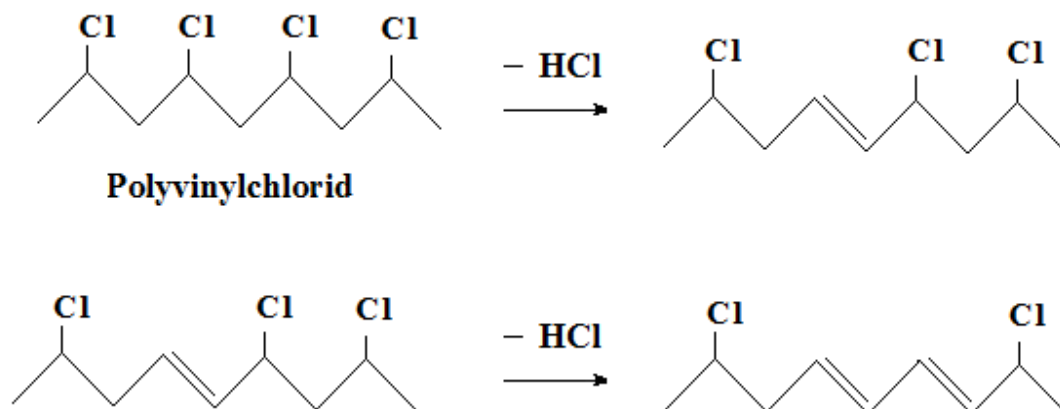
Obr. 3: Kontinuální blokovaná polymerace VC do neúplné konverze<sup>[1]</sup>

## 2.2.2 TEPELNÁ DEGRADACE PVC

Při vyšší teplotě dochází ke štěpení dlouhých řetězců polyvinylchloridu<sup>[7, 8]</sup>. Vzniklé krátké řetězce mohou mezi sebou reagovat a tím se mění vlastnosti polymeru. Platí zde, že vedle tepla působí i jiné faktory, které ovlivňují degradační proces jako např. kyslík, světlo (především UV záření) a mechanické tlaky.

Stabilizovaný PVC vykazuje známky degradace až po delším zahřívání při teplotách cca  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Obvykle se předpokládá, že degradace PVC začíná v místě labilního atomu chloru. Počáteční rychlost této reakce je úměrná obsahu terciálních nebo allylových atomů chloru v řetězci PVC. Ztráta atomu chloru je téměř okamžitá, vzniklý atom chloru dále způsobuje odštěpení vodíku z řetězce PVC. Tomuto jevu se říká dehydrochlorace, kdy vzniká chlorovodík. Následně dochází, díky posuvu

elektronů v polymeru, ke vzniku dvojné vazby. Další chlor v PVC řetězci se tak stane velmi aktivní a snadno odstranitelný. To vede ke tvoření sérií konjugovaných polyenových sekvencí, které jsou příčinou vzniku barevných skvrn na povrchu PVC během tepelné degradace. Popsaný děj probíhá dle následujícího schématu:



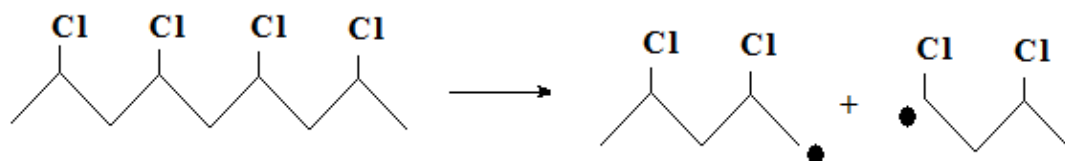
Dalším známým jevem při degradaci PVC je rozštěpení řetězců a následně jejich zesíťování. Tento krok nastává za přítomnosti kyslíku a nebo při nadměrné tepelné degradaci, která pak vede k velkým změnám ve struktuře. Degradací rychlost je silně ovlivněna koncentrací strukturálních defektů, vzniku HCl nebo přítomností Lewisových kyselin.

#### 2.2.2.1 VLIV ATMOSFÉRY NA TEPELNOU DEGRADACI

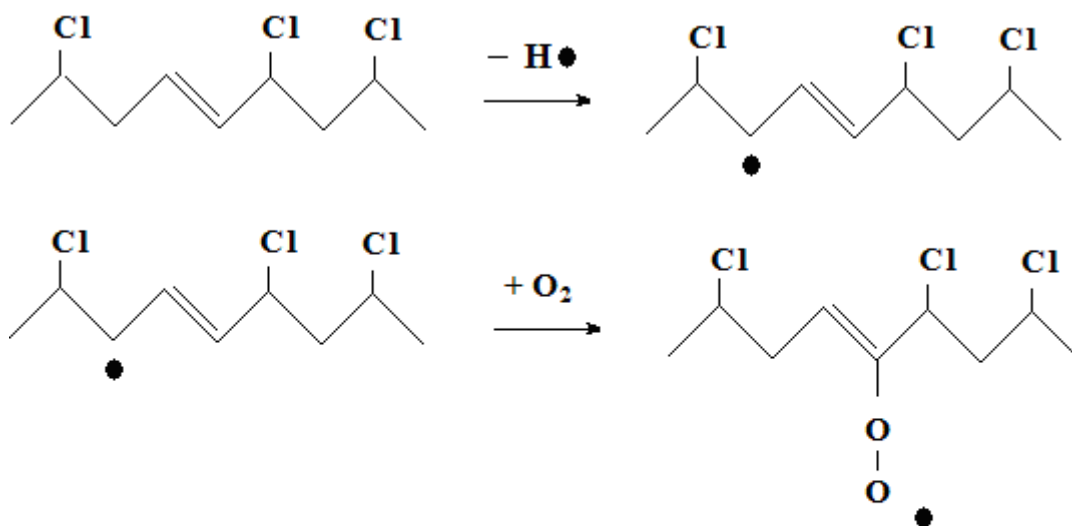
Při degradaci v inertní atmosféře se předpokládá, že uvolňování HCl není autokatalytické, tzn. že odštěpování HCl je zpočátku téměř lineární s časem a dále se postupně zpomaluje. Pokud však degradace probíhá za přítomnosti kyslíku, nastává vedle dehydrochlorace, také oxidace, tzn. že uvolňování HCl je autokatalytické a tedy je mnohem rychlejší než odštěpování HCl v inertní atmosféře.

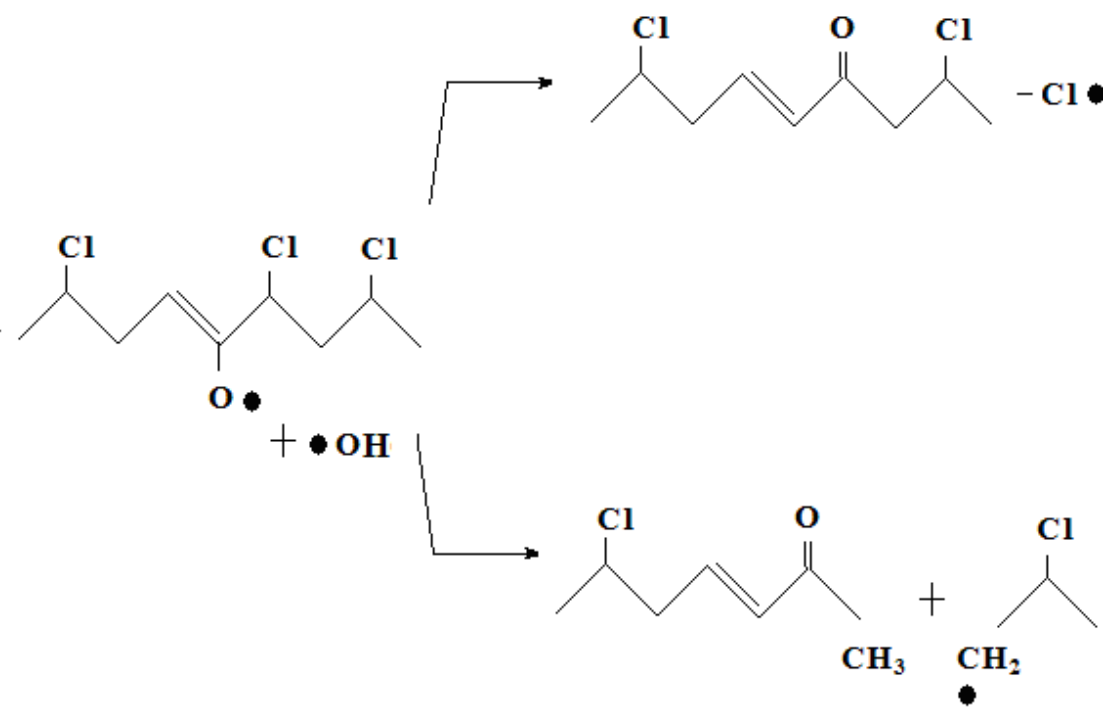
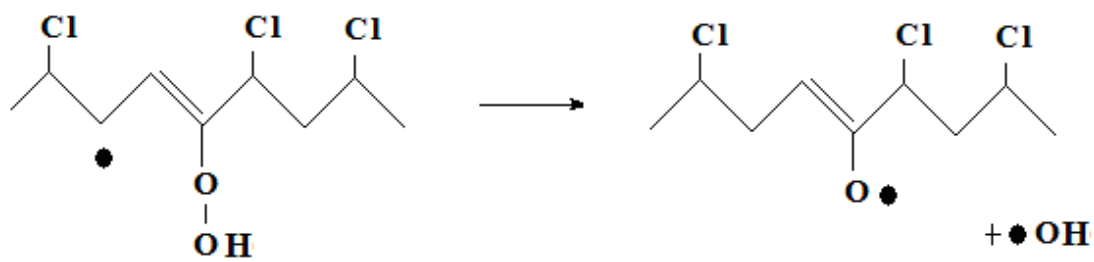
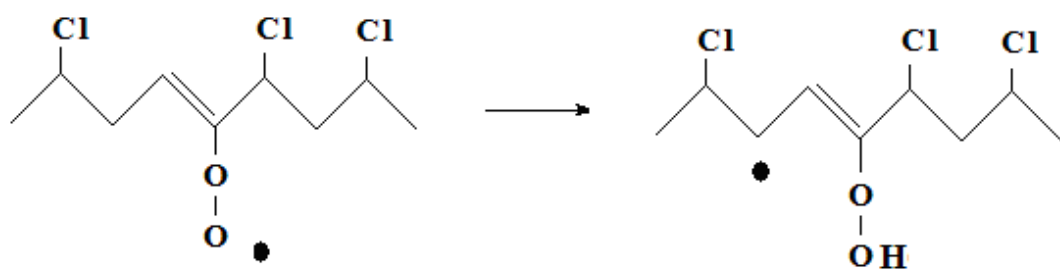
### 2.2.2.2 TERMOOXIDAČNÍ DEGRADACE PVC

Termooxidační destrukce polymerů, je proces který je iniciován teplem za přítomnosti kyslíku, zpravidla probíhá radikálovou řetězovou reakcí. V důsledku tepelného a smykového namáhání<sup>[9]</sup> PVC vzniknou volné makroradikály dle daného schématu:

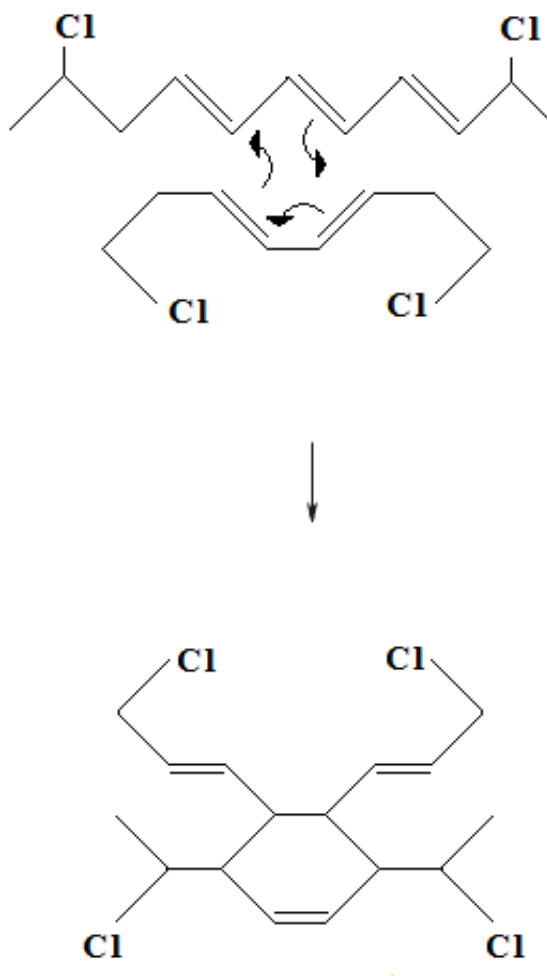


Při termooxidační reakci uvolnění HCl zapříčiňuje kyslík, avšak nevznikají tak dlouhé polyenové sekvence a tudíž vznik barevných skvrn je mírnější. Degradací za přítomnosti kyslíku vznikají vedle HCl a vody i další produkty, např. ketony, kyseliny, alkoholy, hydroperoxydy a nenasycené vazby, které jsou zvláště náchylné k oxidaci. Mechanismus této degradace obsahuje celou řadu reakcí, příklady postupných reakcí jsou uvedeny v následujícím schématu:





Dalším krokem degradačního procesu PVC je Diels-Alderova kondenzační reakce (schématicky znázorněno na následujícím obrázku). K této reakci dochází při vyšších teplotách a tlacích. Patří do vyšší úrovně dehydrochlorační reakce, kdy rostoucí koncentrace polyenových sekvencí není lineární se vznikajícím obsahem HCl, protože dochází ke vzniku aromatických uhlovodíků (např. benzenu nebo naftalenu).



Chemici se shodují, že tepelná degradace PVC zahrnuje dva hlavní stupně. Zpočátku probíhá, jak již bylo uvedeno, dehydrochlorace. Během této fáze, se vedle HCl a polyenových sekvencí vytváří také pomocí Diels-Alderovy reakce a následné dealkylace polyenových sekvencí benzen, naftalen a fenantren. Uvolněním chloru z taveniny dochází k přeformování polyenových sekvencí pomocí cyklizačních a síťovacích reakcí, za vzniku alkyl aromatických uhlovodíků a uhlíkatých zbytků.

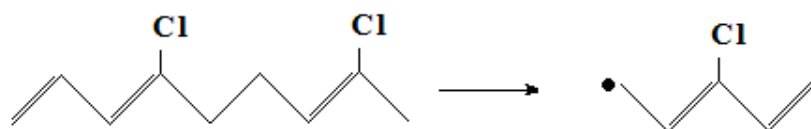


Vytváření polyaromatických látek a zuhelnatělého zbytku zahrnuje celou řadu přechodných látek a izomerů, proto není možné detailně popsat kinetiku tepelné degradace PVC. Látky vznikající v různých fázích destrukce lze rozdělit do čtyř hlavních skupin:

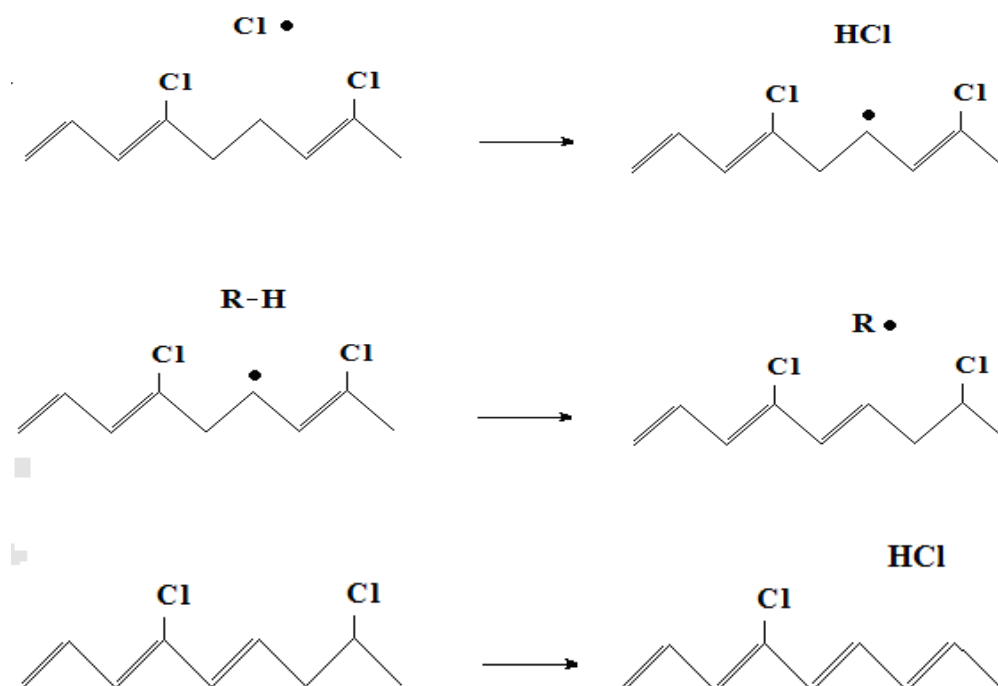
- 1) Skutečné látky - např.  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $C_6H_6$  a  $Cl_2$
- 2) Lineární pseudolátky – např. PVC, polyenové sekvence
- 3) Aromatické pseudolátky a zuhelnatělý zbytek – polyaromatické cykly
- 4) Chlorované aromatické látky a zuhelnatělý zbytek

Schéma tepelné degradace lze popsat takto:

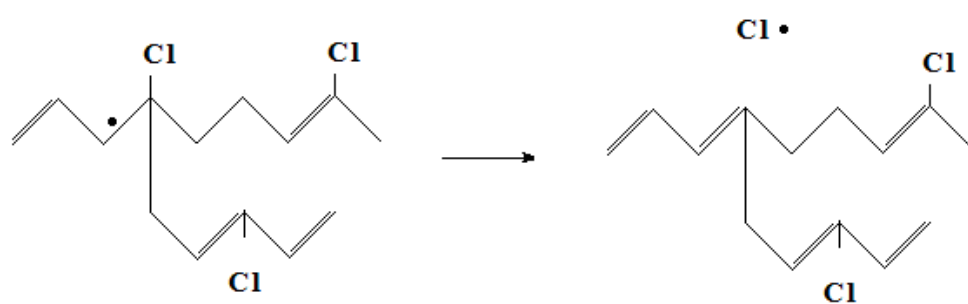
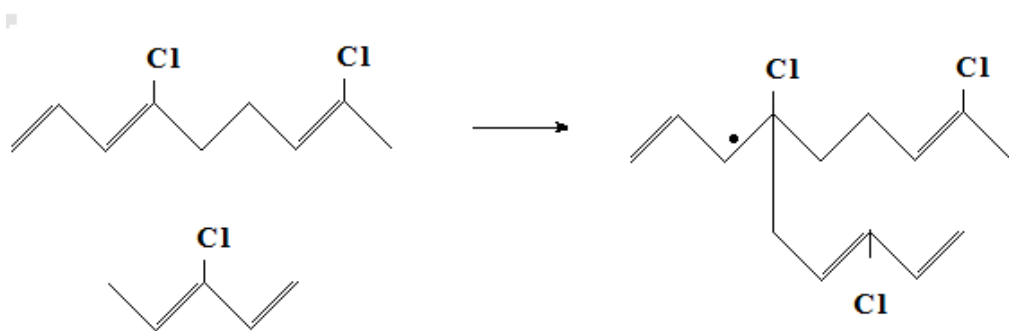
### 1. Iniclace



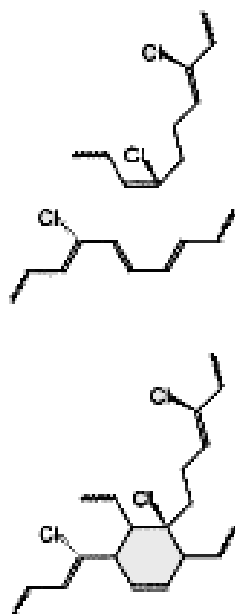
### 2. Dehydrochlorace



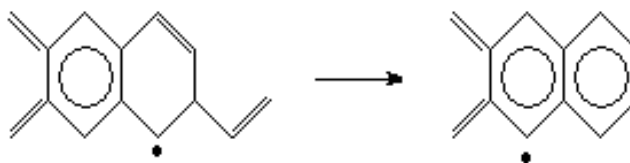
### 3. Kondenzace



### 4. Vytváření cyklů



## 5. Fragmentace



Abychom předešli těmto složitým degradačním procedurám používáme různé druhy stabilizátorů, které na sebe vážou HCl a tak zabraňují degradaci PVC.

### 2.2.3 STABILIZÁTORY

Stabilizátory (organické modifikátory) se používají pro eliminaci destrukčních změn PVC působením světla a tepla<sup>[8]</sup>. Na použití stabilizátorů má vliv cena, dostupnost a požadované vlastnosti. Stabilizátory PVC můžeme definovat jako činidla, které jsou schopné oddálit nebo zpomalit průběh degradačních procesů.

Stabilizátory se rozdělují do dvou základních skupin:

#### 1) Kovové stabilizátory (primární)

Používají se především olovnaté sloučeniny, soli organických kyselin a dvojmocných kovů Ba, Cd, Zn, Ca, organocínčitě a antimonitě sloučeniny.

#### 2) Organické stabilizátory (sekundární)

Nejpoužívanější jsou dusíkaté sloučeniny – difenylthiomocovina, estery kyseliny  $\beta$ -aminokrotonové a deriváty močoviny, které se používají výhradně v kombinaci s primárními stabilizátory, dále pak epoxidické sloučeniny, fenolové antioxidanty a polyoly.

Vedle těchto stabilizátorů se používají i pomocné stabilizátory tzv. ko-stabilizátory, např. organické fosfity (trialkylfenylfosfit), epoxidované butylestery sojových mastných kyselin nebo epoxidovaný sojový olej.

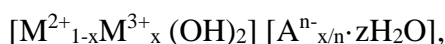
S cílem omezit, případně eliminovat, používání stabilizátorů s obsahem těžkých kovů jsou hledány nové stabilizační systémy na bázi ekologicky přijatelných sloučenin, např. hydrotalcit, Ca/Zn nebo Sn stabilizátory. Legislativní změny v posledních letech vedly k celkovému nahrazení kadmennatých stabilizátorů v západní Evropě a mnoho dalších zeměpisných oblastí tento krok následovalo.

Požadavky na stabilizátory jsou následující:

- nesmí mít negativní dopad na fyzikální vlastnosti PVC směsí,
- vodou se nesmí vyluhovat a musí být stále při extrakci olejem a tuky,
- nesmí vykvétat a vypocovat se,
- nesmí být jedovaté a nesmí zapáchat při použití PVC v potravinářském průmyslu.

Sloučeniny typu hydrotalcitu:

Sloučeniny hydrotalcitu patří do skupiny aniontových jíílů, tzn. dvojrstevnatých hydroxidů. Jejich chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem:



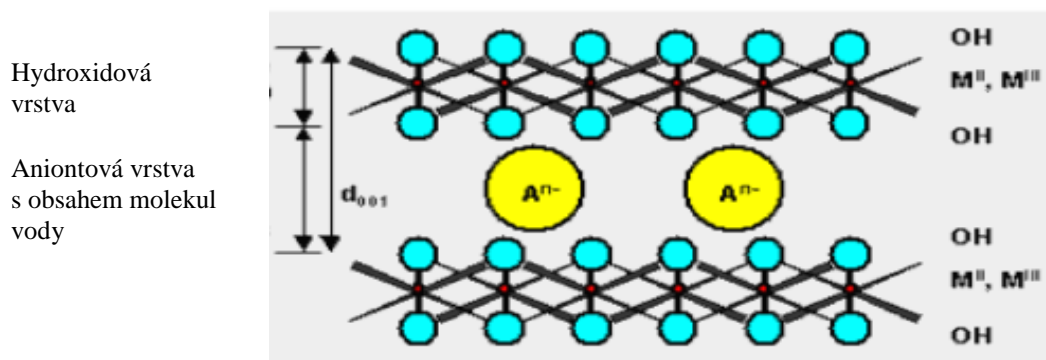
kde  $M^{2+}$  značí dvojmocný kovový kationt (*např.*  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ),

$M^{3+}$  značí trojmocný kovový kationt (*např.*  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ),

$A^{n-}$  je mezivrstevný n-mocný aniont.

Hydrotalcity mají vrstevnatou krystalickou strukturu, v níž se střídají kladně nabitě hydroxidové vrstvy  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$  s vrstvami, které jsou složeny z aniontů a molekul krystalové vody o složení  $[A^{n-}_{x/n} \cdot zH_2O]$ , kde hodnota x udává míru zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidových vrstvách. Anionty vázané v prostoru mezi hydroxidovými vrstvami mohou být za určitých podmínek interkalovány za jiné (*např.*  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  a mnoho dalších).

Teoretickou strukturu hydrotalcitu lze zobrazit takto (obr.4):



Obr. 4: Teoretická struktura hydrotalcitu

Při teplotě 300 až 500 °C dochází u sloučenin typu hydrotalcitu ke kalcinaci za vzniku směsných oxidů kovů  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$ . Při kontaktu takto připravených směsných oxidů s roztoky dochází k jejich rehydrataci, přičemž se obnovuje původní vrstevnatá struktura a do prostoru mezi hydroxidové vrstvy se zabudují anionty přítomné v roztoku. Tuto unikátní vlastnost sloučenin typu hydrotalcitu lze využít, např. k přípravě sloučenin interkalovaných různými anionty nebo k odstraňování aniontů z roztoků. Často používaný skupinový název “sloučeniny typu hydrotalcitu” je odvozen od přírodního minerálu hydrotalcitu ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), který se těží v malém množství ve slunné oblasti Norska nebo v Rusku.

## 2.3 NANOKOMPOZITY

Nanokompozity jsou nové materiály, které vznikají kombinací dvou nebo více materiálů, popřípadě několika fází jednoho materiálu, které se navzájem doplňují a společně zlepšují fyzikální vlastnosti výsledného produktu<sup>[10, 11]</sup>.

Oproti běžným kompozitním materiálům se nanokompozity charakterizují tím, že používají materiály, jejichž alespoň jeden rozměr je v řádu nanometrů. A proto vykazují více interakcí mezi plnivem a polymerní maticí, což může způsobit pozoruhodné zlepšení vlastností mechanických, bariérových a termických.

Přidávkem nízkého obsahu nanoplňiva (1-5 hm. %) do polymerní matrice můžeme dosáhnout ve srovnání s klasickým plnivem následujících vlastností výsledného produktu<sup>[11, 13]</sup>:

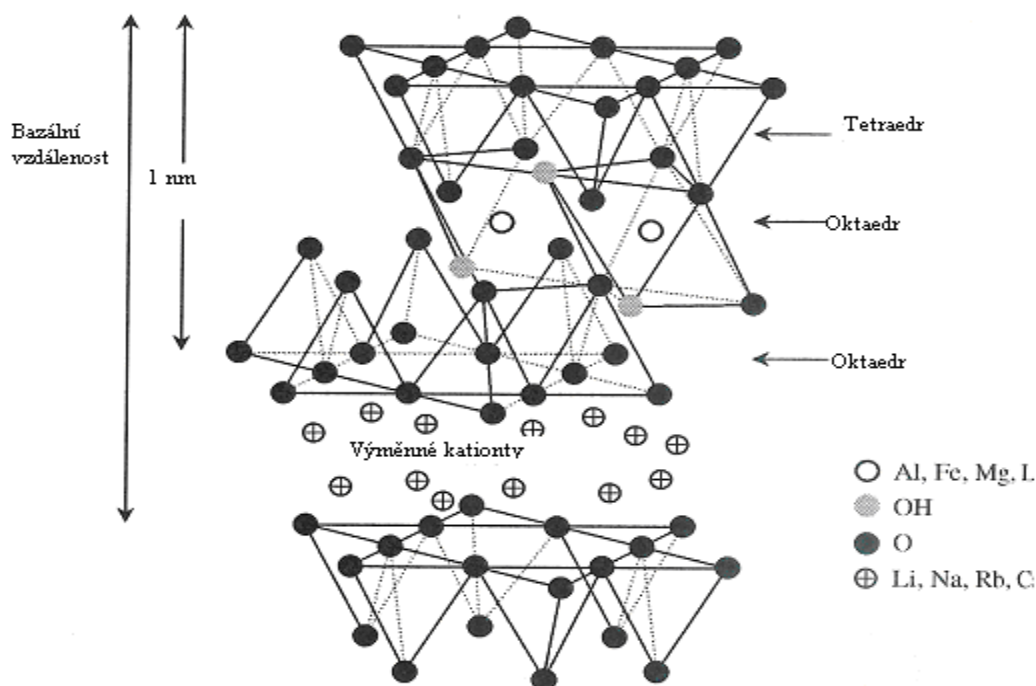
- nižší hustotu,
- nižší propustnost pro plyny např. O<sub>2</sub>, vodní páru, He, CO<sub>2</sub>,
- vyšší pevnost,
- vyšší tuhost,
- vyšší teplotní stabilitu,
- vyšší povětrnostní odolnost,
- zlepšení odolnosti proti žáru (ohnivzdornost),
- vzrůst rychlosti biologického rozkladu polymerů.

Jak již bylo v úvodu popsáno s rostoucím trendem nanotechnologií v oblasti polymerních materiálů od počátku 90. let minulého století jsou mnohé výzkumy zaměřeny také na nanokompozity typu polymer/jíl.

V přípravě nanokompozitů typu polymer/jíl<sup>[14, 15]</sup> hraje důležitou roli rozptýlení jílu v polymerní matrici. Jestliže mají dispergované částice rozměry nanometrů, případně tvar tenkých destiček, pronikavě vzroste styčný povrch a tedy i povrchová energie na styčném rozhraní. Omezená pohyblivost polymerních molekul vložených mezi vrstvy jílu pak znamená vyšší tepelnou odolnost a lepší mechanické vlastnosti. Pro tyto účely se mohou použít jílové minerály různých typů jako je slída, fluorovaná slída, hektorit, fluorovaný hektorit, popř. saponit. Mezi nejzajímavější patří montmorillonit, který je právě hlavní součástí této práce.

### 2.3.1 MONTMORILLONIT (MMT)

Montmorillonit<sup>[15, 16]</sup> (obr. 5) je jedním z nejpoužívanějších jílových nanoplňiv. Jeho název je odvozen od jména města Montmorillonite ve Francii, kde byl nalezen. V přírodě se vyskytuje v bentonitu. Bentonit je přírodní jíl, který má vysoký obsah montmorillonitu. Jíl je definován jako směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení nebo vypálení. Součástí jílu jsou především fylosilikáty, tj. silikáty s vrstevnatou strukturou.



Obr.5 : Teoretická struktura montmorillonitu

Montmorillonit patří do skupiny planárních fylosilikátů, které lze definovat jako fylosilikáty obsahující spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů, které jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Sítě tetraedrů jsou spojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být mezi sebou spojeny vodíkovými vazbami, skupinami kationtů s koordinační sférou nebo jednotlivými kationty. Prostor mezi dvěma vrstvami se nazývá mezivrství.

Montmorillonit je jednoduše řečeno složitý hlinitokřemičitan ze skupiny smektitů. Smektit je skupina jílových minerálů, které se vyskytují v podobě velmi malých krystalků s často porušenou strukturou. Smektit je charakteristický tím, že v mezivrství obsahuje kationty s hydratovanými obaly (molekulární vodu). Jeho struktura je složena z vrstev 2:1, mezi nimiž jsou vyměnitelné hydratované kationty. Jde o spojení jedné oktaedrické sítě  $Al_2(OH)_6$  a dvou tetraedrických sítí  $SiO_2$ . Toto spojení se periodicky opakuje. Mezi opakujícími se trojvrstvami je mezivrstevní prostor vyplněný v normálním stavu vodou a hydratovanými ionty prvků první a druhé skupiny periodické soustavy prvků. Tloušťka jednotlivých vrstev je 1 nm a délka od 100 nm do několika mikrometrů.

Důležitou vlastností montmorillonitu je schopnost vázat nebo uvolňovat vodu a vyměňovat kationty z mezivrstev ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) za kationty těžkých kovů, resp. za kladně nabitě ionty organických látek. Tuto iontovou výměnu umožňuje přebytek záporného náboje v mezivrstev. Kladné ionty jsou snadno hydratované, obrovské množství vody nebo polární molekuly mohou vstoupit a roztahovat mezivrstevní prostor do kompletního odlupování na jednotlivé vrstvy. Tomuto ději se říká interkalace<sup>[16, 17]</sup>.

Interkalací získáme zvýšení měrného povrchu a porézní struktury montmorillonitu. Do mezivrstevního prostoru se nejčastěji interkalují kationty kvartérních amoniových nebo kvartérních fosfóniových solí, dále se také používají, např. alkyl imidazoliové a stiboniové soli. Většina polymerů je nepolární a proto organická modifikace montmorillonitu je důležitým a ve většině případů nezbytným krokem k přípravě nanokompozitů typu polymer/jíl.

Modifikaci montmorillonitu lze provést následujícími způsoby:

a/ Ion-výměnnou interkalací

Zde je nevýhodou vytvoření solí na povrchu produktu, po ukončení se proto produkt musí promývat. Důležitým parametrem pro charakterizování interkalačních vlastností jílu je ion-výměnná kapacita, jejíž hodnota se udává v miliequivalentech na 100 g jílu. U MMT tato hodnota leží v rozsahu od 80 do 150 meq/g.

b/ Ion-dipólová interkalace

Tento mechanismus je založen na interakci dipólů příslušných organických sloučenin a kationtů v mezivrstev. Tuto metodu lze provádět v roztoku nebo dokonce v tavenině příslušného interkalačního činidla, které v tomto případě zůstává na povrchu destiček a zprostředkovává vazbu modifikátoru k povrchu silikátu. Odpadá tím tedy nutnost vymývání výsledného produktu. Struktura takového interkalantu pak závisí na koncentraci interkalačního činidla, na interakci host-hostitel a host-host. V závislosti na složkách (vrstevnatý silikát, organické kationty, polymerní matrice) a podmínkách přípravy vznikají tři typy kompozitů obsahující nanoplnivo:

1) Tradiční mikrokompozit

Částice montmorillonitu jsou rozptýleny v polymerní matici s agregáty o velikosti  $\mu\text{m}$ , které působí jako mikročásticové plnivo.



## 2) Interkalované nanokompozity

Zde jsou natažené polymerní řetězce interkalovány mezi vrstvy jílu. Získá se pravidelně uspořádaná struktura střídajících se polymerních a anorganických vrstev.

## 3) Exfoliované nanokompozity

U tohoto typu jsou jednotlivé vrstvy jílu zcela odděleny a volně rozptýleny v matrici polymeru.

### 2.3.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ

Nanokompozitní materiály mohou být připravovány v podstatě čtyřmi nepoužívanějšími způsoby<sup>[14]</sup>:

#### 1. Exfoliace – adsorpce

Tato metoda je založena na použití rozpouštědla, ve kterém je rozpustný polymer a zároveň použité nanoplivo dispergováno na jednotlivé vrstvy (exfoliováno). Příkladem může být emulzní polymerace, kdy je nejprve montmorillonit exfoliován ve vodě a poté probíhá polymerace. Po koagulaci a vysušení latexu jsou získány exfoliované a v horším případě interkalované struktury.

#### 2. „In situ“ interkalační polymerace

Při tomto způsobu polymerace je neupravené nebo organicky upravené nanoplivo nejprve nabobtnáno kapalným monomerem a poté během polymerace vzniká polymer mezi jednotlivými destičkami. Polymerace může být iniciována teplem, zářením, difusí iniciátoru, fixací iniciátoru nebo katalyzátoru do mezivrstvy během iontové výměny. Tento způsob přípravy polymerních nanokompozitů se používá, např. pro PVC nebo reaktoplasty (epoxidové pryskyřice) a také pro přípravu nanokompozitu typu PVC/MMT.

Přípravu nanokompozitu typu PVC/MMT lze provést následujícím způsobem: Nejprve uskutečníme preparaci směsi PVC/MMT suspenzní polymerací vinylchloridu v přítomnosti MMT. Pro polymeraci je použita nerezová nádoba opatřená míchadlem. Reakce probíhá zhruba při teplotě 55 °C a tlaku 3 MPa. Reakční směs obsahuje

disperzní fázi (kapalný vinylchlorid monomer) a homogenní fázi (demineralizovaná voda), dále použijeme jako suspenzní prostředky (polyvinylacetát - PVAC, hydroxypropylcelulóza), iniciátory (např. azobisisobutyronitril - AIBN nebo 2-ethylhexylperoxidkarbonát). Následně hotovou směs PVC/MMT smícháme s ostatními aditivami na dvouválcí při 180 °C po dobu 10 minut. Touto metodou získáme exfoliovanou strukturu.

### 3. Interkalace v tavenině

Další způsob přípravy polymerních nanokompozitů spočívá v míchání nanoplniva s roztavenou polymerní maticí. Pokud je povrch vrstev jílu dostatečně kompatibilní s polymerní maticí, polymer může vniknout do mezivrstvy a vytvoří buď interkalovanou nebo exfoliovanou strukturu.

### 4. Sol-gel technologie

Základem této metody je transformace kapalného systému (koloidní soustavy) na pevnou fázi (gel). Při tomto postupu přípravy nanokompozitů se nejprve musí smíchat polymerní matrice a síťovací činidla v daném poměru a rovněž se do systému přidá rozpouštědlo. Následuje důkladné promíchání směsi, tak aby vznikl homogenní roztok. Za stálého míchání, při pokojové teplotě se přidá demineralizovaná voda a katalyzátor - alkohol (např. ethanol) a kyselina (např. HCl). Postupně dochází k hydrolyze, kdy vznikne transparentní viskózní sol, který se dále může sušit při zvýšené teplotě pro získání větší viskozity nebo dokonce až do vzniku sušeného gelu. Nakonec je gel kalcinován pro odstranění polymerní matrice a vzniknou anorganické sítě s úzkou distribucí pórů. Při této metodě lze získat mezoporézní syntetické jíly.

#### 2.3.3 TEPELNÁ ODOLNOST NANOKOMPOZITŮ

Tepelná stabilita<sup>[15, 16]</sup> je podstatný faktor, který má vliv nejen na strukturu nanokompozitů, ale ovlivňuje i formování jejich morfologie. Příprava nanokompozitů typu polymer/jíl probíhá za vysokých teplot. Pokud tato teplota přesahuje teplotu stability organické sloučeniny používané pro modifikaci montmorillonitu, nastane její rozklad, který vede ke změně fázového rozhraní mezi plnivem a polymerem.

Rozhodujícím faktorem pro stanovení počáteční teploty vzniku produktů degradace a stability polymerních nanokompozitů typu polymer/jíl je organická modifikace vrstevných silikátů. Je tedy nutné pochopit vztahy mezi molekulární strukturou a tepelnou stabilitou organicky modifikovaného jílu, tzn. mezi teplotou, rychlostí a produkty rozkladu modifikátoru. Na tepelnou odolnost a morfologii nanokompozitů typu polymer/jíl mají vliv především různé metody syntézy a použitý typ jílu.

V dalším textu jsou popsány některé typy organických činidel, které se používají pro modifikaci jílu a je uveden jejich vliv na tepelnou odolnost nanokompozitů.

### *2.3.3.1 VLIV ORGANICKÝCH MODIFIKÁTORŮ NA TEPELNOU STABILITU NANOKOMPOZITŮ*

Faktory, které určují tepelnou stabilitu nanokompozitů typu polymer/jíl jsou především:

- délka alkylových řetězců<sup>[17]</sup>,
- množství alkylových řetězců,
- počet nenasycených vazeb v alkylových řetězcích.

Základní organické modifikátory (interkalační činidla) jsou na bázi aminů a fosfátů.

#### *2.2.3.1.1 Interkalační činidla na bázi aminů*

Organické sloučeniny na bázi kvartérních amoniových solí patří mezi nejvíce používané látky ke zlepšení kompatibility mezi jílem a polymerní maticí<sup>[13]</sup>. Ačkoliv tato organická činidla mají značný úspěch při přípravě nanokompozitů, jejich velkým nedostatkem je nízká tepelná stabilita. Termická odolnost organojílu je důležitá především při zpracování. Jako mnoho kompozitních materiálů jsou i nanokompozity připravovány mícháním v tavenině nebo interkalací za vysokých teplot, tak aby bylo dosaženo distribuce plniva v řádu nanometrů.

Existují a v literatuře jsou popsány výzkumy, které sledovaly degradační procesy organojílů obsahující interkalační činidla na bázi aminů. Greene-Kelly se domníval, že degradace montmorillonitu probíhá ve dvou krocích:

1. krok: uvolnění volné vody a také vody obsažené v mezivrstvi při teplotách 100–300 °C,
2. krok: nastává v teplotním rozmezí 500–1000 °C, kdy se uvolňuje strukturální voda (vázané hydroxylové skupiny, které podstoupily dehydroxylaci).

Další studií autoři Xie a kol. prokázali, že degradační mechanismus čistého MMT probíhá ve čtyřech krocích:

1. krok: dochází k uvolnění volné vody (nad 200 °C),
2. krok: začíná se vytvářet oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>) a uvolňuje se voda z mezivrstvi (200-500 °C),
3. krok: nastává v teplotním rozmezí 500-800 °C, kdy probíhá dehydroxylace (uvolňování strukturální vody) a vzniká CO<sub>2</sub>,
4. krok: začíná v rozmezí 800-1000 °C, započíná reakce uhlíku neznámou cestou a stále se vytváří CO<sub>2</sub>.

Dále zkoumali tepelnou stabilitu montmorillonitu modifikovaného chloridem trimethyl amonným u něhož byly zaznamenány první známky degradace již při 180 °C.

Zheng a Wilkie nainterkalovali následující kationty do mezivrstvi MMT. Bis-2-hydroxyethyl amonný kationt a dimethyldihydrogenovaný tuk alkyl amonný kationt a prokázali velmi dobrou tepelnou stabilitu připravených směsí. Při teplotě okolo 390 °C byla hmotnostní ztráta pouhých 10%.

Autoři Xie a kol. odhalili, že tepelná dekompozice organické látky mezi vrstvami jílu byla v rozsahu teplot 200-500 °C. Následující práci Wan a kol. zjistili, že Na<sup>+</sup>-MMT při teplotě 200-500 °C neprokázal žádnou ztrátu hmotnosti, na rozdíl od

MMT interkalovaného dimethyldioktadecylem amonným kationtem, který vykazoval rapidní ztrátu hmotnosti již při 200-350 °C. Dalším srovnáním MMT modifikovaného trimethyloktadecylem amonným kationtem byla prokázána nižší ztráta hmotnosti. Pravděpodobnou příčinou tohoto jevu je, že MMT modifikován dimethyldioctadecylem amonným kationtem obsahuje 32% alkylammonia, kdežto MMT upravený trimethyloctadecylem amonným kationtem obsahuje pouze 22% alkylammonia.

Hwo a kol. vypořozovali, že degradační mechanismus jílu upraveného chloridem stearyldimethyl amonným probíhá ve dvou krocích, z nichž první začíná při teplotě okolo 200 °C, kdy rychlost rozkladu se rapidně zvyšuje a dochází k rozkladu organické směsi ze 60 hm.%. Dále vznikají především dlouhé uhlíkaté řetězce obsahující chlorovou nebo aminovou skupinu. Ve druhém stupni degradace, který je v teplotním rozsahu 300–400 °C, se vyskytují krátké a dlouhé alkenové řetězce bez chloru. V nanokompozitním materiálu, který měl pravděpodobně kombinovanou interkalovanou i exfoliovanou strukturu, autoři našli dvě oblasti počátečního rozkladu organických látek a to:

- vnější prostor jílové vrstvy,
- vnitřní prostor jílové vrstvy (tj. mezivrství), kde může nastat rozklad interkalačních látek při různých teplotách jílu.

Autoři se domnívají, že v prvním kroku, kdy teplota dosahuje kolem 200 °C, se nejprve přeruší vazba mezi N a C v organické sloučenině ve vnějším prostoru jílové vrstvy. Existence tohoto jevu by mohla být vysvětlena výskytem menších zábran ve vnějším prostoru jílové vrstvy, sloučeniny rozkladu se proto mohou vyvíjet rychle bez další degradace. Organické sloučeniny v mezivrství se rozkládají při vyšších teplotách, rozkladné reakce jsou úplnější než ve vnějším prostoru. Důsledkem je větší výskyt zábran a sil mezi vrstvami jílu, následně dochází k přerušování vazeb mezi C a C. Kromě toho bylo stanoveno, že při degradačním procesu pod 160 °C bylo odpařeno malé množství vody, rozpouštědla (methylethylether - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O), 1-chlorhexadekanu a N,N-dimethyl-1-tridekanaminu. Při dekompozici (110 °C) se ztráta vody přisuzuje vodě absorbované. Za vyšších teplot je pravděpodobnost vzniku vody připisována reakcí hydroxylových skupin ve vrstvách jílu a organických směsí. Nakonec v posledním stupni degradace už nebyla pozorována ztráta vody ani rozpouštědla, ale byl

zaznamenán únik 1-chlor-hexadekanu a N,N-dimethyl-1-tridekanaminu. Lze tedy konstatovat, že jíl modifikovaný chloridem stearyldimethylaminem nebyl stabilní ani při nízké teplotě.

#### 2.3.3.1.2 Interkalační činidla na bázi fosfátů

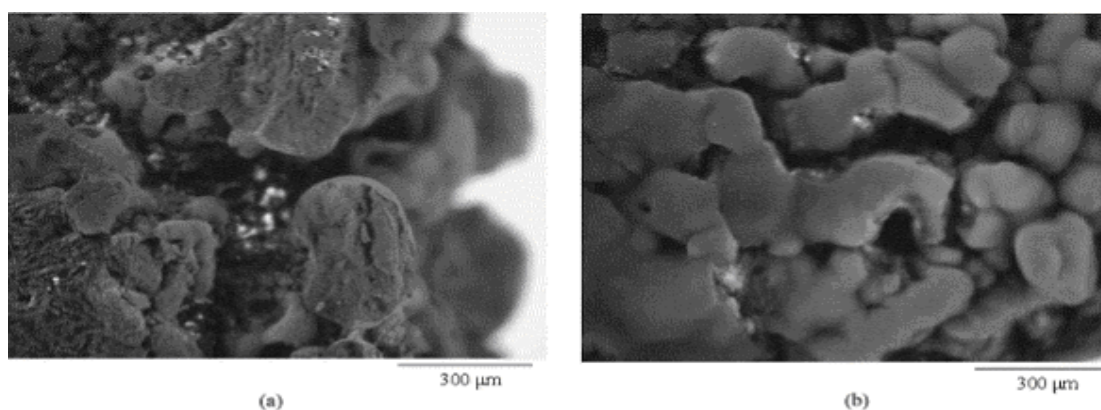
Tyto organické látky mohou být použity pro modifikaci jílu a zároveň dávají i vyšší tepelnou stabilitu ve srovnání s amoniovými solemi<sup>[13, 15, 16]</sup>. Počáteční teplota degradace jílu modifikovaného fosfátem je asi o 50 °C vyšší než u jílu obsahující amin.

Chang a kol. porovnávali tepelnou stabilitu čistého polytrimethyltereftalátu (PTTF) a nanokompozitu typu PTTF/MMT. Pro modifikaci MMT byl použit dodecyltrifenyfosfát. Nanokompozity byly připraveny interkalační polymerací metodou „In situ“. Měření bylo provedeno pomocí kombinace diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG). Byla zjištěna počáteční teplota degradace vzorků ( $T_i$ ) při 2%-ní ztrátě hmotnosti. Ve srovnání s čistým PTTF ( $T_i=362$  °C) byla počáteční teplota rozkladu vyšší pro všechny nanokompozity ( $T_i=370-371$  °C). Nicméně byl pozorován nelineární vztah  $T_i$  jako funkce obsahu jílu (tj. u všech směsí PTTF byla naměřena iniciační teplota rozkladu v rozsahu teplot 370-371 °C při jakékoliv koncentraci plniva).

Studii účinku trifenyfosfátu (TPP) na tepelnou stabilitu kopolymeru akrylonitril-butadien-styren (ABS) se zabývali Jinhwan a kol. V této práci byl použit TPP jako ko-interkalační činidlo pro jíl Cloisite<sup>®</sup>30B a pak takto upravený jíl byl použit k přípravě předsměsi v epoxidové pryskyřici se síťovacím silanovým činidlem. Tato předsměs byla poté smíchána s ABS terpolymerem. Použití trifenyfosfátu jako retardéru hoření má jednu nevýhodu, jeho teplota odpařování je nižší než teplota zpracování ABS. Za účelem překonání tohoto problému bylo studováno použití TPP s jinými polymery, např. s polymethylmethakrylátem (PMMA) nebo polystyrenem (PS). Dále byla také sledována kombinace TPP s fenolem, kdy byl získán materiál, jehož teplota varu byla podstatně vyšší než původního TPP z důvodu existence interakce mezi TPP a fenolem. Je známo, že nanoplivo na bázi montmorillonitu tvoří při hoření na povrchu materiálu uhlíkatou vrstvu, která slouží jako bariéra. Tudíž byla testována kombinace jílového nanopliva s TPP. Bylo zjištěno, že Cloisite<sup>®</sup>30B

ko-interkalovaný trifenylfosfátem měl vyšší teplotu odpařování než samotný TPP. Tepelná stabilita ABS byla mírně zvýšena použitím ko-interkalačního činidla TPP. Pro zlepšení účinku byla přidána epoxidová pryskyřice se síťovacím silanovým činidlem jako ko-retardér hoření, kdy již dříve byl zjištěn synergický efekt mezi TPP a epoxidovou pryskyřicí.

Pomocí optického mikroskopu byly ukázány rozdíly v morfologii vzorků po hoření (Obr. 6. a, b). První směs obsahovala ABS + Cloisite<sup>®</sup>30B a druhá směs obsahovala ABS + Cloisite<sup>®</sup>30B s ko-interkalačním činidlem TPP.



Obr. 6 : Mikroskopické obrázky povrchů vzorků po hoření

Na první pohled je z obrázku patrné, že první směs má velké štěrbiny ve struktuře a to způsobuje, že molekuly plynu se snáze dostávají ven ze struktury. Použitím ko-interkalačního činidla se tyto štěrbiny zmenšily, povrch se stal kompaktnější a tudíž se zlepšila tepelná stabilita a ohnivzdornost výsledného materiálu.

Jin a kol. studovali pomocí termogravimetrické analýzy (TG) tepelnou stabilitu polystyrenu. Použili dva druhy interkalačního činidla – za prvé na bázi aminů (trimethylamin, hexadecyltrimethylammonium chlorid) a za druhé na bázi fosfátů (trifenylfosfát). Cloisite Na<sup>+</sup> byl těmito činidly interkalován a následně byly tyto nanoplňiva smíchány s polystyrenem. Bylo zjištěno, že tepelná stabilita polystyrenu byla nejvíce zlepšena přidávkem jílu, který obsahoval interkalační činidlo na bázi fosfátu.

### 2.3.3.2 TEPELNÉ VLASTNOSTI PVC/JÍL NANOKOMPOZITŮ

Gong a kol. studovali tepelnou degradaci nanokompozitů typu PVC/MMT, které byly připraveny polymerací „in situ“, pro modifikaci MMT byl použit chlorid dimethyldidodecyl amonný. Autoři nejprve zjistili pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) teplotu skelného přechodu, která byla ve srovnání s čistým PVC ( $T_g = 85,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mírně zvýšena u nanokompozitů typu PVC/MMT ( $T_g = 86,4\text{-}87,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Rovněž termogravimetrickou analýzou (TG) byla určena počáteční teplota rozkladu. Tato teplota je u nanokompozitů nižší ( $277\text{-}289 \text{ }^\circ\text{C}$ ) než u čistého PVC ( $295 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Následně bylo odhaleno, že nanokompozity typu PVC/jíl, podobně jako nemodifikovaný PVC, mají dva stupně tepelné degradace. V prvním stupni se odštěpuje HCl, což vede ke vzniku konjugovaných polyenových sekvencí. Ve druhém stupni, který probíhá za vyšších teplot, nastává tepelné odštěpení konjugovaných polyenových sekvencí. Lze konstatovat, že PVC s obsahem modifikovaného jílu působí jako retardér hoření až při vyšších teplotách.

### 2.3.4 DEGRADAČNÍ VLASTNOSTI PVC/MMT

S pokračující degradací nanokompozitů se postupně snižuje rychlost ztráty hmotnosti<sup>[15, 16]</sup>. Tento jev byl přisouzen přítomnosti MMT vrstev, které umožňují vytvoření bariérového efektu. Tím brání tvorbě malých molekul a jejich úniku z nanokompozitů. Kromě toho bylo učiněno pozorování ohořelých povrchů vzorků pouhým okem a bylo rozpoznáno, že s rostoucím obsahem nanoplniva se významně zvětšuje schopnost nanokompozitů vytvářet kompaktní ohořelý povrch, a tím i držet původní tvar. Zatímco nemodifikovaný PVC expanduje během hoření a vytváří pórovou povrchovou strukturu. Toto tvrzení bylo dále ověřeno pomocí infračervené spektroskopie (IČ), kdy byl opět sledován povrch nanokompozitu PVC/MMT po hoření. Tato metoda potvrdila obsah uhlíku na ohořelém povrchu, který má ochranou funkci při degradaci PVC řetězců. Rychlost rozkladu nanokompozitů byla zpomalena a maximální teplota rozkladu byla zvýšena.

Liang a kol. použili k přípravě nanokompozitů typu PVC/jíl bentonit, který byl interkalovaný (5, 3, 1 a 0,5 hm. %) tepelně stálým aromatickým aminem. Nejprve použitím TG byla stanovena počáteční teplota rozkladu PVC a nanokompozitů



PVC/MMT. Použitím tohoto interkalačního činidla byla mírně zvýšena počáteční teplota degradace z 293 °C (pro samotný PVC) na 302 °C (pro nanokompozit PVC/jíl, který obsahoval pod 1 hm. % modifikovaného MMT). Pokud byl obsah nanoplňiva vyšší než 1 hm. % došlo ke snížení počáteční teploty dekompozice. Při obsahu 5 hm. % MMT byla počáteční teplota rozkladu stejná jako u samotného PVC.

Zhou a kol. zkoumali vliv obsahu modifikovaného MMT na tepelné vlastnosti nanokompozitů PVC/MMT<sup>[18]</sup>. Pro modifikaci jílu byly použity dva modifikátory: chlorid trimethyloktadecylamonný a chlorid dimethyldioktadecylamonný. Bylo zpozorováno, že pokud nanokompozity obsahují okolo 5 hm. % MMT snižuje se transparentnost a mají spíše tmavě žluté zabarvení, což znamená že degradace byla zahájena již během zpracování. Tento fenomén může být připsán následujícím dějům:

- 1) Z výsledků TG pro alkylamoniovou sůl byla zjištěna dekompozice při 229 °C pod inertní atmosférou, zatímco MMT vykazuje změny zbarvení z bílé na žlutou okolo 185 °C za přítomnosti kyslíku.
- 2) Je známo, že PVC má nízkou tepelnou stabilitu. Rozklad a uvolnění HCl začíná v místě labilního atomu chloru. Pokud PVC má ztrátu hmotnosti jen 0,1 hm. %, začínají již vznikat dlouhé konjugované sekvence, a tím se zbarvuje PVC.
- 3) Mezi vrstvami MMT jsou přítomny kovové kationty (např. Li, Rb), které mohou během modifikace katalyzovat rozklad alkylamoniových solí nebo dechloraci PVC.

Srovnáním nanokompozitů PVC/Na<sup>+</sup>MMT a PVC/MMT/modifikovaného<sup>[19]</sup> bylo shledáno, že během zpracování nanokompozitu obsahující nemoifikovaný MMT vykazuje lepší stabilitu než organicky upravený, dokonce i při obsahu 10 hm. % Na<sup>+</sup>MMT. Tuto domněnku autoři potvrdili zkoumáním změny zbarvení připravených nanokompozitů PVC/MMT použitím viditelného světla. Jsou patrné hodnoty indexu žloutnutí pro dva typy organicky upravených PVC/MMT nanokompozitů a jedné PVC/Na<sup>+</sup>MMT směsi. Je zřejmé, že nanokompozity obsahující organicky upravené nanoplňivo mají hodnoty indexu žloutnutí vyšší v porovnání s přírodním nanoplňivem. Dále lze konstatovat, že se zvyšujícím se obsahem MMT se zvyšuje index žloutnutí.

Z toho vyplývá, že vysoký obsah MMT má nepříznivý vliv na tepelnou stabilitu během zpracování.

## 2.4. NANOKOMPOZITNÍ TECHNOLOGIE PŘI VÝROBĚ PVC

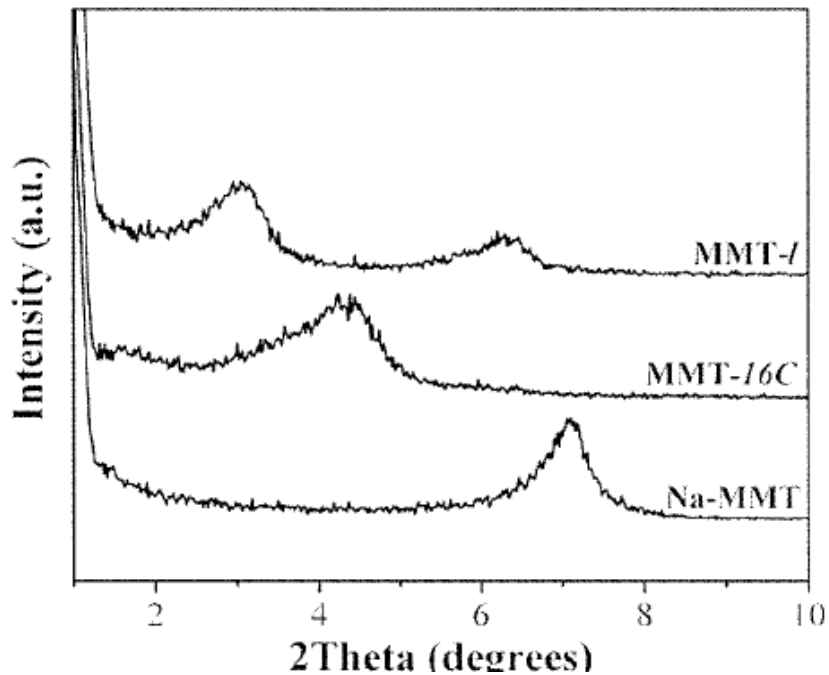
Výzkum nanokompozitních technologií je v dnešní době zřejmě nejdále v Číně. Zde se tímto zabývá Čínská akademie věd. Jednou ze zajímavých studií je např. porovnání vzorků vyrobených suspenzní polymerací s přidavkem tří nanokompozitů<sup>[20]</sup>:

1) **Na-MMT** (s výměnnou kapacitou 100 mEq/100 g)

2) **MMT-1** (N-[4-(4'-aminophenyl)] phenylftalimid (OM-1))

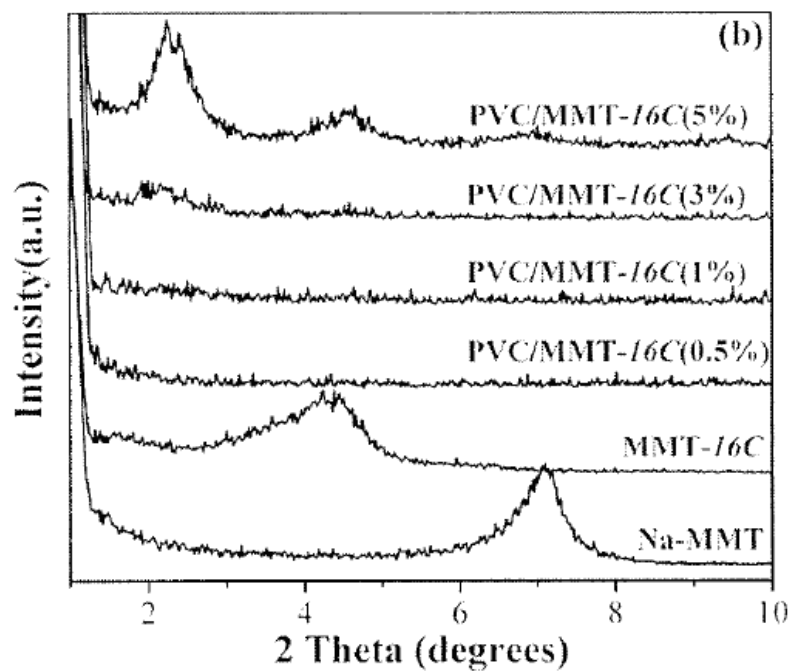
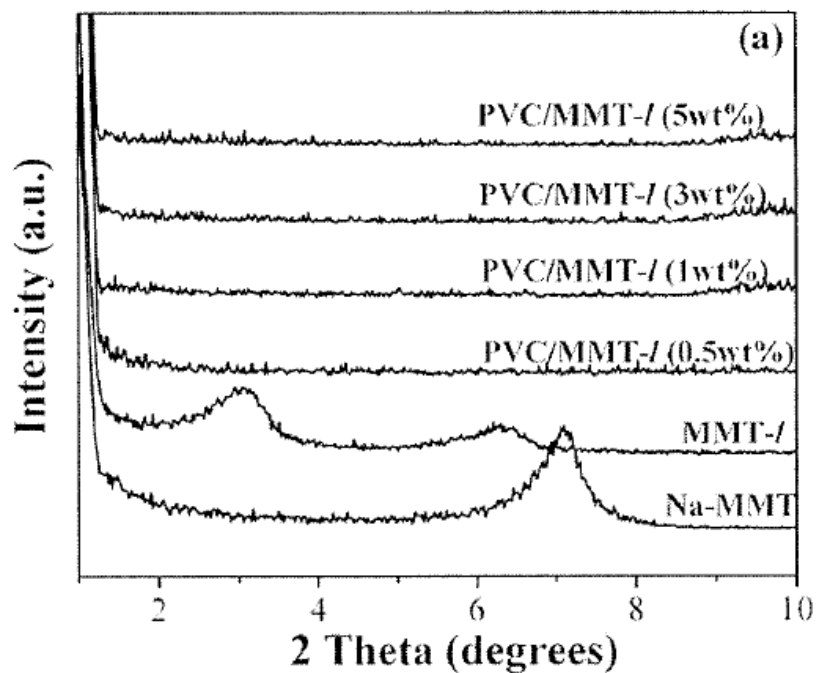
3) **MMT-16C** (N-[4-(4'-aminophenyl)] phenylftalimid s přidavkem 1-hexadecylaminu C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub> (OM-16C))

Studie se zabývá mezivrstvou roztečí MMT. Tato mezivrstvá rozteč MMT byla evidentně zvětšena po přidavku OM-1 a OM-16C. Dále bylo zjištěno, že tato základní rozteč (d-hodnota) MMT-1 byla větší než u MMT-16C se společně použitým 1-hexadecylaminem (MMT-16C). To může rovněž naznačovat, že d-hodnota (získaná z měření XRD analýzy) závisí nejen na délce řetězce, ale také na tuhosti organomodifikátorové molekuly (graf 1). Všechny výsledky naznačují, že OM-1 je velmi účinný při úpravě MMT.



Graf 1: XRD křivky –typy nanokompozitů 1-3 v PVC

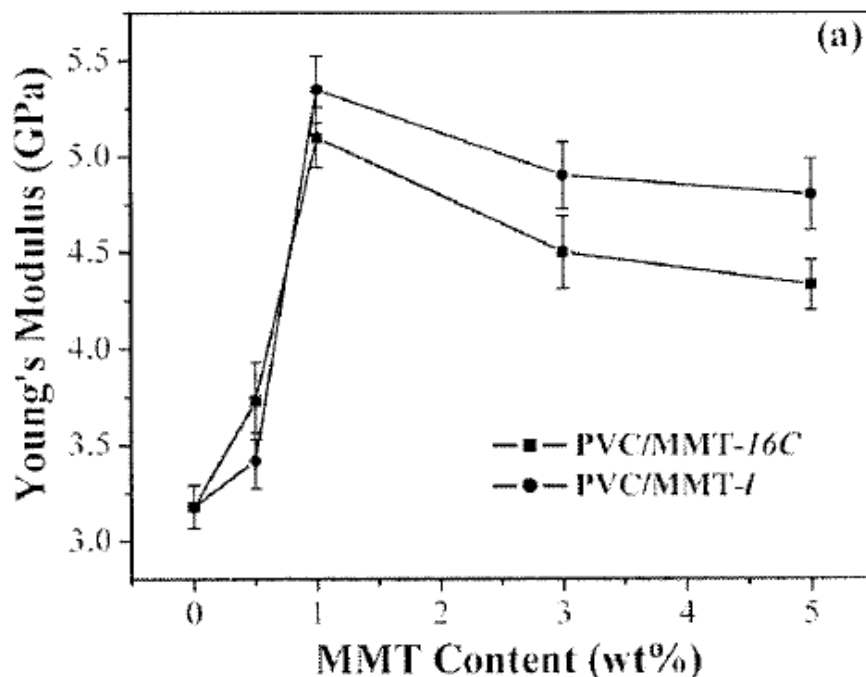
V další části se studie zabývá rozptylem MMT v polymerní matrici. Údaje z XRD analýzy (graf 2 (a) a (b)) ukazují vzorky Na-MMT, organomodifikovaný MMT, PVC/MMT-1 a PVC/MMT-16C. Z grafu 2 (a) vyplývá, že difrakční vrchol v nanokompozitu MMT-1 zcela zmizel, když obsah MMT byl do 5 hm.%. To může naznačovat exfoliovaný rozptyl MMT-1 v PVC. Jak je uvedeno v grafu 2 (b), kdy obsah MMT byl nižší než 1 hm.%, difrakce na vrchol MMT-16C zmizela. V případě obsahu MMT vyšší než 3 hm.%, difrakční špička byla stále viditelná a nakonec při obsahu MMT 5 hm.%, difrakční špička byla plně zřejmá. Výše uvedené výsledky naznačují, že MMT-1 vrstvy s vyššími  $d$ -hodnotami byly příznivější pro vložení PVC.



Graf 2 a, b: XRD křivky – srovnání typů a koncentrací jednotlivých vzorků

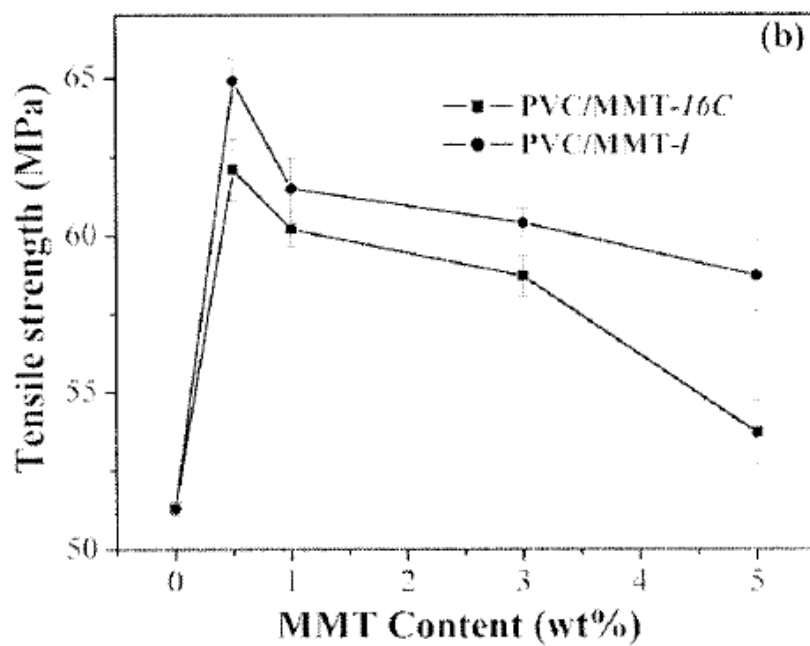
V poslední části se studie zabývá mechanickými vlastnostmi PVC/MMT nanokompozitů. Graf 3 (a) ukazuje účinek obsahu MMT na Youngův modul pružnosti. Zavedením malého množství MMT, který má vyšší modul než PVC matrice, vedlo ke zřejmému nárůstu modulu u nanokompozitu. Modul vzrostl z 3,18 GPa pro PVC až na 5,35 GPa pro PVC/MMT-1 a 5,10 GPa pro

PVC/MMT-16C s 1 hm% MMT. Toto zvýšení modulu může být způsobeno zvýšeným počtem exfoliovaného MMT při nízkém obsahu MMT. Když byl obsah MMT dále zvyšován, Youngův modul pro nanokompozity zůstal stejný nebo mírně poklesl. Kromě toho, moduly z PVC/1-MMT byly vyšší než u PVC/MMT-16C při stejném obsahu MMT. To může být způsobeno lepším rozptýlením MMT v nanokompozitu PVC/MMT při stejném obsahu MMT.

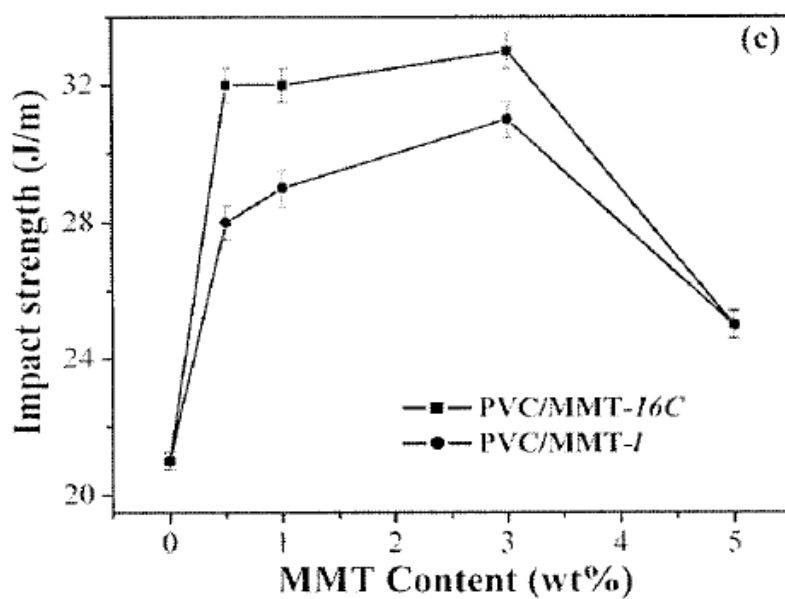


Graf 3 a: Porovnání Youngova modulu u MMT-1 a MMT-16C

Graf 3 (b) ukazuje účinek obsahu MMT na pevnost v tahu nanokompozitu PVC/MMT. Když byl obsah MMT 0,5 hm.%, pevnost PVC/MMT-1 a PVC/MMT-16C byla zvýšena až na maximální hodnoty. Pevnost v tahu byla zvýšena z 51,3 MPa u PVC na 64,9 MPa u PVC/MMT-1 (26,5% nárůst) a 62,1 MPa u PVC/MMT-16C (21,1% nárůst). Zvýšení pevnosti v tahu u nanokompozitu PVC/MMT by mohlo být způsobeno silnou interakcí mezi MMT a PVC maticí. Pevnost v tahu u PVC/MMT-1 se výrazně zvýšila oproti PVC/MMT-16C. Molekuly z OM-1 mají silnější polaritu než OM-16C, které by mohly zvýšit interakce mezi vrstvenými křemičitany a PVC maticí. Dopad rázové pevnosti PVC a nanokompozitu PVC/MMT s různým obsahem MMT je uveden v grafu 3 (c).



Graf 3 b: Porovnání pevnosti v tahu u MMT-1 a MMT-16C



Graf 3 c: Porovnání rázové houževnatosti při různém obsahu MMT

### **3. ZÁVĚR**

Byla provedena literární a patentová rešerše o moderních nanokompozitních materiálech používaných při výrobě polyvinylchloridu. Práce se zaměřila především na nanokompozity typu polymer/jíl. Jedním z nejpoužívanějších jílových nanoplniv je montmorillonit (MMT). V práci jsou popsány různé typy příprav nanokompozitů, včetně přípravy nanokompozitu typu PVC/MMT suspenzní polymerací. Dále je popsána tepelná odolnost nanokompozitů a vliv organických modifikátorů na jejich tepelnou stabilitu. Byla provedena krátká rešerše o praktických výzkumech využití nanokompozitní technologie při výrobě PVC s příklady různých testů výzkumu a jejich výsledků.

#### 4. LITERATURA

- [1] MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití, 2. vyd., Sobotáles Praha **2000**.
- [2] KUBÍK J., GRUNDEL F. a kol.: PVC – Výroba, zpracování a použití, 2. vyd., SNTL Praha, **1965**.
- [3] WYPYCH G.: Handbook of Plasticizers, 1st. ed. Chem. Tech. Publishing, Electronic ISBN: 1-59124-705-5, **2004**.
- [4] FELGER H.: Polyvinylchlorid, Becker Braun Felder: Kunststoff Handbuch, 2. vyd., C. Hanser Verlag München, **1986**.
- [5] NASS L.I., GROSSMAN R.F.: Encyclopedia of PVC, Marcel Dekker New York, **1998**.
- [6] SEARS K.J., DARBY, J.R.: Technology of Plasticizers, 1st ed. John Wiley a Sons, Electronic ISBN: 1-59124-587-7, **1982**.
- [7] CONLEY R. T.: Thermal Stability of Polymers, Marcel Dekker New York, **1970**.
- [8] SCOTT, G.: Development in Polymer Stabilization, 7th ed. London: Applied Science Publ., **1984**.
- [9] MONCRIEFF W.: Man-Made Fibres, Newnes-Butterworths London, **1975**.
- [10] KOVÁŘOVÁ L., KALEDOVÁ A., GÉRARD J. F., MALÁČ J., ŠIMONÍK J., WEISS Z: Structure Analysis of PVC Nanocomposites, Macromolecular Symphosia, 221 (1), 105-114, **2005**.
- [11] KOVAŘOVÁ L. KALEDOVÁ A., ŠIMONÍK J., MALÁČ J., WEISS Z., GÉRARD J.F.: Mechanical Properties of PVC (Polyvinylchloride) Nanocomposites Plastic,Rubber and Composites, Macromolecular Engineering, 33, 295-298, **2004**.
- [12] KOVAŘOVÁ L., KALEDOVÁ A., ŠIMONÍK J., MALÁČ J., WEISS Z., GÉRARD J.F.: The Effect of Melt Processing Conditions on the Mechanical Properties of Polyvinylchloride/Organoclay Nanocomposites. Plastic, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering, 33 (7), **2004**.
- [13] KALEDOVÁ A.: Možnosti přípravy nanokompozitních systémů typu polymer/jíl a metody jejich hodnocení, Plasty a kaučuk, 41, 11-15, **2004**.



- [14] MĚŘÍNSKÁ D., KOVÁŘOVÁ L., KALEDOVÁ A., ŠIMONÍK J.: Nanokompozitní materiály s polymerní maticí. Prezentační konference k 35. výročí založení Fakulty technologické UTB ve Zlíně **2004**.
- [15] LESZCZYNSKÁ A., NJUGUNA J., PIELICHOWSKI K., BENERJEE J.R.: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I., Factors influencing thermal stability and mechanism of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 453 (2), 75-96, **2007**.
- [16] LESZCZYNSKÁ A., NJUGUNA J., PIELICHOWSKI K., BENERJEE J.R.: Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochimica Acta*, **2009**.
- [17] KALEDOVÁ A., MĚŘÍNSKÁ D., KOVÁŘOVÁ L., POSPÍŠIL M., ŠIMONÍK J., ČAPKOVÁ P., VALÁŠKOVÁ M., VLKOVÁ H.: Nanokompozity PVC/jíl a interkaláty s různou délkou alkylového řetězce. Prezentační konference k 35. výročí založení Fakulty technologické UTB ve Zlíně **2004**.
- [18] ZHOU D., CAI CH., JIA D.: *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 21 (4), 5-8, **2006**.
- [19] WANG D., PARLOW D., WILKIE Ch. A.: *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 42 (2), 842-843, **2001**.
- [20] LIAN Z. M., WAN CH. Y., ZHANG Y., WEI P., YIN J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 567-575, **2004**.

### Údaje pro knihovnickou databázi

|               |   |
|---------------|---|
| Název práce   | Ověření vlastností směsných polymerních stabilizátorů na modelových polyurethanových systémech  |
| Autor práce   | Roman Ulč   |
| Obor          | Technologie výroby a zpracování polymerů  |
| Rok obhajoby  | 2009  |
| Vedoucí práce | Ing. Luboš Prokůpek, Dr.  |
| Anotace       | Na základě zadání byla provedena literární a patentová rešerše o využití nanokompozitních technologií při výrobě polyvinylchloridu. V první řadě byl krátce popsán výchozí monomer vinylchlorid a následně byly popsány vlastnosti a výroba polyvinylchloridu. Další část práce se zabývá nanokompozitními materiály se zaměřením na nanokompozity typu polymer/jíl. V poslední kapitole je shrnuto několik praktických využití nanokompozitních technologií při výrobě PVC v současné praxi. |
| Klíčová slova | monomer vinylchlorid, polyvinylchlorid, degradační procesy PVC, stabilizátory, nanokompozity, montmorillonit.   |