

# NANOKOMPOZITY A NANOPLNIVÁ

# Nanokompozity

Obsah:

Základné typy

Charakteristika

Rozdelenie

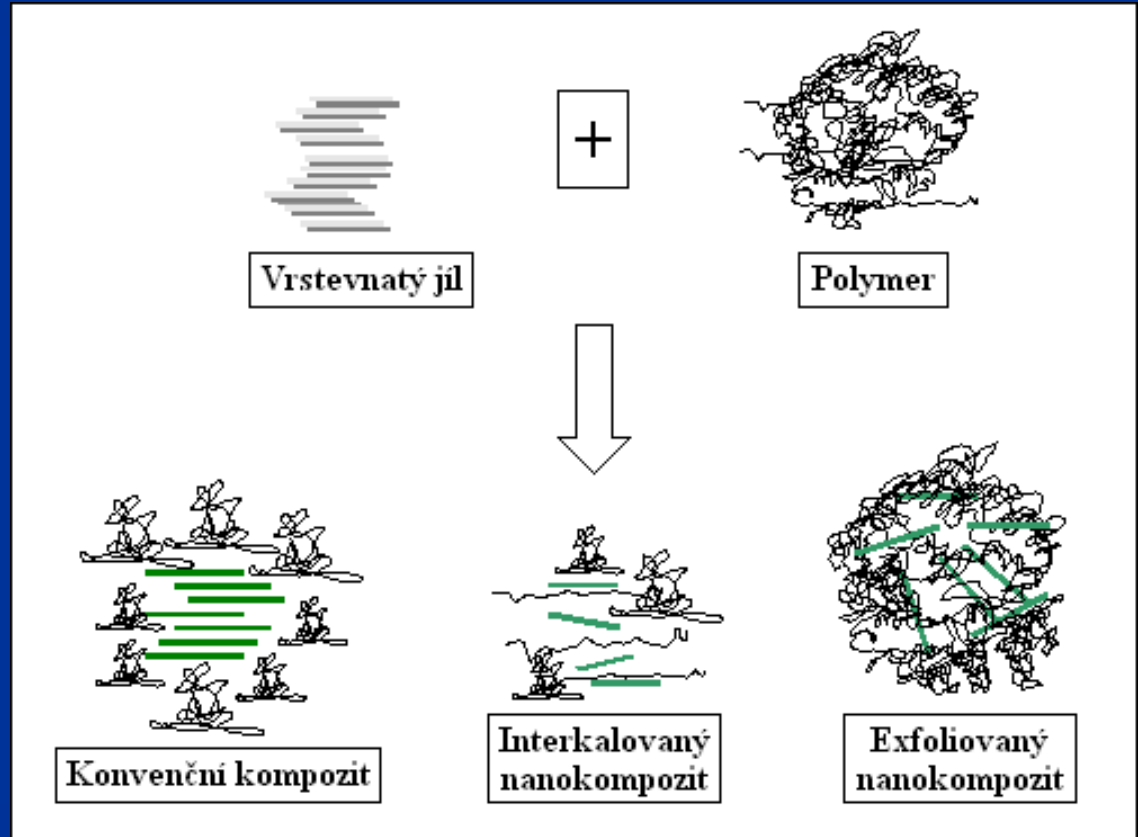
Príprava

Techniky používané k charakterizovaniu štruktúry

Polymérne nanokompozity

# Základné typy kompozitov

- Konvenčné kompozity  
- fázovo oddelené
- Interkalované nanokompozity
- Exfoliované nanokompozity – rozvrstvené



*Konvenčné kompozity* - polymérna matrica nie je schopná interkalácie medzi vrstvami ílu, takže častice ílu pôsobia ako mikroplnivo.

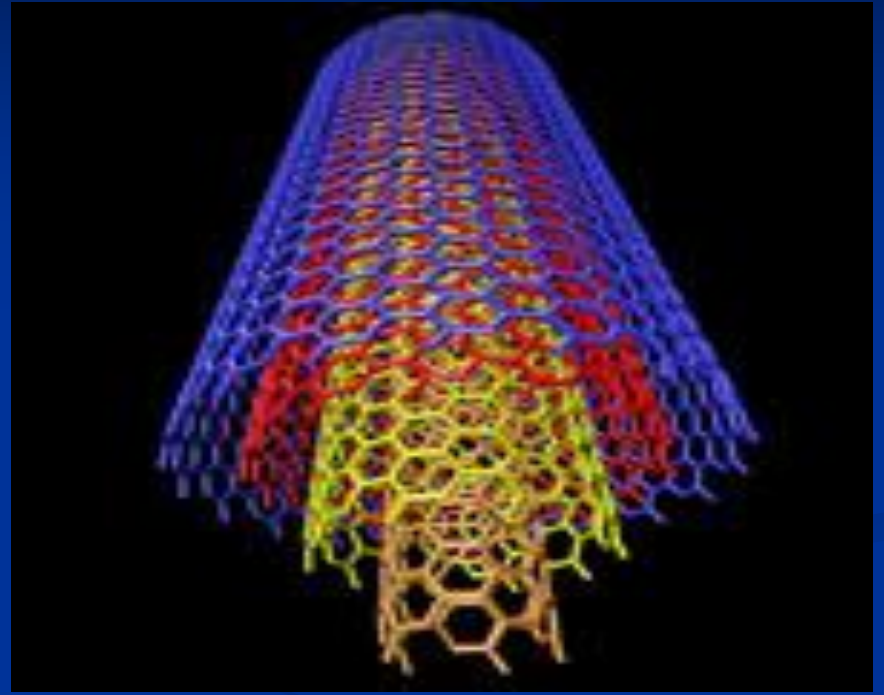
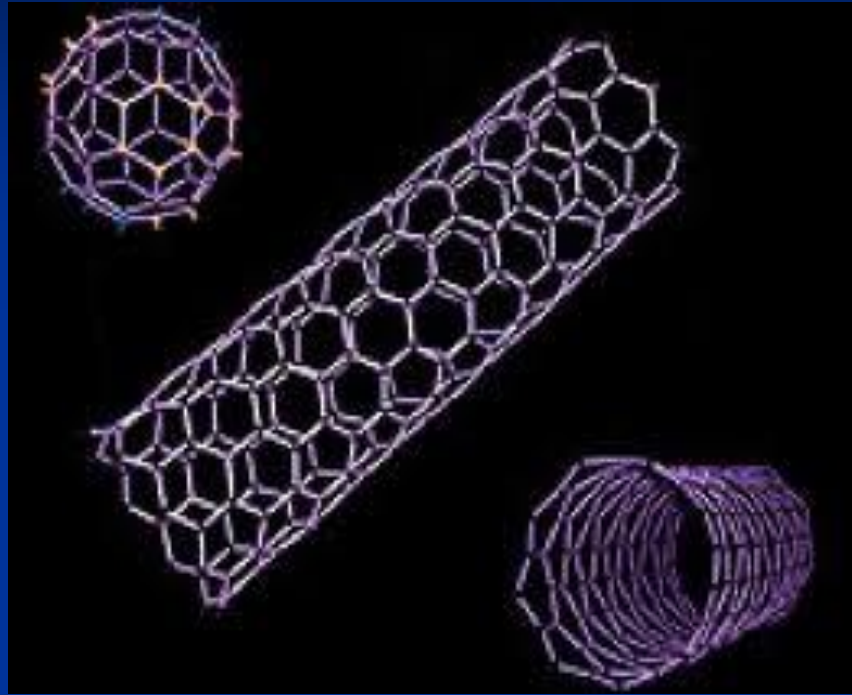
*Interkalované nanokompozity* - polymérne molekuly prenikajú medzi vrstvy kremičitých agregátov, ktoré expandujú, ale zostávajú pohromade.

*Exfoliované nanokompozity* - jednotlivé vrstvy plniva sú úplne oddelené a voľne rozptýlené v polymérnej matrici s určitou priemernou vzdialenosťou, ktorá závisí na stupni plnenia.

# Nanokompozity

je to nová trieda materiálov, kde matrica plnená časticami má aspoň jeden rozmer disperznej častice v nanooblasti.

Väčšinou sa jedná o nanočastice aktívnej látky (látka so zaujímavými magnetickými, elektrickými a inými vlastnosťami) rozptýlené v inertnej matrici.



Úlohou inertnej matrice je niest' a pevne spojovat' jednotlivé nanočastice a zároveň brániť jej priame-  
mu kontaktu medzi sebou.

Používanie nanočastíc v polymérnej matrici môže zvýšiť pevnosť, ich odolnosť proti chemikáliám, znížiť horľavosť a zmeniť ich chovanie pri svetelnom a inom žiarení.

Nanokompozity umožňujú kombinovat' organické polyméry s anorganickou keramikou alebo pridávat' nanočastice do polymérov a keramiky pre zlepšenie vlastností.

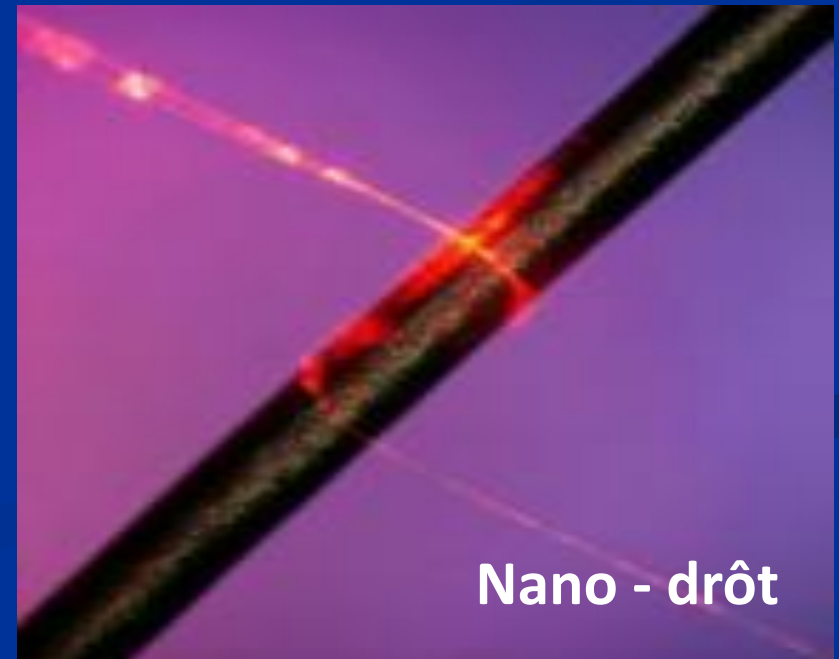
**Nanokompozity sú hybridné materiály, ktoré môžu byť v rôznych kombináciách.**

**Nové materiály používané pre štruktúrne aplikácie môžu mať nanometrický rozmer:**

**1-D (jednodimenzionálne) - drôtik**

**2-D (dvojdimenzionálne)  
- povlaky a filmy**

**3-D (trojdimenzionálne)  
- používané na výrobu  
objemových častíc**





# Rozdelenie nanokompozitov:

Medzi najdôležitejšie rozdelenie patrí :

- podľa typu polymérnej matrice
- podľa tvaru spevňujúcej fázy
- podľa symetrie fyzikálnych vlastností

# Podľa typu polymérnej matrice

*Termoplasty* - polystyrén (PS), polypropylén (PP),  
polyetylén (PE).....

*Termosety* - epoxidy, nenasýtené polyestery.....

# Podľa tvaru spevňujúcej fázy

*Vrstevnaté*

*Vláknité*

*Disperzné*

# Podľa symetrie fyzikálnych vlastností:

*Izotropné* materiálové vlastnosti sú vo všetkých smeroch rovnaké

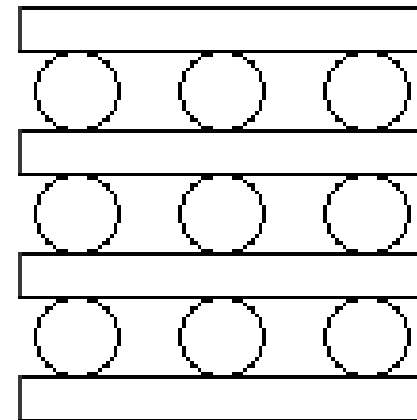
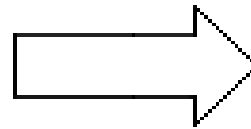
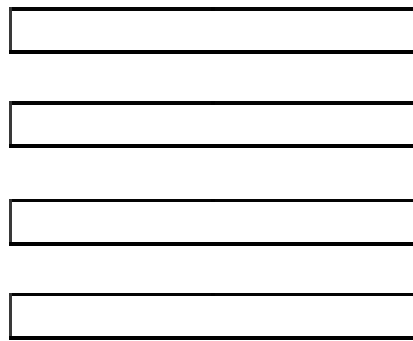
*Ortotropné* - majú tri vzájomne kolmé roviny symetrie materiálových vlastností (teleso má v každom smere iné vlastnosti)

*Anizotropné* vlastnosti materiálu nevykazujú žiadne roviny symetrie

# Príprava nanokompozitov

## Interkalácia

- predstavuje novú metódu riadenej výroby nanomateriálov s vopred danými vlastnosťami
- je založená na tom, že sa polymérne molekuly matrice vsunú medzi vrstvy vhodných ílových materiálov, vystužujúce častice ostanú pri vzniku polymérnej matrice na svojom pôvodnom mieste



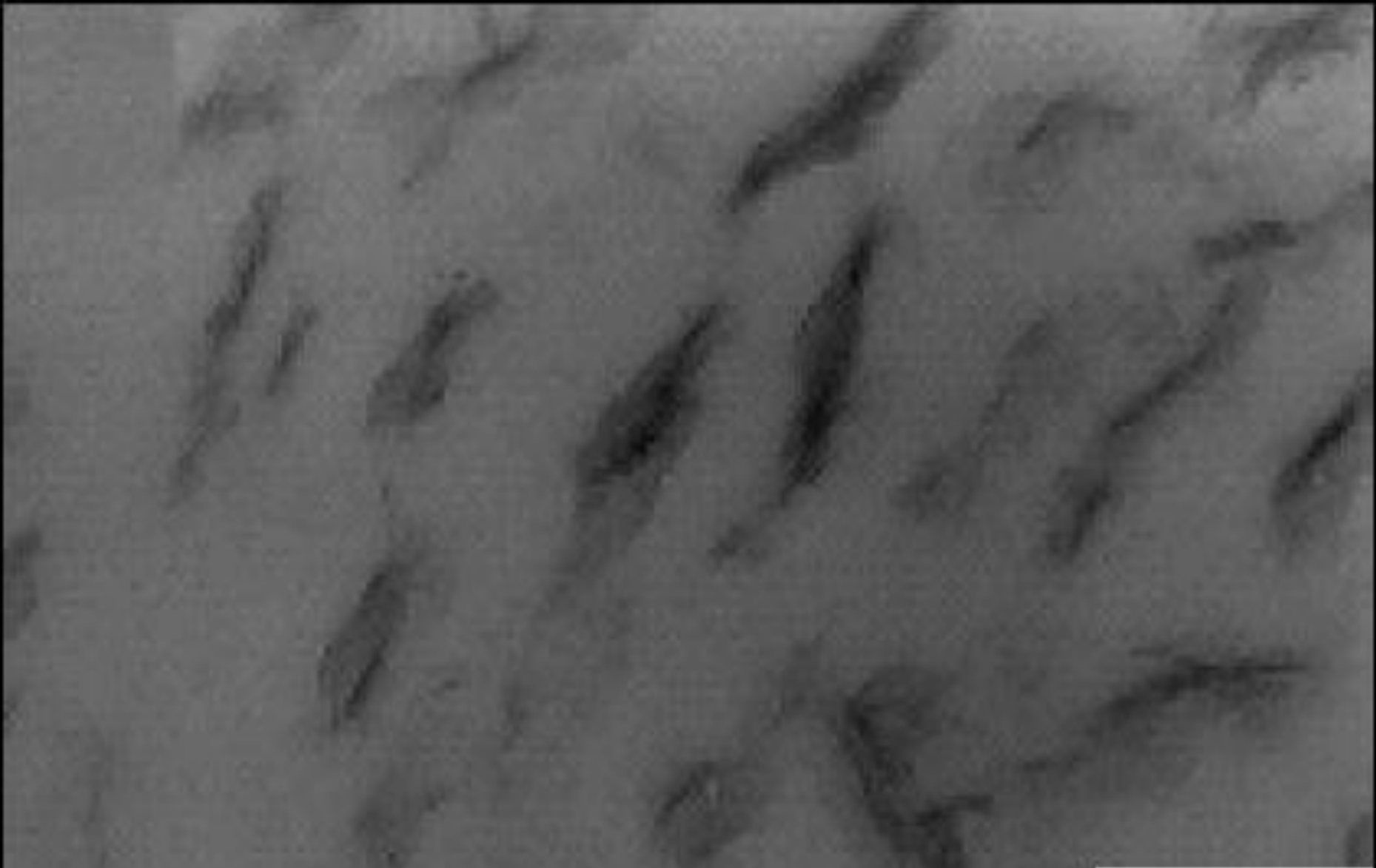
**Proces interkalácie, vkladanie atómov alebo molekúl medzi vrstvy  
hostiteľskej kryštalickej štruktúry**

# Techniky používané k charakterizovaniu štruktúry nanokompozitov


## Zobrazovacie techniky

Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) - poskytuje kvalitatívne pochopenie vnútornej štruktúry, priestorového usporiadania, rozptýlenie nanočastíc v polymérnej matrici a informácie o defektoch v štruktúre cez priamu vizualizáciu.

Jej nevýhodou je, že sa musí dbať na to, aby priečny rez vzorky presne zodpovedal priečnemu rezu výrobku.



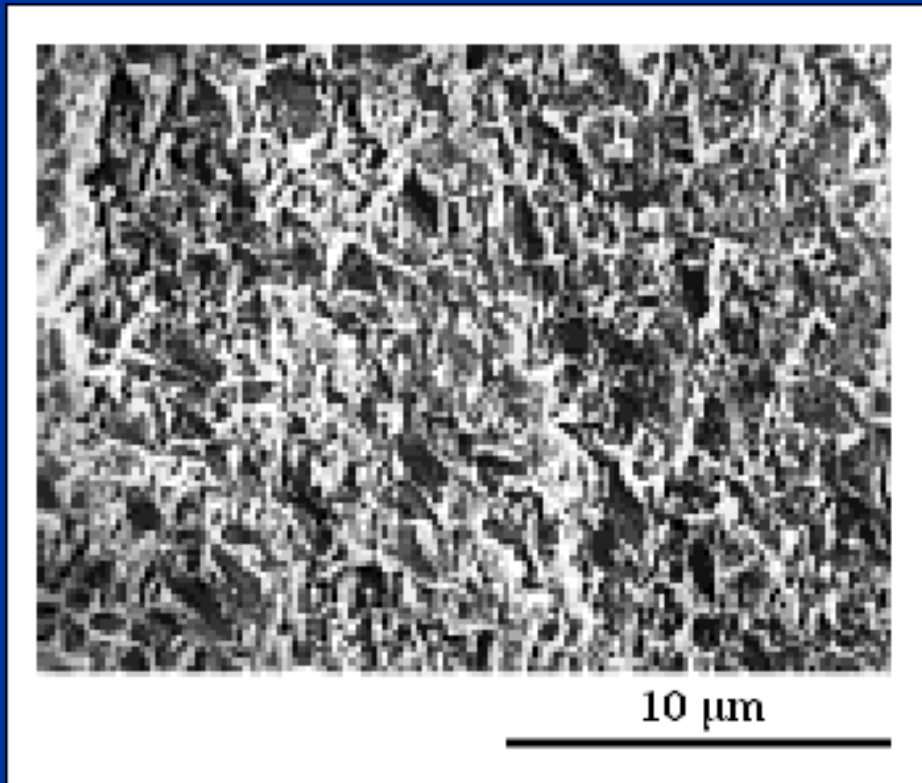
TEM: štruktúra PMMA/SPN nanokompozitov

  
**200 nm**



**Skenovacia elektrónová mikroskopia sa používa na skúmanie povrchu pri vysokom zväčšení.**

**- Poskytuje pseudo trojrozmerné obrázky a má tú výhodu, že nie je ovplyvnená mnohými odchýlkami, ktoré sú problémom zobrazovacích techník.**



**SEM: štruktúra povrchu nanokompozitov**

## Spektroskopická technika

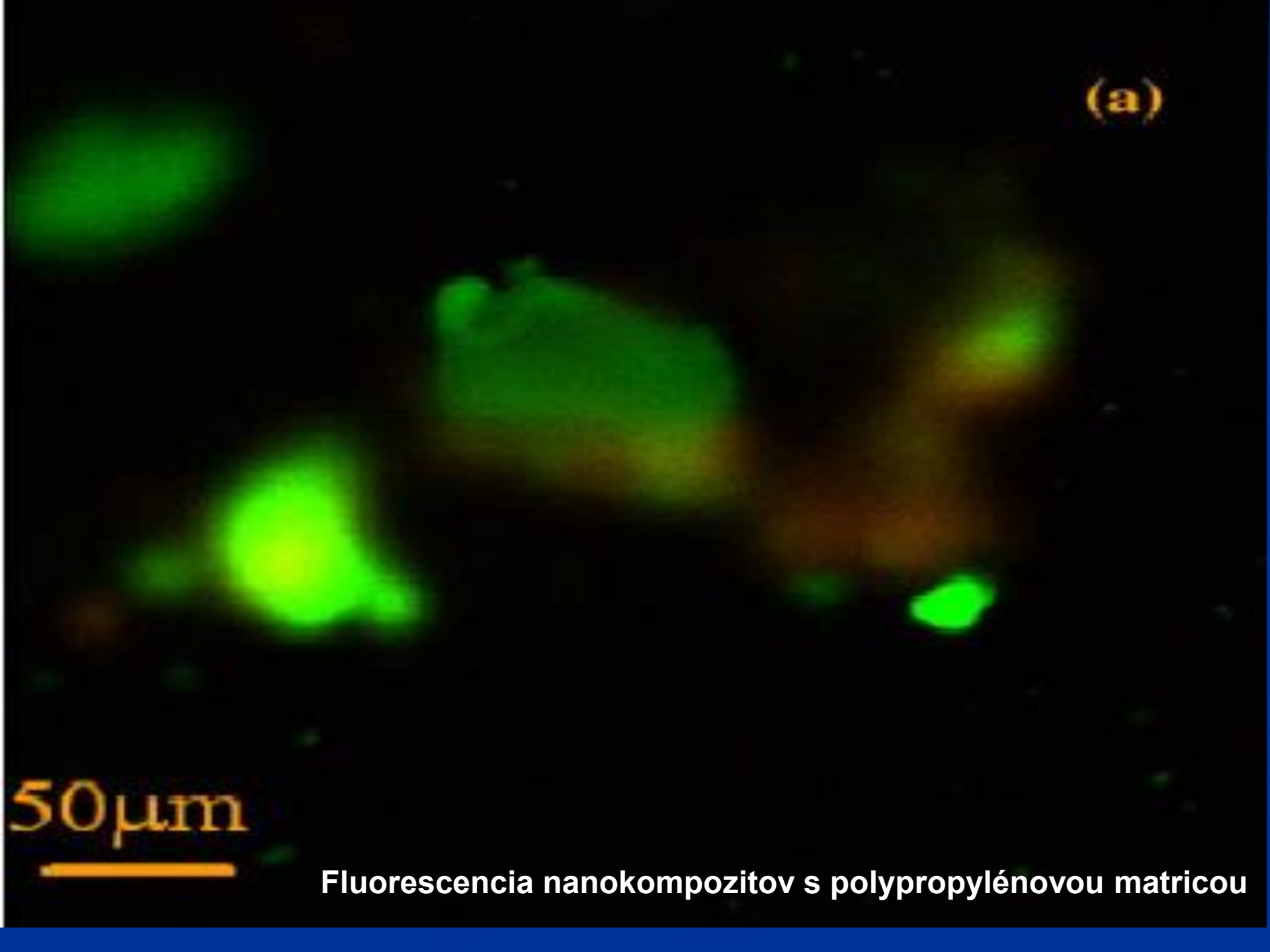
Konfokálna fluorescenčná spektroskopia je technikou, v ktorej sa spojuje zobrazovacia a spektroskopická technika

- používa sa ku štúdiu rozhrania matrice a plniva, veľkosti plniva a jeho rozptýlenia v matrici, čo súvisí so schopnosťou kompozitných materiálov prenášať molekuly farbiva smerom k viac polárnym anorganickým miestam

(a)

50  $\mu\text{m}$   


Fluorescencia nanokompozitov s polypropylénovou matricou



# Polymérne nanokompozity

Polymérne nanokompozity patria v súčasnej dobe medzi najviac rozvíjajúce sa materiály.

Oproti kompozitom sa vyznačujú mnohonásobne vyššou úrovňou disperzie plniva v polymérnej matrici.

Používanie nanočastíc v polymérnej matrici môže zvýšiť ich pevnosť, hustotu, odolnosť proti chemikáliám a znížiť horľavosť.

# Z hľadiska štruktúry sa polymérne nanokompozity rozdeľujú na:

- vrstevnaté
- vláknité
- disperzné

# Vlastnosti polymérnych nanokompozitov

Veľmi dobré mechanické vlastnosti, najmä pevnosť, pružnosť

Veľmi dobré bariérové vlastnosti - priepustnosť voči plynom a vzdušnej vlhkosti

Zvýšená tepelná odolnosť a rozmerová stabilita, nehorľavosť

Elektrická vodivosť

Transparentnosť, odolnosť voči poškrabaniu

# Použitie nanokompozitov

**V potravinárskom priemysle:**

**Obalové fólie na báze nanokompozitov sú priehľadné a pri menšej hrúbke majú lepšie bariérové vlastnosti (odolnosť voči vodnej pare, aromatickým látkam, kyslíku...)**

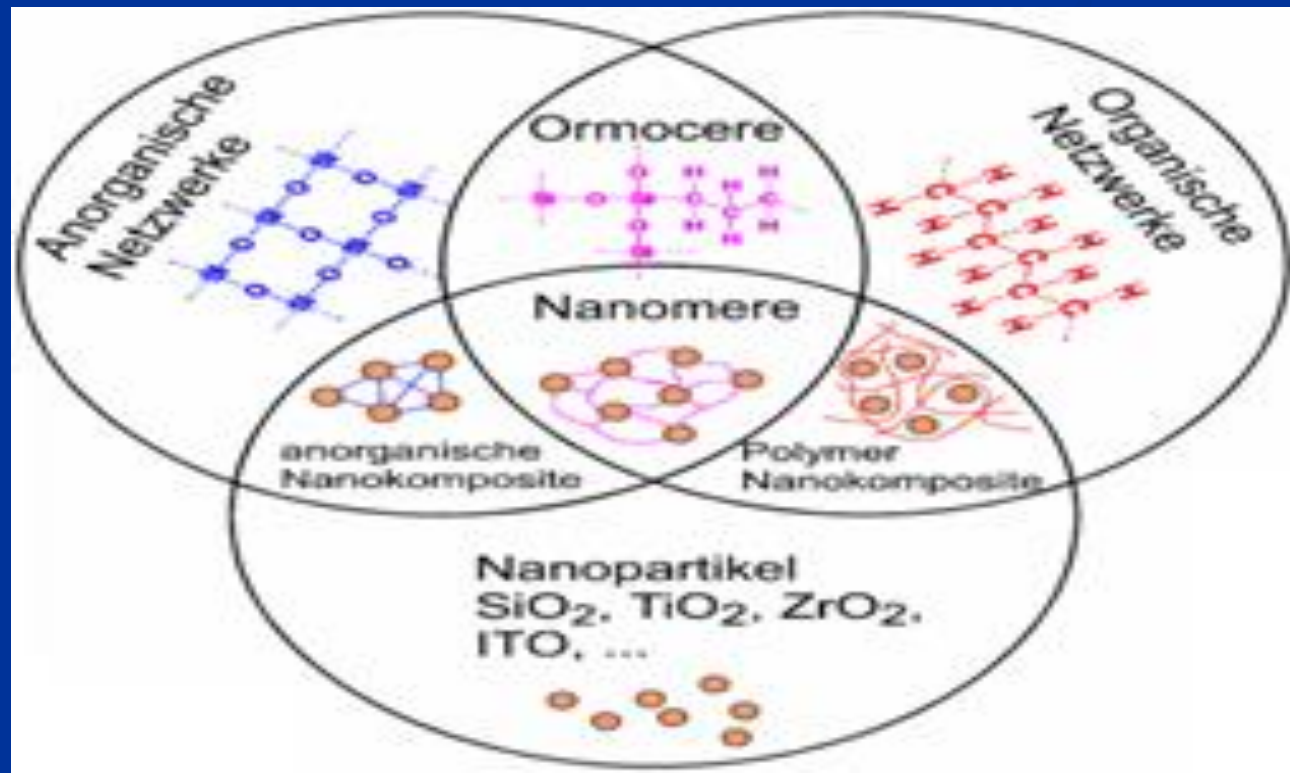
**lepšie mechanické vlastnosti (pevnosť, tuhosť...) než bežná fólia**

**Použitím obalových materiálov na báze nanokompozitov možno predĺžiť čerstvosť potravín.**

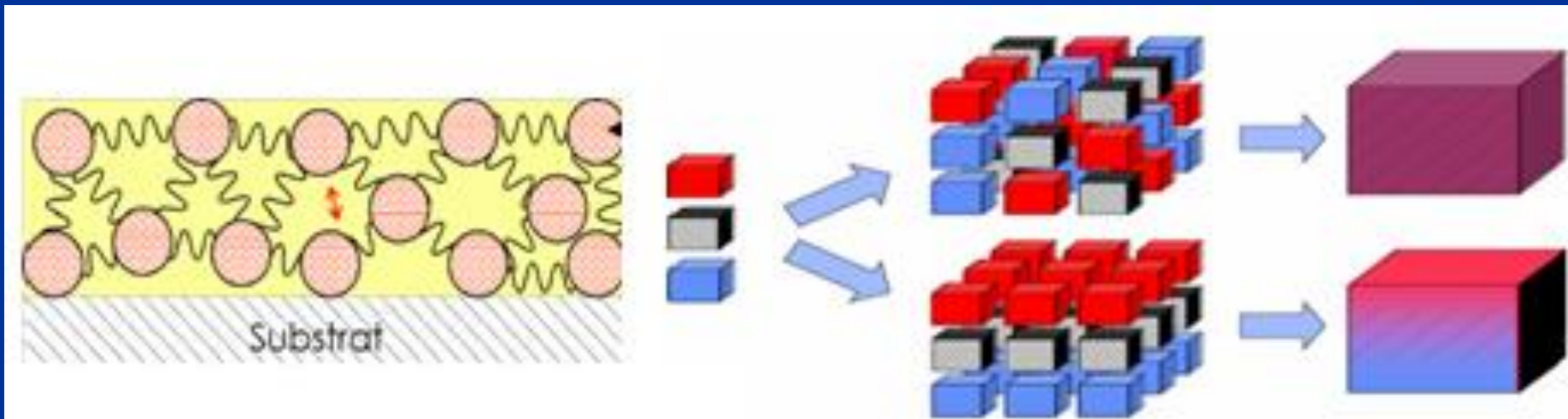
**Nanoplňivá**



V súčasnosti sa ako plnivá obsahujúce anorganické častice často používajú nanoplnivá, ktoré v závislosti od ich úpravy, spracovania a zabudovania z vláknotvorného polyméru môžu vytvoriť mikrokompozit a vo väčšej alebo menšej miere ovplyvniť viaceré vlastnosti.



**Vrstevnaté silikáty sú jedným typom (nano)plnív. Sú to organické materiály patriace do skupiny ílovitých materiálov, ktoré sa skladajú z navzájom spojených vrstvičiek galérií a lamiel.**



# Z hľadiska tvaru sa nanoplnivá delia na:

- vrstevnaté – prírodné minerály  
(montmorillonit, mastenec, hektorit, vermikulit, kaolinit, magadit).
- vláknité – syntetické  
(uhlíkové nanorúrky), prírodné (halloyzit)
- sférické – nanoštruktúrne kovy  
(Ag, Al, Ca, Fe, Li, Mg, Ga, Sr) a oxidy kovov  
( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ )

# Porovnanie základných charakteristík mikro a nanoplíniv

Okrem rozmerov sa mikro a nanokompozity líšia v mnohých ďalších parametroch

Vlastnosti	Nanoplínivá	Mikroplínivá
Merný povrch (m <sup>2</sup> /g)	500 -700	5.30
Aspektívny pomer	500- 1000	1.15
Obsah plniva v kompozite, (% hm)	< 5	30-50
Vzhľad	transparentné	nepriehľadné

# Príprava nanokompozitov

Polymerizácia v emulzii: pri tejto metóde sa najprv vytvorí disperzia organoólu v polárnom rozpúšťadle. Organoól napučiava v roztoku a na napučanom povrchu ílu sa vytvorí gélová štruktúra. Rozpustený polymér vo vhodnom rozpúšťadle sa primieša k roztoku organoólu a tak začne interkalovať medzi vrstvy ílu. Rozpúšťadlo sa zo systému odstráni vyparovaním alebo použitím vákua.

# Príprava nanokompozitov

Interkalácia v tavenine: pozostáva zo zmiešania taveniny polymérnej matrice s organoólom. Ak sú kompatibilné, tak polymér môže vnikáť medzi vrstvy silikátu a vytvárať interkalovaný alebo exfoliovaný nanokompozit. Systém je ohrievaný na vyššiu teplotu ako je teplota skelného prechodu.

# Príprava nanokompozitov

In situ polymerizácia: v prvom kroku tohto procesu sa organoíl nechá určitý čas napučiavať v monoméři. Polymerizácia závisí od polarity molekúl monoméru, povrchovej úpravy organoílu, ale aj od teploty napučiavania. Následná polyreakcia môže byť iniciovaná teplom alebo radiáciou, resp. difúziou vhodného iniciátora.

# Príprava nanokompozitov

Sól-gel proces: v tomto prípade sa príprava nanokompozitu skladá z viacerých krokov.

Najprv vstupuje do systému organický a anorganický prekursor, ktorý sa mieša v prítomnosti rozpúšťadla za vytvorenia hybridnej matrice. V druhom kroku sa pripraví roztok ílu miešaním pripravených produktov. V poslednom kroku nastáva tvorba nano-kompozitu vo forme filmu

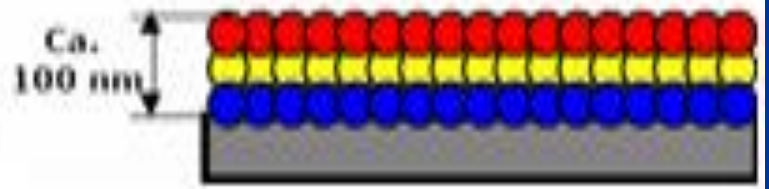
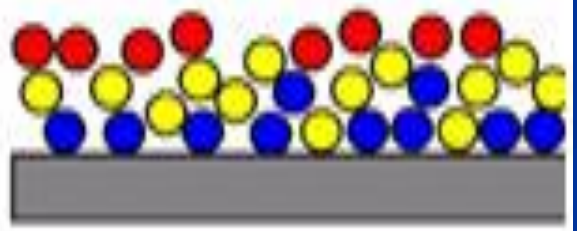
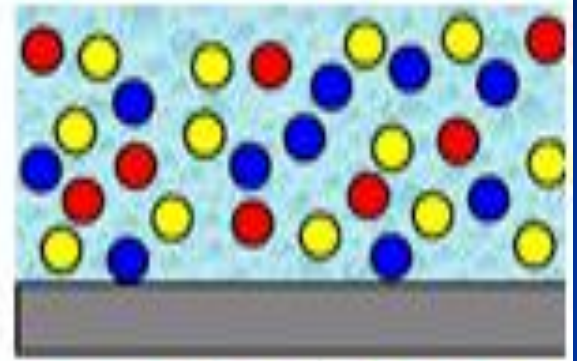
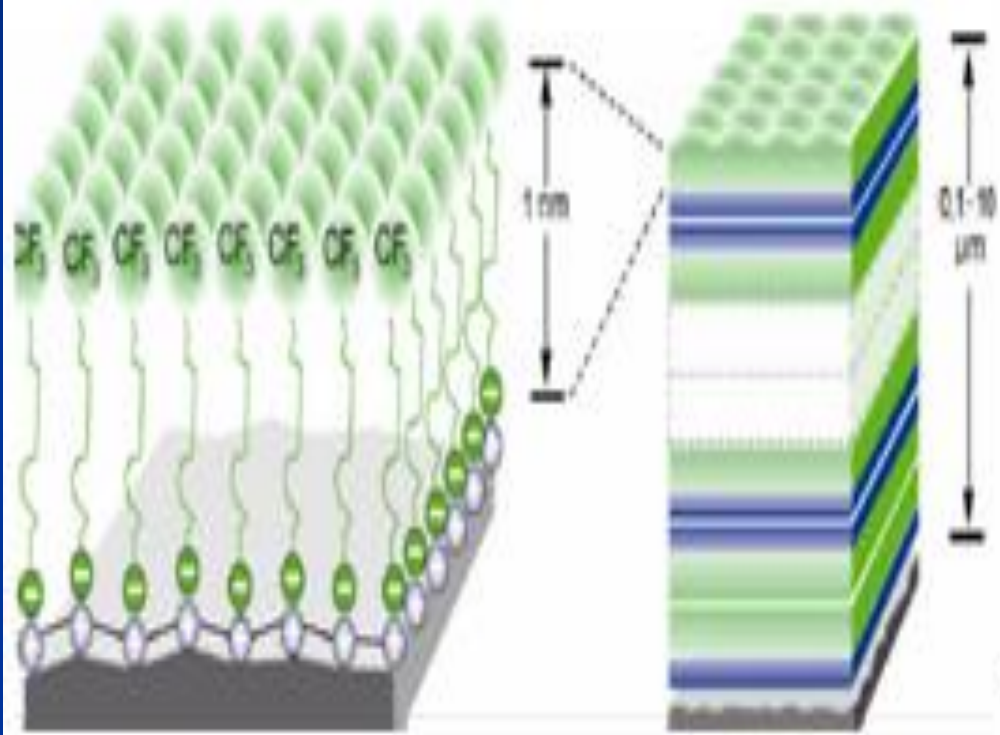


# Svetlé anorganické plnivá

V súčasnosti sa ako nanoaditíva obsahujúce anorganické častice často využívajú vrstevnaté silikáty, ktoré vytvárajú nanokompozity a vo väčšej či menšej miere ovplyvňujú viaceré vlastnosti. Vrstevnaté silikáty sú jedným z typov nanoplnív patriace do skupiny svetlých anorganických plnív. Sú to ílové materiály, ktoré sa skladajú z navzájom spojených vrstvičiek tzv. galérií a lamiel. Ílové materiály (silikáty), použité pri príprave polymérnych nanokompozitov, môžu byť prírodné alebo upravené.

# Vrstevnatý silikát

Vrstevnatý silikát zvyčajne používaný v nanokompozitoch má kryštalickú mriežku, ktorá pozostáva z dvojdimenzionálnych vrstiev, kde centrálna oktaedrová plocha obsahujúca katióny horčíka je spojená s dvoma vonkajšími silikátovými tetraedrami špičkou tak, že kyslíkové ióny oktaedrovej plochy patria aj tetraedrickej ploche. Tieto vrstvy sa usporadúvajú do zhlukov pomocou pravidelných van der Waalsových síl pôsobiacich medzi vrstvami



# Prírodný íl

Dôležitou vlastnosťou prírodných ílov je, že sú všeobecne hydrofilné a teda prirodzene neznášateľné s mnohými polymérmi. Pre ich úspešné použitie v nanokompozitoch polymér-íl, je potrebné, aby sa stali organofilné.

Zmeniť hydrofilné silikáty na viac organofóbne je možné výmenou hydratovaných katiónov medzivrstvy za katióny, ako sú napr. alkylammónium alebo alkylfosfónium.

**Modifikovaný íl tzv. organoíl je organofóbny, jeho povrchová energia je znížená a tak je viac kompatibilný a znášateľný s organickými polymérmi.**

**Tieto polyméry sú schopné interakcie medzi galérie nanoaditíva za určitých podmienok. Napr.: montmorilonit**

# Montmorilonit

Montmorilonit je veľmi často používaný vrstevnatý silikát. Je to aluminosilikát s vrstevnatou štruktúrou, v ktorom sú viazané silikátové  $\text{SiO}_4$  tetraédre a hlinité oktaédre  $\text{AlO}_6$  v pomere 2:1 a tvoria smektickú štruktúru.

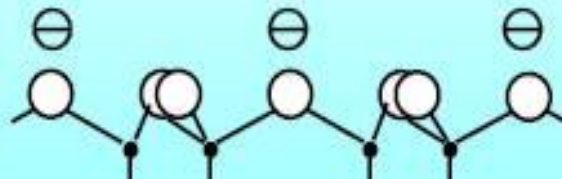
V kryštalickej mriežke montmorilonitu môže byť Al nahradený inými kovmi (napr. Mg a pod).

Mólová hmotnosť je značne vyššia ako mólová hmotnosť bežných komerčných polymérov a dosahuje hodnoty až  $1,3 \times 10^8$  g/mol.

# Schématické znázornenie štruktúry montmorilonitu

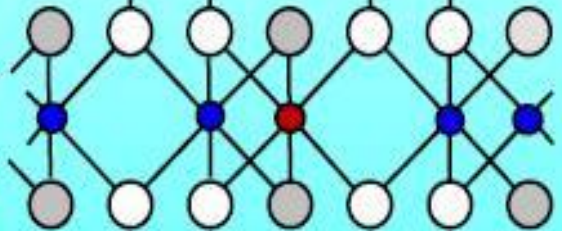
$\text{Na}^+ / \text{Ca}^{++}$

tetraedrická plocha



6 O  
4 Si

oktaedrická plocha



4 O + 2 OH

3,2  $\text{Al}^{+++}$  + 0,8  $\text{Mg}^{++}$

4 O + 2 OH

tetraedrická plocha



4 Si  
6 O