

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
UNIVERZITNÍ STUDIJNÍ PROGRAMY

Polyvinylové nanokompozity s uhlíkatými částicemi pro membrány

Polyvinyl nanocomposites with carbon particles for membrane

Autor:

Bc. Dominik Honěk

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

Ostrava 2016

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Univerzitní studijní programy
Centrum nanotechnologií

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Dominik Honěk**
Studijní program: N3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie
Téma: Polyvinylové nanokompozity s uhlíkatými částicemi pro membrány
Polyvinyl nanocomposites with carbon particles for membrane

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Práce je zaměřena na laboratorní přípravu nanokompozitu v podobě tenkého filmu. Polymerizace vinylového typu monoméru bude metodou in situ. Polymerní filmy budou charakterizovány z hlediska homogenity kompozitu a průchodu iontů, kompatibility složek vůči sobě.

Seznam doporučené odborné literatury:

F. Ebrahimi ed. Nanocomposites - New Trends and Developments. Rijeka, InTech. 2012. ISBN 978-953-51-0762-0.

G. Simha Martynková, K. Čech Barabaszová. Introduction to Nanocomposite Science of Layered and Tubular Materials. New York. Nova Science Publishers Inc. 2012. ISBN 978-1-60741-739-2.


R. Maguire ed. Advances in Nanofibers. Rijeka, InTech. 2013 ISBN 978-953-51-1209-9.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.**

Datum zadání: 20. 10. 2015

Datum odevzdání: 16. 05. 2016



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Petr Noskievič, CSc.
prorektor pro studium

VYSOKÁ ŠKOLA BAŇSKÁ
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
708 33 Ostrava-Poruba
17. listopadu 15/2172

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány na konci práce.

V Havířově dne 16.05.2016

.....

podpis autora

Tímto chci poděkovat své vedoucí diplomové práce paní doc. Ing. Gražyně Simha Martynkové Ph.D nejen za odborný přístup, připomínky a cenné rady po stránce profesní, ale také za ochotu a trpělivost, jimiž mě provázela při psaní této diplomové práce. Děkuji za provedení analýz ze skenovací elektronové mikroskopie Mgr. Kateřině Dědkové, Ph.D. a Ing. Kláře Drobíkové za analýzy na mikroskopu AFM.

Dále bych také rád poděkoval všem zaměstnancům VŠB-TUO za podporu a poskytnutí prostředků k dokončení diplomové práce.

Prohlašuji, že,

- jsem byl seznámen s tím, že se na mou diplomovou práci plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb., autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 - školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB - TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č.111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Havířově dne 16. 05. 2016

.....
jméno a příjmení studenta

adresa trvalého bydliště:

Dlouhá třída 57a/1047, Havířov - Město

Anotace

Tato diplomová práce je zaměřena na optimalizaci přípravy a charakterizaci nanokompozitních filmů typu polymer/uhlíkaté plnivo. Práce obsahuje teoretickou a praktickou část. Teoretická část se věnuje vlastnostem a použití polymeru (polyvinylacetátu) a uhlíkatých nanoplňiv (nanovlákná, nanotrubičky a grafenové vrstvy). Praktická část se věnuje přípravě nanokompozitních filmů typu polyvinylacetát/uhlíkaté plnivo, jejich charakterizaci pomocí skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, rentgenové difrakční analýzy a světelné mikroskopie. Cílem bylo připravit a charakterizovat nanokompozitní film sestávající z různých uhlíkatých nanoplňiv.

Klíčová slova: nanokompozit, polyvinylacetát, uhlíkatá nanovlákná, uhlíkatá nanotrubičky, oxidovaný grafen.

Vzor citace: HONĚK, Dominik. *Polyvinylové nanokompozity s uhlíkatými částicemi pro membrány*. Ostrava, 2016. 59 s. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

Annotation

This master's is focused on optimizing the preparation and characterization of nanocomposite films based on polymer/carbon filler. The thesis contains theoretical and practical part. The theoretical part describes properties and use of polymer (polyvinyl acetate) and carbon nanofillers (nanofibers, nanotubes and graphene sheets). The practical part deals with preparation of nanocomposite films based on polyvinyl acetate/carbon filler, their characterization by electron scanning microscopy, atomic force microscopy, x-ray diffraction analysis and light microscopy. The aim of this work was to obtain and characterise nanocomposite film composed of various carbon nanofillers.

Key words: nanocomposite, polyvinyl acetate, carbon nanofibers, carbon nanotubes, graphene oxide.

Specimen citation: HONĚK, Dominik. *Polyvinyl nanocomposites with carbon particles for membrane*. Ostrava, 2016. 59 s. Vysoká škola báňská - Technical University of Ostrava. Master's thesis supervisor doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.

Obsah

Seznam zkratk a symbolů	10
Úvod	12
1. Teoretická část	14
1.1 Cíle práce	15
1.2 Uhlík a uhlíkaté materiály	15
1.2.1 Uhlík	15
1.2.2 Uhlíkaté materiály	16
1.2.3 Uhlíkaté nanotrubičky	17
1.2.4 Uhlíkatá nanovláčna	20
1.2.5 Výroba uhlíkatých nanotrubiček	22
1.2.6 Oxidovaný grafen	24
1.3 Kompozitní materiály	25
1.3.1 Nanokompozitní materiály s polymerní maticí	27
1.3.2 In-situ polymerizace	28
1.4 Polyvinylacetát a jeho využití v membránách	29
1.4.1 Vinylacetát	29
1.4.2 Polyvinylacetát	29
1.4.3 PVAc a jeho využití v membránách	30
1.5 Polyvinylalkohol a jeho využití v membránách	31
1.5.1 Polyvinylalkohol	31
1.5.2 PVA a jeho využití v membránách	31
1.6 Benzoyl peroxid	32

2. Praktická část	34
2.1 Příprava uhlíkatých materiálů	35
2.1.1 Použité materiály a jejich vlastnosti	35
2.1.2 Čištění	36
2.1.3 Organofilizace	37
2.2 Nanokompozit – PVAc/uhlíkatý materiál	38
2.2.1 In-situ polymerizace VAc	38
2.2.2 Syntéza polymerních nanokompozitů	39
2.3 Metody charakterizace	40
2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie	40
2.3.2 Mikroskopie atomárních sil	42
2.3.3 Rentgenová difrakční analýza	46
2.3.4 Světelná mikroskopie	48
2.3.5 Stabilita nanokompozitního filmu	48
Závěr	51
Seznam obrázků	53
Seznam tabulek	54
Literatura	55

Seznam zkratek a symbolů

Symbol	Název
Å	Ångström, vedlejší jednotka SI, 1 Å= 0,1 nm
n, m	indexy uzlů atomů uhlíky v grafenové vrstvě
Pa, kPa, TPa	pascal, kilopascal, terapascal, jednotka SI a jejich násobky
A	amper, jednotka SI
V	volt, jednotka SI
mm, μ m, nm	milimetr, mikrometr, nanometr, jednotka SI
λ	tepelná vodivost, vedlejší jednotka SI
W	watt, vedlejší jednotka SI
K	kelvin, jednotka SI
kHz	kilohertz, jednotka SI
N	newton, jednotka SI
K_α	K-alfa čára rentgenového záření
L	L čára rentgenového záření

Zkratka	Název
MWNT	vícevrstevná uhlíkatá nanotrubička
c-MWNT	MWNT s koncentrickou texturou
h-MWNT	MWNT s texturou rybí kosti
b-MWNT	MWNT s bambusovou texturou
SWNT	jednovrstvá uhlíkatá nanotrubička
CNT	uhlíkatá nanotrubička
CNF	uhlíkaté nanovláknno
hm. %	hmotnostních procent
VAc	vinylacetát
PVAc	polyvinylacetát
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PS	polystyren
PNVCL	poly-N-vinylkaprolaktam
MPTMS	γ -merkaptopropyltrimethoxysilan
Bz ₂ O ₂	benzoylperoxid
DDT	dodocetyltrimetylamonium bromid
čišt	čištěný/čištění
GO	oxidovaný grafen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
EDX	energo-disperzní spektrometrie
AFM	mikroskopie atomárních sil
XRD	rentgenová difrakční spektrometrie
LM	světelná mikroskopie

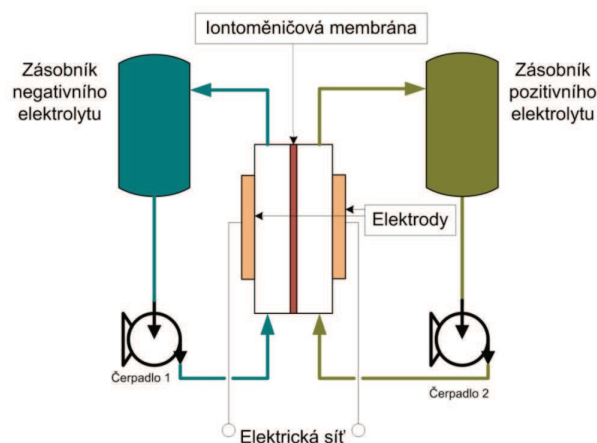
Úvod

Všichni lidé dnešního světa jsou závislí na elektrické energii. Pomáhá nám rozpo-
hybovat většinu strojů, počítače, domácí spotřebiče a obecně ulehčuje život. Výhodou
elektrické energie je její univerzálnost. Díky ní můžeme topit, svítit, jezdit autem, létat
v oblacích i ve vesmíru, či komunikovat na velké vzdálenosti v reálném čase. Nevýhodou je,
že ji sice dokážeme vyrobit, ale mnohem hůře se skladuje. Akumulátory schopné pojmout
obrovské množství energie, které by bylo možné ihned dodat do elektrické sítě neexis-
tují. Nejschopnějším typem „akumulátoru“ jsou přečerpávací vodní elektrárny, které jsou
schopny naběhnout a začít dodávat do sítě elektrickou energii v řádech desítek až stovek
MW v rámci několika desítek sekund. Pro domácí použití však žádný podobný zásobník
elektrické energie nebyl donedávna vyvinut a úspěšně použit.

Z hlediska skladování elektrické energie prožívají dnes svoji renesanci *redoxní průtočné
baterie* (viz. schéma na obr. 1). K získání elektrické energie z tohoto druhu baterií dochází
klasickým elektrochemickým způsobem – napětím mezi redoxními páry. Zásadním rozdílem
je, že tyto pár netvoří dvě rozdílné látky, nebo prvky, ale tvoří ho dva identické elektrolyty
líšící se pouze oxidačními čísly. Jedním z druhů průtočné baterie, která se začala dobře
prosazovat na energetickém trhu, je vanadiová průtočná baterie.

Výhodami průtočných baterií jsou:

- teoretická nekonečná kapacita, podobně jako u přečerpávacích vodních elektráren,
daná pouze objemem zásobníků elektrolytu
- vysoká účinnost (cca 80 %)
- široké spektrum využití v rozvodné síti – od malých domácích akumulátorů (v řádu
desítek kW) po akumulátor vyrovnávající výkyvy na větrných a solárních farmách
(řádově jednotky až desítky MW).



Obrázek 1: Schéma vanadiové průtočné baterie [1].

Jak je vidět ze schématu na obr. 1, jednou z klíčových komponent průtočné baterie je iontoměničová membrána. Nejpožívanějšími membránami jsou perfluorované membrány známé pod komerčními názvy Nafion[®], Aquivion[®], 3M^T M a další [2]. Všechny zmíněné typy membrán jsou flourované polymery, které při rozkladu tvoří škodlivé sloučeniny. Proto je snaha vytvořit technologii a materiál, který nebude tolik zatěžovat životní prostředí. Jednou z možností biodegradabilního materiálu je polyvinylacetátová membrána. Membrána byla již úspěšně využita v kompozitech s kovovými oxidy – např. TiO₂.

Uhlíkaté nanočástice byly zvoleny z důvodu jejich unikátních vlastností, které budou vylepšovat kompozitní film vyrobený z PVAc. Mezi tyto vlastnosti patří např. vysoká pevnost v tahu, elektrická vodivost, nízká měrná hmotnost, vysoká chemická odolnost. Tato kombinace matrice – PVAc a plniva – uhlíkaté materiály nebyla pro účely membrán ještě studována. Proto je snaha zhodnotit možnosti kompozitu k jeho využití jako membrány pro elektrochemické aplikace.

Toto bylo hlavní motivací pro vznik této diplomové práce – vyrobit nanokompozitní membránu polyvinylacetátového typu s uhlíkatými plnivem, která by mohla být používána jako alternativa komerčních flourovaných membrán.

1. Teoretická část

1.1 Cíle práce

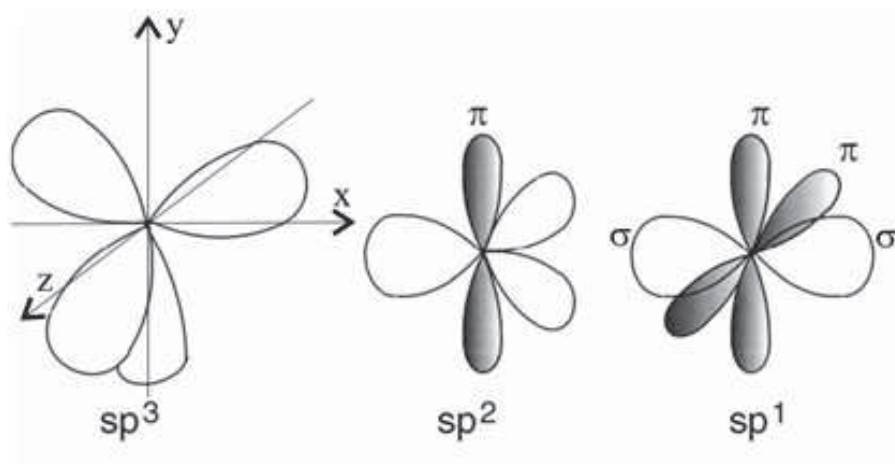
Cílem práce byla laboratorní příprava polymerního nanokompozitu v podobě tenkého filmu s nanočásticemi uhlíkatých materiálů. Polymerizace monomeru vinylového typu byla provedena metodou in-situ. Polymerní nanokompozity budou charakterizovány z hlediska homogenity kompozitu, kompatibility složek matrice-plnivo vůči sobě a stability filmu. Jako plniva byly zvoleny 3 typy uhlíkatých nanomateriálů a to 2 vláknité materiály: nanotrubičky a nanovlákná, a třetí vrstevnatý 2D materiál - oxidovaný grafen.

1.2 Uhlík a uhlíkaté materiály

1.2.1 Uhlík

Uhlík je chemický prvek patřící do IV.A podskupiny periodické soustavy s 6 elektrony v atomovém obalu. Jeho elektronová konfigurace v základním stavu je $(1s)^2$, $(2s)^2$, $(2p_x)^1$ a $(2p_y)^1$, valenční vrstva obsahuje 2 nespárované elektrony v p-orbitalech. Aby mohl vytvořit čtyři vazby a dosáhnout tak konfigurace elektronového oktetu, musí být excitován do valenčního stavu s konfigurací $(2s)^1$, $(2p_x)^1$, $(2p_y)^1$ a $(2p_z)^1$, ve kterém má čtyři nespárované elektrony. U všech čtyřech orbitalů dochází k hybridizaci typu sp. V závislosti na typu sloučeniny, v níž je uhlíkový atom přítomen, orbitály s a p hybridizují na typ sp^3 , sp^2 a sp. Hybridní orbitály sp^3 vznikají energetickým sjednocením jednoho orbitalu s a tří orbitalů p. Vzniklé čtyři hybridní orbitály ve sloučenině vytvoří čtyři σ -vazby mířící do vrcholů pravidelného tetraedru s vazebnými úhly $109,47^\circ$ (obr. 1.2.1). Tři hybridní orbitály sp^2 vzniknou hybridizací jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p. Tyto orbitály míří do vrcholů pravidelného trojúhelníku s vazebnými úhly 120° , kolmo na rovinu trojúhelníka zůstává orbital p. Ve sloučeninách tento typ hybridizace vytváří tři σ -vazby a jednu vazbu π . Hybridní sp orbitály vzniknou hybridizací jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p. Tímto způsobem vzniknou dva orbitály sp schopné vytvořit dvě σ -vazby, které vycházejí ze středového atomu uhlíku s vazebným úhlem 180° . Zbylé dva orbitály p vytváří rovinu kolmou na orbitály sp jsou schopny vytvořit ve sloučeninách dvě π -vazby.

Zmíněné π -vazby mohou být lokalizované mezi dvěma atomy uhlíku, nebo delokalizované – to znamená, že se rozprostírají mezi více než dvěma atomy uhlíku. Jednoduchým



Hybridní

orbitaly uhlíku (bílé) vzniklých typů sp^3 , sp^2 a sp [3].

příkladem může být struktura planární grafenové vrstvy, kde je každý atom uhlíku vázán k sousedním atomům σ -vazbami vytvořených použitím hybridních orbitalů sp^2 . Kolmo na grafenovou vrstvu zůstává na každém atomu uhlíku volný orbital $2p_z$, který je schopen vytvářet π -vazbu. Překrytím dvou sousedních orbitalů $2p_z$ vznikají delokalizované molekulární orbitaly. Superpozicí orbitalů vzniká výsledný mrak π -elektronů, rovnoměrně rozdělený mezi všemi uhlíkovými atomy grafenové vrstvy.

Uhlík je na Zemi zastoupen v relativně malém množství proti jiným prvkům (Fe, Ni), přesto je mnohem významnější než ostatní prvky. Charakteristickou vlastností atomů uhlíku je schopnost vytvářet řetězce, která vyplývá z mimořádné pevnosti jednoduché i násobné vazby uhlík-uhlík. Uhlík se v přírodě vyskytuje jak v elementárním stavu (grafit, diamant, saze), tak ve formě organických i anorganických sloučenin. Počet organických sloučenin s vodíkem a dalšími nekovy (cca 20 milionů) výrazně převyšuje počet anorganických sloučenin a dal vzniknout oboru označovaném organická chemie.

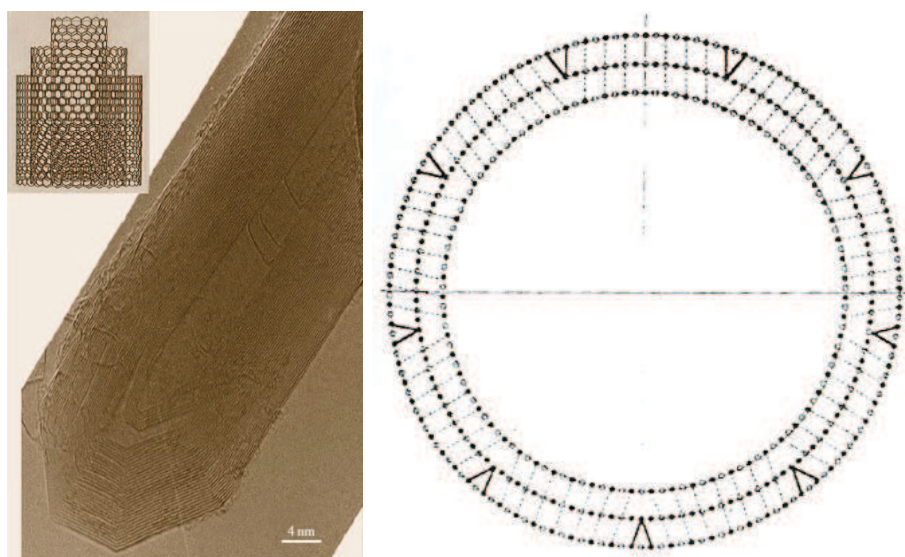
1.2.2 Uhlíkaté materiály

Jako uhlíkaté materiály jsou obecně označovány anorganické pevné látky s vysokým procentuálním zastoupením uhlíku. Tyto látky jsou z chemického hlediska dosti uniformní, nicméně v závislosti na uspořádání uhlíkových atomů ve vnitřní struktuře nalézáme v okolním světě uhlíkaté materiály s různou mírou uspořádanosti – od vysoce uspořádaných (krystalických) materiálů po struktury s nízkou uspořádaností (amorfní).

V následujících kapitolách jsou uvedeny jednotlivé příklady nanostruktur se zaměřením na uhlíkaté nanostruktury a jejich využití.

1.2.3 Uhlíkaté nanotrubičky

Jako první publikoval objev uhlíkatých nanotrubiček v roce 1991 S. Iijima, poté co studoval povrch grafitové elektrody po elektrickém výboji. Vlákna, která našel na povrchu, byla rovná, s průměrem několika nanometrů a s vlastnostmi blízkými ideálnímu grafitovému vláknu. Jsou to tedy válcovité útvary vzniklé sbalením jedné nebo více grafitových vrstev. Podle počtu vrstev se uhlíkaté nanotrubičky dělí na dva základní strukturální typy – jednovrstevné a vícevrstevné. [6]



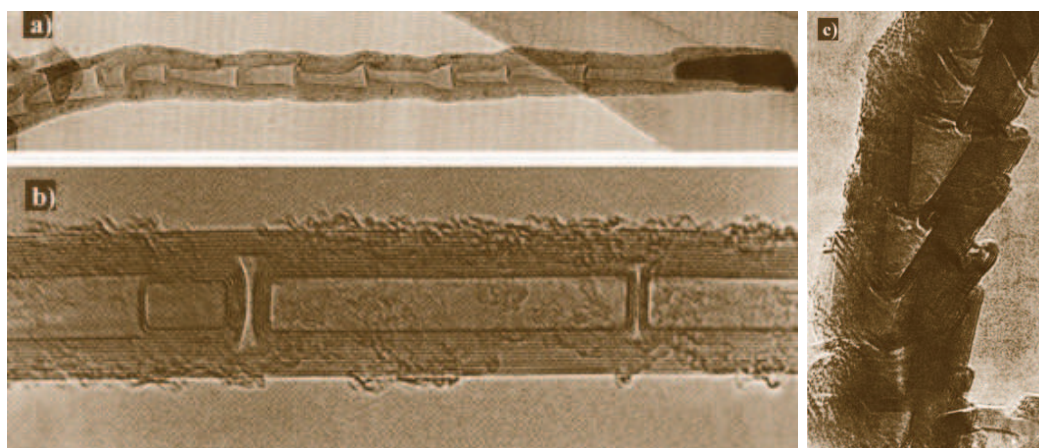
Obrázek 1.1: Podélný řez uhlíkatou nanotrubičkou pomocí HRTEM (vlevo) [7], znázornění poruch a odchýlení od ideální grafitické struktury při sbalení vrstev (vpravo) [6].

Vícevrstevné nanotrubičky

Vícevrstevnaté nanotrubičky (angl. zkratka MWNT – multi walled carbon nanotube obr. 1.1) jsou tvořeny několika grafitovými vrstvami se vzdáleností 3,4 Å mezi sebou. Hodnota vnějšího průměru nanotrubiček bývá 20 až 250 Å, vnitřní průměr nanotrubiček činí většinou 10 až 80 Å. U vnějších vrstev vzhledem k jejich rostoucímu průměru dochází ke vzniku poruch, které lze vidět na obr. 1.1. Platí úměra - čím více

vrstev, tím více těchto strukturních poruch vzniká [6]. Nejjednodušší sbalení MWNT je takové, kdy jsou jednotlivé vrstvy se zvětšujícím se poloměrem zakřivení nabaleny na sebe (obr. 1.1). Tato struktura je označována jako typ s koncentrickou texturou – c-MWNT. Atomy uhlíku v této textuře nikdy nedosáhnou ideálního grafitického uspořádání, ale se zvětšujícím se zakřivením a s mírou násobnosti vrstev (10 a více) se klad uhlíkových atomů ve směru kolmém na vrstvy začíná blížit struktuře grafitu. Nejvyšší míru uspořádání mají trubičky s tzv. fasetovou morfologií. Malé domény (fasety) mají uspořádání atomů uhlíku ve vrstvách nad sebou blízké grafitu, vzniku těchto faset lze dosáhnout například postupným zahříváním za vysoké teploty (cca 2500 °C) v inertní atmosféře [6].

Další strukturní typ vícevrstevných nanotrubiček má diagonální texturu ve tvaru „rybí kosti“ (z angl. herringbone, h-MWNT). Grafenové vrstvy jsou v ní uloženy tak, že s osou trubičky svírají určitý úhel. Jeho velikost je různá v závislosti na podmínkách přípravy. Pokud hodnota úhlu mezi osou a grafenovými vrstvami je v krajním případě rovna 0°, odpovídá již zcela koncentrické textuře c-MWNT. v opačném případě, pokud jsou grafenové vrstvy uloženy kolmo k ose vlákna, vlákno přestává být tubulární a jednalo by se pouze o výřez ve tvaru vlákna z grafitu [6].



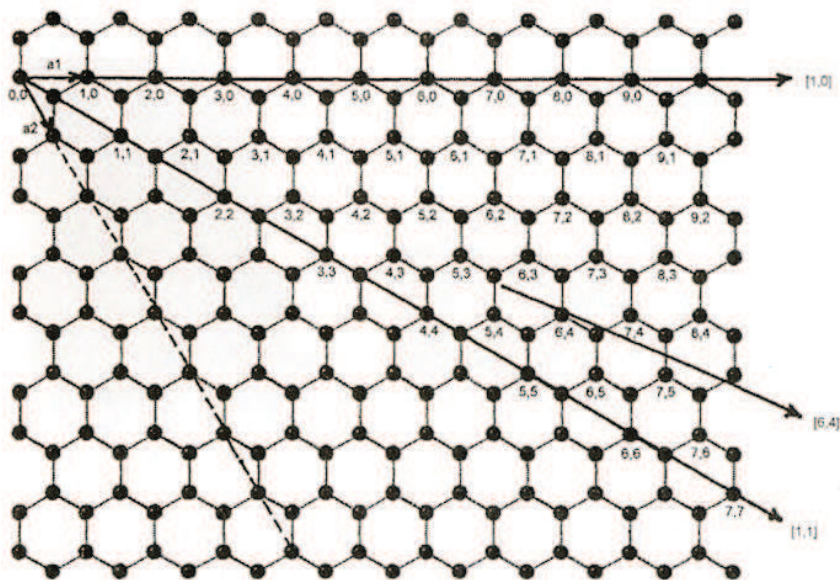
Obrázek 1.2: a) a c) fotografie textury rybí kosti (h-MWNT), b) fotografie bambusového texturního typu (b-MWNT) z transmisní elektronové mikroskopie [7].

Stává se také, že uhlíkaté nanotrubičky nejsou nekonečně dlouhé ve své vnitřní struktuře. Jejich vnitřní prostor může být oddělen přepážkami. Tato textura se nazývá bambusová, je označena b-MWNT (viz obr. 1.2 a často doprovází již výše dva zmíněné typy. Výsledné označení kombinované textury je bc-MWNT, kdy se jedná o koncen-

trickou strukturu s přepážkami, nebo bh-MWNT, která je kombinací textury rybí kosti s přepážkami (obr. 1.2).

Jednovrstevné nanotrubičky

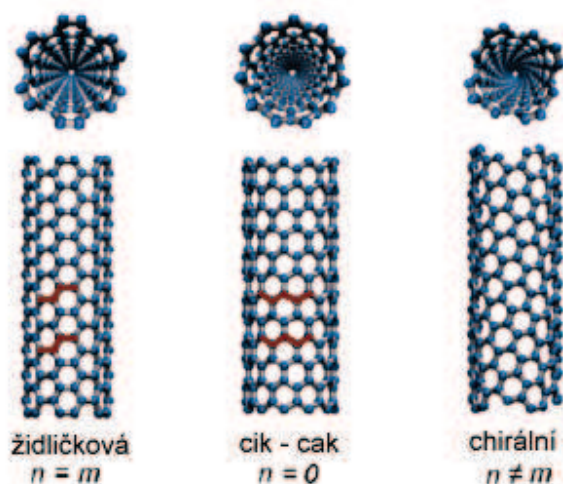
Sbalení pouze jedné vrstvy vznikají jednovrstevné uhlíkaté nanotrubičky, také označovány jako SWNT – z angl. single walled nanotube. Jejich výsledný průměr po sbalení leží v rozměrech 10 až 20 Å. Výsledná struktura jednovrstevné nanotrubičky závisí nejvíce na směru sbalení grafenové vrstvy, které je označeno směrem s indexy $[n,m]$. Zdefinujme počáteční vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 v základní struktuře grafenové vrstvy a zaindexujeme souřadnice atomů stejně jako je zobrazeno na obr. 1.3.



Obrázek 1.3: Indexace uzlů (atomů uhlíku) grafenové vrstvy s definovanými vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 a s naznačenými směry sbalení pomocí celočíselných násobků $n\mathbf{a}_1$ a $m\mathbf{a}_2$ [6].

Při sbalení podle vektoru $[1,1]$, resp. $[n,n]$, kde n je jakékoliv celé číslo, vznikne tzv. židličková struktura (angl. armchair). Při sbalení ve směru $[1,0]$ taktéž označovaném jako $[n,0]$ vznikne tzv. cik-cak struktura (v angl. literatuře zig-zag). Při sbalení podle jiných souřadnic uzlů ($n \neq m \neq 0$) vzniká tzv. chirální struktura (viz obr. 1.4 vpravo) [6, 7].

CNT představují konkrétní a ideální strukturní sbalení grafenové vrstvy do tubulární podoby. SWNT si zachovaly nejlepší chemické, mechanické, fyzikální, tepelné a optické vlastnosti, čímž ale zároveň znemožňují jejich vlastní modifikaci. Pro průmyslové účely a



Obrázek 1.4: Ukázka stěny SWNT při sbalení podle vektoru $[n,0]$ – židličková struktura, $[n,n]$ - cik-cak struktura a chirální struktura při $[n,m]$ (přejato a upraveno z [8]).

další využití se lépe pracuje se strukturou obsahující defekty, na kterých lze CNT modifikovat. Proto je také velmi důležitý další uhlíkatý nanomateriál, který nemá tak ideální strukturu, ale spíše turbostratické uspořádání, a tímto materiálem jsou uhlíkatá nanovlákná.

1.2.4 Uhlíkatá nanovlákná

Vlákná obecně jsou dělena podle původu na organická a anorganická. K základním typům organických vlákn jsou řazena vlákna z bavlny, vlny, hedvábí a jiných přírodních materiálů. K anorganickým vláknům pak patří skupiny skelných, keramických, optických a uhlíkových vláken. Nanovlákná je tuhé těleso, u kterého se průměr vlákna pohybuje v rozsahu desítek až stovek nanometrů a délka vlákna od desítek nanometrů až po stovky mikrometrů [CEN ISO/Ts 27687, 3/2011]. Jako první vyrobil uhlíkaté vlákno Thomas Alva Edison v roce 1879, kdy se mu podařilo zkarbonizovat nit z bavlny, kterou chtěl využít v žárovce. Jeho karbonizovaná nit nevykazovala vysokou teplotní odolnost a tak po sérii experimentů nahradil uhlíkaté vlákno wolframovým. Kromě dalších pokusů vylepšit proces karbonizace nastává rozmach výroby uhlíkatých vláken až v období po druhé světové válce v padesát a šedesátých letech. Hlavním iniciátorem vývoje a rozšíření vláken byl letecký průmysl, který potřeboval pro své konstrukce lehký materiál s vysokou pevností. Počáteční náklady byly vysoké, jednalo se například o výrobu vláken z ropné smoly v Ja-

ponsku (první v roce 1961) nebo z viskózní tkaniny v USA (v roce 1975). Od té doby do dnešních dní byly procesy výroby vláken optimalizovány a vylepšeny natolik, že se z uhlíkatech vláken stal dostupný materiál. Mezi hlavní přednosti těchto vláken patří vysoká porozita, vysoká hodnota specifického povrchu, malá velikost pórů, vysoká pevnost v tahu, vysoký modul pružnosti v tahu a nízká hustota. Potřebný průmyslový materiál může být vlákno vylepšeno po stránce elektrických, teplotních i optických vlastností, mechanické pevnosti a odolnosti nebo propustnosti plynům a kapalinám.



Obrázek 1.5: Nanovlákná schopná unést slunéčko sedmítečné [4].

Uhlíkatá nanovlákná nadále vylepšují vlastnosti uhlíkatých vláken – mechanické, fyzikální i chemické. Jsou ještě lehčí – mají ještě nižší hustotu, vyšší modul pružnosti v tahu, lepší elektrické i tepelné vodivostní vlastnosti. Dále jsme v dnešní době schopni nanovláknům fyzikálně nebo chemicky modifikovat jejich povrchovou vrstvu, čímž výrazně ovlivňujeme jejich reaktivitu a interakce s okolím. Lze tak vylepšit povrchové vlastnosti některých materiálů k získání superhydrofobní nebo superhydrofilní struktury. Takto upravená vlákna se využívají v oblasti vzdušných filtrací, kde zadržují submikronové částice, včetně virů a bakterií. Další využití je například v lékařství, potravinářství, elektronice, vojenském průmyslu, bankovníctví, textilnictví atd. [5].

1.2.5 Výroba uhlíkatých nanotrubiček

Technologií, jak účelně, ekonomicky a rychle vyrobit uhlíkaté nanotrubičky, je v dnešní době více. Rozdělením technologií podle typu prekurzoru dostáváme skupinu metod, která využívá pevného uhlíkového zdroje. V této skupině jsou tři specifické metody výroby nanotrubiček – syntéza nanotrubiček v elektrickém oblouku, laserová ablace a využití solární energie k výrobě nanotrubiček. Pro všechny tři platí, že mají podobné procesní podmínky: vysoká teplota média (od 800 do 6000 °C) a zdrojem je pevný grafitový terčik, na kterém dochází k syntéze nanotrubiček. Druhá skupina metod využívá plynného uhlíkového zdroje [6].

Jak bylo již bylo popsáno v předchozí kapitole, uhlíkaté nanotrubičky byly poprvé pozorovány v sazích na povrchu grafitové elektrody při syntéze fullerenu. Průchodem proudem při vzniku elektrického oblouku dochází k odpaření uhlíku z elektrody za přítomnosti katalyzátoru (Fe, Ni, Co, Y, B, Ga aj.) v atmosféře inertního plynu. Na povrchu elektrody a v jejím bezprostředním okolí se po iniciování elektrického oblouku vytvoří plazma ze směsi uhlíkových par, katalyzátoru a inertního plynu. Nanotrubičky se pak vytvářejí na povrchu katody při tlaku 500 torr (cca 70 kPa), napětí 20 V a proudu 50-100 A. Touto metodou jsou hlavně připravovány MWNT. Pro úspěšnou výrobu jednovrstevných nanotrubiček byly využity bimetalické katalyzátory Co-Ni, Co-Pt a Ni-Y. SWNT se usazují na stěnách okolo katody společně s amorfním uhlíkem a nanočásticemi katalyzátoru. Účinnost výroby SWNT syntézou v elektrickém oblouku je nižší než MWNT. Pro SWNT je vhodnější použít druhou metodu – laserovou ablaci [6].

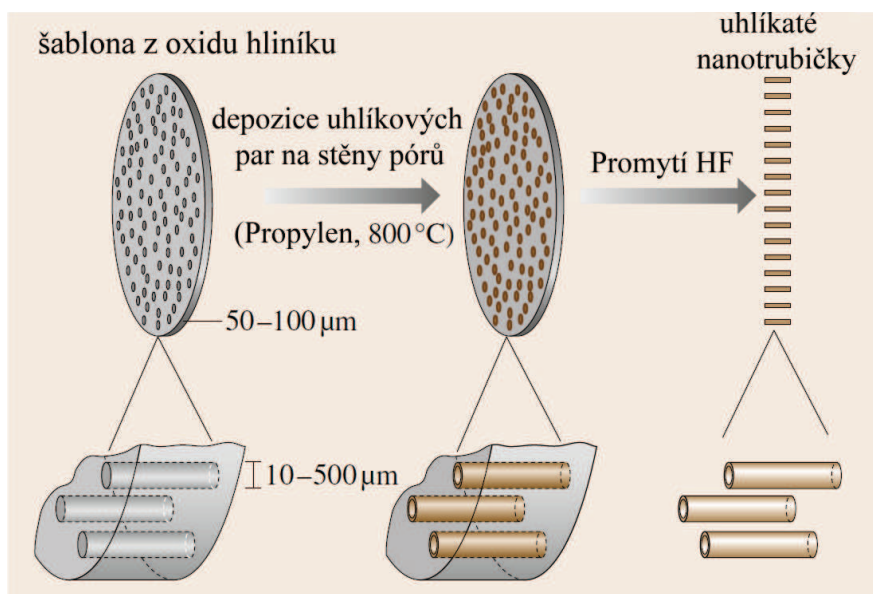
Laserová ablace byla poprvé podrobně popsána k využití syntézy nanotrubiček až v roce 1996, její dopad na studium nanotrubiček byl ovšem ohromný. Tato metoda umožňuje přípravu poměrně čistých nanotrubiček, které jsou sbaleny podle směru $[n,n]$. Jednou z technologií laserové ablace je metoda přímého laserového vypařování kompozitu grafitu a kovů (např. cca 1% Co-Ni) v heliové atmosféře, při zahřívání celého systému do přibližně 1200°C. Takto byly připraveny uhlíkaté nanotrubičky o průměru 1 až 5 nm. Poloměr nanotrubiček narůstá s vyšší teplotou ohřevu (800 - 1200°C) [6].

Poslední metoda, kterou bych rád zmínil u syntéz s použitím pevného uhlíkového zdroje, je využití modifikované solární pece. Modifikace spočívala ve zvýšení výkonu tohoto zařízení, kdy při nízkých teplotách dochází ke vzniku fullerenu, při vyšších teplotách (okolo

3500°C) v kelímku s grafitovým práškem dochází k preferované syntéze nanotrubiček. Princip metody je založen na rychlé sublimaci uhlíku a přítomného kovového katalyzátoru, jež jsou unášeny inertním plynem a kondenzují na studených stěnách teplotního stínítka [6].

Druhá skupina metod je založena na syntéze nanotrubiček z plynného uhlíkového zdroje. Jedná se o katalytickou syntézu a podobně jak u pevných metod, jsou pro výrobu nanotrubiček důležité přechodové kovy (Fe, Co, Ni, Mo), na jejichž částicích dochází k růstu trubiček. Zdrojem plynného uhlíku může být například acetylen, který je tepelně rozložen na povrchu částic kobaltu při teplotách 800 – 1500 °C [11]. Takto vzniklá nanovlákná nejsou dobře grafitizována a obsahují velké množství různých strukturních defektů. Při využití katalyzátoru Mo v CO atmosféře však byly úspěšně syntetizovány SWNT o průměru 5 nm [10].

Jiná technologie, která nevyužívá katalyzátoru při výrobě, se nazývá „šablonová“. Dochází při ní k depozici uhlíku na stěny porovité šablony, která je následně odstraněna (viz obr. 1.6). Její obrovskou výhodou je čistota vyrobených SWNT nebo MWNT, protože nedochází ke kontaminaci katalyzátorem. Nejmenší možný průměr nanotrubiček získaných šablonovou technologií byl 4 Å [7].



Obrázek 1.6: Princip šablonové techniky přípravy SWNT nebo c-MWNT (převzato a upraveno z [7]).

Využití a aplikace uhlíkatých nanotrubiček

V literatuře a již proběhlých výzkumech zaměřených na výzkum a využití uhlíkatých nanotrubiček vyplývá, že jejich aplikace jsou založeny na jedinečné elektronové struktuře, dobrých mechanických vlastnostech a fyzikálních vlastnostech. Elektronické aplikace jsou většinou vztaženy k SWNT, u ostatních byly zkoumány a využity oba typy – SWNT i MWNT. Jednou ze zajímavých aplikací CNT je připojení trubičky na hrot mikroskopie atomárních sil, kde dokáže velmi přesně a s velmi jemným rozlišením změřit výšku prudkých schodů nebo hlubokých údolí a prasklin v povrchu materiálu. CNT byly také úspěšně využity jako mikroelektrody v elektrokatalytických reakcích [6].

Otevřené SWNT a MWNT byly úspěšně zkoumány pro akumulaci vodíku. Z těchto experimentů pak vzešly mimo jiné vodíkové Ni-SWNT a Ni-MWNT elektrody, které vykazují podobné vlastnosti jako kovové hybridní elektrody v Ni-MH bateriích. Při použití Ni-CNT elektrod by bylo dosaženo nízké hmotnosti, vysokého výkonu a jejich dlouhodobé životnosti [6].

Důležitou aplikační oblastí CNT jsou kompozitní materiály, které jsou intenzivně zkoumány a využívány v mnoha specifických oborech např. v kosmonautice, automobilovém a leteckém průmyslu, stavebnictví, elektronice a v neposlední řadě také ve sportu. Nejobsáhleji jsou prostudovány kompozitní materiály typu CNT/polymer, jsou však známy a používány i kompozity s kovovou i keramickou maticí – jimi se zabývá kapitola 1.3 a 1.3.1.

1.2.6 Oxidovaný grafen

Grafen, nebo také grafenová vrstva, byl poprvé připraven až v roce 2004 na univerzitě v Manchesteru [12], přestože byl jako materiál předpokládán už ve 40. letech minulého století a využíván jako model pro teoretické výpočty ve kvantové elektrodynamice [13]. Grafen představuje dvojrozměrně periodickou planární síť uhlíkových atomů uspořádaných do šestiúhelníků. Každý atom uhlíku v grafenové vrstvě je vázán se třemi sousedícími atomy uhlíku kovalentními σ -vazbami, které byly vytvořeny použitím hybridních sp^2 orbitalů. Vazebný úhel má hodnotu 120° . Na každém uhlíku zůstává po jednom orbitalu $2p_x$, který je orientován kolmo na grafenovou vrstvu a je schopen vytvořit π -vazbu. Následnou

superpozicí p_x orbitalů u sousedních atomů uhlíku dochází ke vzniku dolekolizovaných π -vazeb. Vzdálenost atomů uhlíku v grafenu činí 1,417 Å [6]. V praxi se grafen rozlišuje na tři druhy – monovrstevnatý grafen, dvojrstvý grafen a 3-10 vrstvý grafen. Při vyšším počtu vrstev se hovoří o grafitu. Monovrstevnatý a dvojrstvý grafen vykazují podobné elektronové vlastnosti. Elektronové spektrální záznamy mono- a dvojrstevného grafenu mají charakter polovodiče s nulovým zakázaným pásem s jedním typem elektronové a děrové vodivosti [13].

Grafen patří k nejpevnějším materiálům světa. Mechanická odolnost je odvozena od vysoké uspořádanosti krystalové mřížky a čistoty [14]. Na mikroskopu atomárních sil bylo provedeno měření pevnosti a pružnosti při působení hrotu kolmo k rovině grafenu. K protržení grafenové vrstvy došlo při změřeném tlaku 42 Pa, stanovený Youngův modul pružnosti v tomto experimentu činil $E = 1\text{TPa}$ [16]. Unikátní je také jeho tepelná a elektrická vodivost ve směru po grafenové vrstvě. Tepelná vodivost při pokojové teplotě dosahuje hodnot $\lambda = 600\text{-}5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [14], v porovnání s tepelnou vodivostí stříbra ($\lambda = 429\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a mědi ($\lambda = 421\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) je tímto řazen mezi nejlepší vodiče tepla [15].

Připravit čistý bezdefektní grafen vyžaduje sofistikovanou technologii. Obvykle vzniknou v grafenu během přípravy defekty spojeny s oxidací grafenové vrstvy. Při aplikacích se pak nemluví o grafenu jako čistém absolutně ideálním materiálu, ale o oxidovaném grafenu (GO).

1.3 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály (zkr. kompozity) jsou materiály, které se skládají ze dvou a více fází vzájemně rozlišitelných a oddělených rozhraním [18]. Primární fáze – pojmenovaná jako matrice nebo pojivo – je doplněna zpravidla do 5 hm. % sekundární fází. Tato minoritní fáze se nazývá plnivo. Hlavním účelem plniva je zlepšení fyzikálních a chemických vlastností matrice. Matrice zase chrání plnivo a přenáší působení vnějších sil rovnoměrně na plnivo. Podle druhu materiálu použitých do tvorby nového kompozitu si můžeme de facto vymyslet a namodelovat jakýkoliv materiál s jakýmikoliv vlastnostmi. Jediným a hlavním problémem je komerční rentabilita a návratnost výzkumu a výroby takového

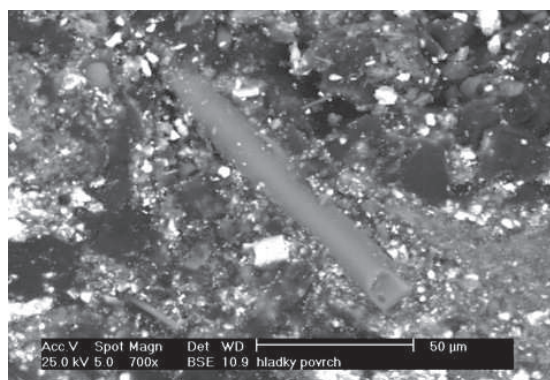
kompozitu. Proto se neustále testují a zkoumají nové a pokud možno levnější možnosti výroby kompozitu s definovanými vlastnostmi.

Matrice přejímá hlavní vlastnosti svého materiálu a podle druhu materiálu se dělí do tří kategorií:

- materiály s kovovou maticí
- materiály s keramickou maticí
- materiály s polymerní maticí.

Jako plnivo můžou být využity vesměs všechny známé materiály organického i anorganického původu. Plniva se dělí podle převažujících rozměrů na destičky, vlákna, částicová a hybridní plniva, která zahrnují kombinace předchozích [19]. Podle velikosti jsou plniva dělena na:

- makrokompozitní – velikost částic plniva ve všech směrech převyšuje 1 mm
- mikrokompozitní – velikost částic plniva aspoň v jednom rozměru je v řádu μm
- nanokompozitní – velikost částic plniva aspoň v jednom rozměru je nejvýše 100 nm.



Obrázek 1.7: Ilustrační příklad mikrokompozitu – povrch brzdové destičky s mikrovlákny zobrazený pomocí SEM (zvětšeno 700x).

Nejrychleji rostoucím segmentem kompozitních materiálů jsou materiály třetí skupiny označované jako nanokompozitní materiály. Plnivem jsou nanometrické (příp. nanostrukturované), přírodní či uměle vytvořené částice. Jako nanometrické materiály je označováno široké spektrum materiálů. Základním charakteristickým znakem je, že velikost aspoň v jednom rozměru tří-dimenzionálního systému je menší než 100 nm. Podle počtu směrů rozlišuje jedno-dimenzionální nanomateriály (nanodestičky), dvou-dimenzionální

(nanovlákna, nanotrubičky, nanodrátky), tří-dimenzionální (nanočástice) a amorfní nanomateriály, které nevykazují žádný preferovaný „nanosměr“. Zatímco vlastnosti makromateriálů tzv. *bulk* materiálů závisí pouze na vnitřní krystalo-chemické struktuře, vlastnosti nanomateriálů jsou zásadně ovlivněny morfologií částic, velikosti specifického povrchu a vzájemnými interakcemi mezi nanočásticemi [20]. Výsledné nanokompozity mohou významně vylepšit své mechanické vlastnosti (modul pružnosti, tahu, tvrdost), elektrickou vodivost, snížit vodě/paro-propustnost, chemickou odolnost, vyvolat samozhášecí schopnosti, modifikovat vnější povrch a optické vlastnosti [21].

Tabulka 1.1: Různé typy matic a plniv v nanokompozitech [17].

Matrice	Příklad nanokompozitu
Kovová	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT, Cu-Sn/CNT
Keramická	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT
Polymerní	Termoplast/termosetní, polymer/vrstevnatý silikát, polymer/TiO ₂ , polymer/CNT, polymer/podvojný vrstevnatý hydroxid

1.3.1 Nanokompozitní materiály s polymerní maticí

Přidáním množství nanočástic do polymerní matrice ve správním poměru k matici dojde k naprostému využití podstaty a vlastností těchto nanočástic a tím k dramatickému zlepšení chování polymerní matrice. Pokud je zachována dobrá, nejlépe homogenní, disperze nanočástic v kompozitu, lze tímto postupem efektivně zachovat pružnost a ohebnost polymerního kompozitu i přesto, že charakter nanočástic je absolutně odlišný – obvykle pevné, neohebné částice. Efekt přidaných nanočástic může být až tak velký, že změní či převýší základní vlastnosti polymerní matrice. Proto bývají polymerní nanokompozity nazývány jako tzv. *pravé nanokompozity* [17]. Pro přípravu polymerních nanokompozitů jsou nejobvyklejší tyto techniky přípravy [17]:

1. interkalace polymeru z roztoku: Metoda je založená na systému rozpouštědlo/rozpuštěná látka. Rozpouštědlem je polymer, rozpuštěnou látkou bobtnavé fylosilikáty. Po-

lymerní řetězce jsou interkalovány do mezivrstev fylosilikátu za stálého míchání, a výsledkem po odstranění rozpouštědla jsou nové nanokompozitní částice typu polymer/fylosilikát.

2. in-situ interkalační polymerizace: V této metodě fylosilikát nabobtná ještě v průběhu likvidické části procesu v monomerním roztoku a následně je teprve iniciována polymerizace např. zahřátím, zářením, difuzí rozpuštěného iniciátoru nebo přidáním katalyzátoru.
3. taveninová interkalační metoda: Ve vytlačovacím lisu jsou smíchány pelety z organického polymeru a upravených jílových minerálů v procentuálním zastoupení výsledného nanokompozitu. Pelety jsou posléze roztaveny, aby byly získány nanokompozity s exfoliovanými vrstvami. Příprava polymerních nanokompozitů touto metodou poskytuje řadu výhod vůči již zmíněným metodám – jako například absenci organického rozpouštědla a tudíž ekologičnost celého procesu. Metoda je kompatibilní s mnohými průmyslovými procesy jako jsou protlačovací procesy a tlakového lití. Při této metodě lze použít i polymery, které jsou u předchozích metod nevhodné [22-29].

1.3.2 In-situ polymerizace

Při zaměření na in-situ polymerizační metodu, která byla využita i v této diplomové práci, zjišťujeme, že je to docela častý způsob přípravy polymeru. Kromě samotné polymerizace lze polymerizačního procesu využít k dodatečné přeměně nanočástic kovových sulfidů nebo halogenidů. In-situ syntéza nanokompozitů je obecně dělena do tří typů v závislosti na rozdílných počátečních podmínkách [17].

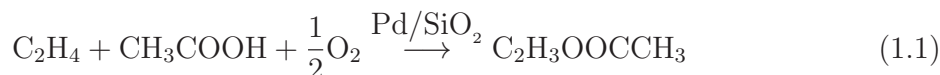
1. Jednou z možností, jak začít přípravu polymerních nanokompozitů in-situ technikou, je nejdříve zajistit rovnoměrnou distribuci kovových iontů v polymerní matici. Kovové ionty budou v polymerní matici působit jako prekurzory. Poté jsou ionty vystaveny účinkům korespondujících sulfidů, hydroxidů nebo selenidů v kapalném nebo plynném skupenství. Tímto započne in-situ syntéza cílových nanočástic a vytvoření nanokompozitu podobně jako u sol-gel techniky [30].

2. U dalšího podobného postupu je na počátku smícháno nanoplňivo s monomerem s očekávanou homogenní distribucí. Následně je započata polymerizace za vhodných podmínek, které mohou zahrnovat přidání dopovídajícího katalyzátoru. Tento postup dovoluje připravit nanokompozity s předem nadefinovanými fyzikálními vlastnostmi. Přímé rozdispergování nanočástic v monomeru napomáhá potlačit budoucí agregaci v polymeru. Tímto je navýšena celková styčná plocha pro interakci mezi částicemi a polymerem, oproti interakcím mezi agregáty nanočástic a polymerem. Pokud částice i přesto ve vznikajícím polymeru agregují je nutné modifikovat jejich povrch k potlačení tohoto efektu [17].
3. Nebo jsou nanočástice a polymer připravovány souběžně smícháním prekurzorů nanočástic a monomeru k nimž je přidáno iniciační činidlo.

1.4 Polyvinylacetát a jeho využití v membránách

1.4.1 Vinylacetát

Vinylacetát (VAc) je bezbarvá organická látka čpavého zápachu se sumárním vzorcem $C_2H_3OOCCH_3$. Vyrábí se obvykle reakcí (1.1) ethenu s kyselinou octovou a kyslíkem za přítomnosti paladiového katalyzátoru na substrátu oxidu křemičitého. [31]

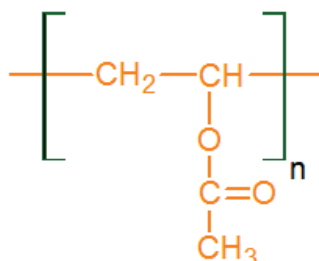


Nejvýznamnější využití vinyl acetátu je jeho polymerační reakce na polyvinylacetát (PVAc) a polyvinylalkohol (PVA) a další ko-polymery (ethylvinylacetát - EVA) používané jako aditiva nebo základní látky pro barvy, lepidla, nátěry a další aplikace. [32] K polymeraci dochází i za denního světla, přidáním nečistoty nebo zvýšením teploty, proto VAc se uchovává v tmavých lahvích a na temných místech.

1.4.2 Polyvinylacetát

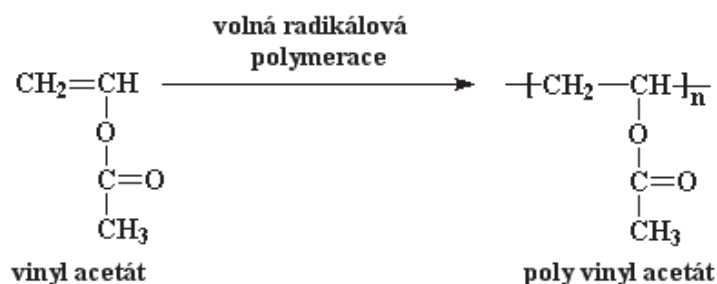
Polyvinylacetát (PVAc), často označován také jako lepidlo na dřevo, bílé lepidlo, školní lepidlo, je bezbarvý alifatický elastický termoplastický polymer vzniklý polymerací vinyl

acetátu. Jedná se o polymer vinylového nebo také vinylosterového typu se sumárním vzorcem $-\text{[C}_2\text{HOOCCH}_3\text{]}_n-$ případně $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$.



Obrázek 1.8: Strukturní schematický vzorec monomeru PVAc.

K polymerizaci dochází na vinylu rozštěpením π -vazby. Základní mechanismus polymerace je radikálový, kdy je π -vazba rozštěpena homolyticky. K jejímu rozštěpení u VAc stačí pouze zvýšení teploty, přístup slunečního záření, nečistoty v látce nebo přítomnost katalyzátoru.



Obrázek 1.9: Vznik PVAc z VAc.

1.4.3 PVAc a jeho využití v membránách

Jedním z příkladů nanokompozitní membrány s matricí PVAc je PVAc/TiO₂ membrána pro plynovou separaci, která byla srovnána s membránou z čistého PVAc. Největší efekt nanočástic TiO₂ pro separaci plynů byl do 10 % hmotnosti nanočástic TiO₂ v membráně, kdy byly nanočástice rovnoměrně rozmístěny a netvořily agregáty ani jiné defekty v membráně.

Přidáním nanočástic TiO₂ se zvýšila krystalinita samotné PVAc polymerní matrice, protože došlo k utvoření nových vodíkových vazeb mezi TiO₂ a polymerem. Zvýšila se také termická stabilita i propustnost pro plyny - O₂, CO₂ a H₂ a směsi plynů - O₂/N₂,

H₂/N₂ a CO₂/N₂. Byl zjištěn rozdíl pouze v průchodu plynu CO₂ přes membránu, kdy došlo také k nárůstu selekce plynu při průchodu membránou ve prospěch CO₂. U ostatních dvojic plynů nemělo přidání TiO₂ na selektivitu vliv [33].

1.5 Polyvinylalkohol a jeho využití v membránách

1.5.1 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol (PVA) je polymerem, který nevzniká z monomerních jednotek, ale vyrábí se hydrolýzou polyvinylacetátu účinkem metanolu za katalýzy methanolátem sodným. PVA obsahuje vždy jisté množství vinylacetátových skupin, které jsou příčinou jeho proměnných vlastností. Obsah vinylacetátových skupin ovlivňuje rozpustnost PVA. PVA je ve vodě rozpustný polymer, ale obsahuje-li více než 5 % vinylacetátových jednotek rozpouští se ve vodě až při teplotě vyšší než 65 °C [34].

Rozpustnost PVA ve vodě klesá s rostoucí molekulovou hmotností polymeru. V olejích není PVA rozpustný ani při vyšších teplotách. V jednosytných alkoholech bobtná, ve vícesytných (např. v glycerolu) se rozpouští za tepla. Odolává organickým kyselinám, ve vodných roztocích anorganických kyselin a jejich solí přechází při teplotách nad 160 °C na viskózní až nerozpustnou hmotu [34].

PVA je amorfni ataktický polymer vykazující velmi malou míru krystalinity. Ataktický polymer je takový, který má náhodné uspořádání substituentů R na chirálním C*. Při mikroskopickém zkoumání bylo zjištěno, že se monomerní jednotky ve většině případů skládají do podoby 1,3-diolových řetězců [-CH₂-CH(OH)-CH₂-CH(OH)-]_m a pouze pár procent jednotek do podoby 1,2 diolů [-CH₂-CH(OH)-(CH(OH)-CH₂-)]_m, v závislosti na polymerizaci vinylacetátového prekurzoru [35].

1.5.2 PVA a jeho využití v membránách

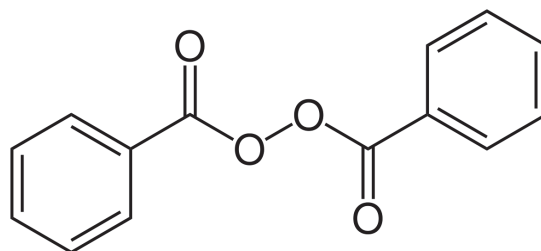
PVA se používá jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel, impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Vyrábí se z něho obalové folie, chirurgické nitě, textilní vlákna, těsnění, hadice atd. Je také hojně využíván v papírnictví a textilním průmyslu, kde napomáhá

impregnovat papír i látky. Jedním z příkladů využití v membránách je výroba PVA-SiO₂ nanokompozitů pro dehydrataci vodného roztoku ethylen glykolu. Polymer PVA byl modifikován γ -merkaptopropyltrimethoxysilanem (MPTMS), aby bylo zamezeno průniku vody z roztoku do membrány PVA. MPTMS byl vpraven do PVA matrice pomocí in situ sol-gel techniky. PVA-SiO₂ membrána byla připravena za kyselých a zásaditých podmínek. Při zásaditých podmínkách reakce byly částice MPTMS rozprostřeny homogenněji než za kyselých podmínek [36].

Za zásaditých podmínek došlo také ke komplexnější hydrolyze a dealkoholizaci MPTMS částic, které následně tvořily sférické částice. Vzniklé částice za kyselých podmínek vykazovaly převažující lineární charakter. Modifikace PVA membrány MPTMS částicemi způsobila navýšení termické a mechanické stability membrány pro ethylen glykolový roztok [36].

1.6 Benzoyl peroxid

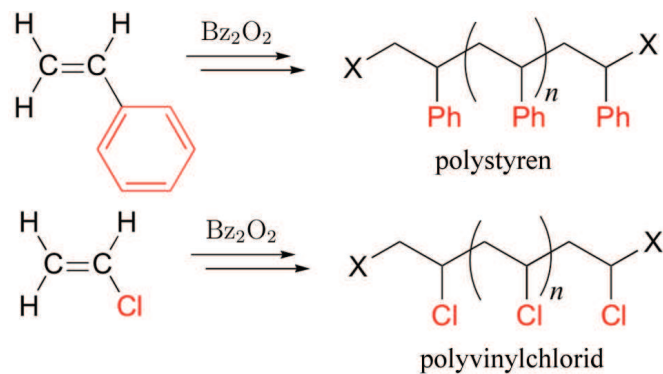
Benzoyl peroxid (Bz₂O₂) je organická sloučenina ze skupiny organických peroxidů tvořící bílé krystalky nebo granule s mírným benzenaldehydovým zápachem. Molekula Bz₂O₂ se skládá ze dvou benzoylových skupin (C₆H₅-COO-) spojených peroxidovou vazbou (obr. 1.10). Byl hojně využíván jako výbušnina, nebo jako účinná látka v dermatologických aplikacích proti akné a proti alergické reakci na škumpu jedovatou [37], pro odbarvování vlasů, bělení zubů, mouky a jako iniciátor a katalyzátor do polyesterových pryskyřic. Peroxidová vazba je velmi slabá, proto se Bz₂O₂ ochotně homolyticky štěpí na radikály.



Obrázek 1.10: Strukturní vzorec benzoyl peroxidu.

Benzoyl peroxid je využíván při radikálových syntézách, uplatňuje se zejména jeho schopnost v kroku propagace radikálů, kdy zvyšuje podíl anti-markovnikovy složky ve

směsi vzniklých radikálů. [39] Bz_2O_2 byl použit jako iniciátor pro tuto práci vzhledem k tomu, že je hojně využíván pro syntézu polyvinylchloridu (PVC) a polystyrenu (PS), které jsou také významnými látkami blízkými PVAc [40].



Obrázek 1.11: Výroba polystyrenu a PVC schematicky.

2. Praktická část

2.1 Příprava uhlíkatých materiálů

2.1.1 Použité materiály a jejich vlastnosti

Pro potřeby diplomové práce byly použity komerční uhlíkatá nanovlákná firmy Sigma-Aldrich (zkr. CNF, [42]), nanotrubičky (zkr. CNT) firmy Nanocyl [41] a oxidovaný grafen (zkr. GO) firmy Abalonyx [43].

Grafitizovaná uhlíkatá nanovlákná fasetového typu firmy Sigma-Aldrich mají podle údajů výrobce průměr 100 nm a délku od 20 do 200 μm , jejich čistota je 98 hm. % a jsou zbaveny většiny železného katalyzátoru. Tento druh CNF je výrobcem doporučen k využití v polymerních matricích, kterým propůjčuje své dobré tepelné a elektrické vlastnosti. Výhodou je využití v aplikacích, ve kterých je důležitá nepřítomnost kovů a jejich sloučenin. Uhlíkatá nanovlákná jsou nespojitá a vysoce grafitizovaná. CNF jsou velmi dobře kompatibilní s většinou polymerních technologických procesů a mohou být dispergovány izotropicky i anizotropicky v závislosti na požadavcích výroby. Vzhledem k jejich excelentním mechanickým vlastnostem, vysoké elektrické i tepelné vodivosti lze CNF zařadit do řady matric včetně termoplastů, termosetů, elastomerů, keramických i kovových matric. Uhlíkatá nanovlákná mají také jedinečný povrch, který usnadňuje funkcionalizaci a další povrchové úpravy pro dobré začlenění do hostitelského polymeru [42].

Uhlíkaté nanotrubičky prodávané pod komerčním názvem NC7000 firmy Nanocyl byly vyrobeny metodou katalytické chemické depozice par. CNT jsou typu MWNT – vícestěnné nanotrubičky. Uhlíkaté nanotrubičky Nanocyl NC7000 byly vybrány pro jejich dobrou přizpůsobivost procesům a zároveň zachování svých základních mechanických, fyzikálních a optických vlastností jako jsou:

- vysoká elektrická vodivost
- ekonomičnost – nízké náklady v poměru k jejich využití
- čistota materiálu
- odolnost UV záření
- možnost recyklace z termoplastických polymerů a tím snížení ekologické zátěže
- látka zpomalující hoření, kterou lze kombinovat s dalšími látkami tohoto typu
- odvod a rozptyl tepla při zátěži
- černé tónování [41].

Průměr použitých CNT byl 1 nm, a jejich průměrná délka byla 1,5 μm . Deklarovaná čistota 99 % a velikost specifického povrchu 250-300²/g [41].

Posledním uhlíkatým materiálem zkoumaným v diplomové práci byl oxidovaný grafen firmy Abalonyx. Abalonyx produkuje vysoce kvalitní monovrstvý GO ve formě bezpečné vodní suspenze. Dodaný oxidovaný grafen byl již z vodní suspenze odseparován a vysušen ve formě malých destiček. Tímto postupem došlo k agregaci GO vrstev. Výrobce doporučuje k potlačení agregace GO vrstev a k jejich dobrému rozptýlení v roztoku použití neelektrolytického rozpouštědla se současným ponořením do ultrazvukové lázně. Koncentrace GO vrstev musí být nižší než 0,02 %, aby došlo k úplné disperzi a oddělení agregovaných vrstev od sebe. Oxidovaný grafen lze tepelným šokem převést na redukovaný GO [43].

2.1.2 Čištění

Metoda čištění uhlíkatých materiálů byla převzata a upravena pro podmínky experimentu z [44]. Čištění CNF i CNT je zapotřebí, protože jsou většinou znečištěné z výroby – např. naše použité CNF měly čistotu 98 % a záznamy z odpadních roztoků znečištění potvrdily.

Nejdříve bylo naváženo vždy 2 g materiálu CNF i CNT, které byly vloženy do kontejneru tvořeného dvěma velkými Petriho miskami obrácenými naproti sobě - pro CNF jeden kontejner a pro CNT druhý. V kontejneru se nacházela kromě zmíněných CNF a CNT také Petriho miska s demineralizovanou (demi) vodou z důvodu nasycení vláken vodními parami. Následně bylo vše temperováno v sušárně Memmert s uzavřenou cirkulací vzduchu po dobu 4 h při 100 °C.

Po nasycení vodními parami pokračovalo čištění v roztoku peroxidu vodíku z důvodu odstranění amorfních nečistot. Do erlenmayerovy baňky bylo vpraveny 2 g nasyceného materiálu (CNF nebo CNT), který byl zalit 150 ml H₂O₂, uzavřen zábrusovým špuntem, zahříván po dobu 2 h při teplotě varné desky 80 °C a každých 20 min bylo baňkami ručně protřepáno. V průběhu zahřívání byla měřena teplota uvnitř baňky a pohybovala se vždy mezi 55-60 °C. Posléze bylo přidáno 150 ml butanolu a zamícháno v erlenmayerově baňce. Vytvořily se dvě kapalně fáze s viditelným rozhraním - zbylý H₂O₂ s vodou vzhledem k vyšší hustotě ve spodní části baňky a fáze butanolu, do kterého přešly všechny přečištěné

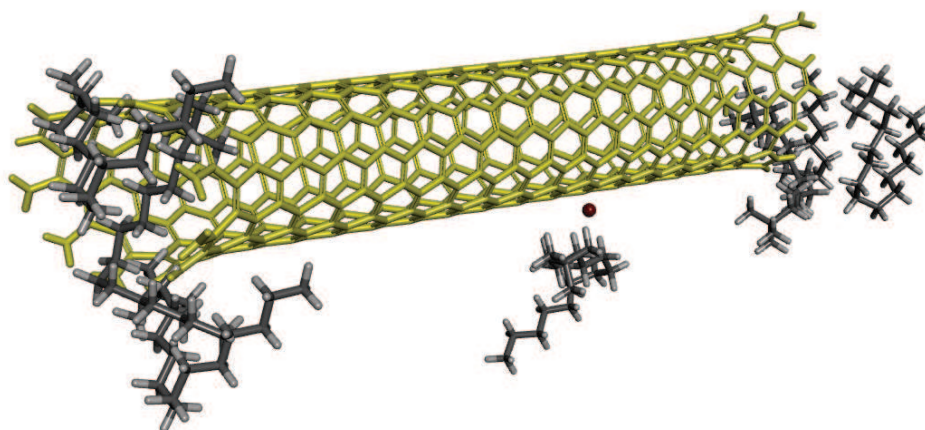
CNF i CNT, se nacházela v horní části baňky. Suspenze byla přelita do extrakční baňky a H₂O₂ s vodou byl vypuštěn. Suspenze butanolu s CNF byla následně odstředěna na centrifuze Eppendorf při 4000 ot./min. po dobu 20 minut, postup odstředování byl opakován 5x. Sušení probíhalo při teplotě 80 °C po dobu 24 h. Do erlemayerových baněk byly opět vpraveny vzorky CNF i CNT, již přečištěné peroxidem a usušené. K nim bylo přidáno 150 ml koncentrované 36 % kyseliny chlorovodíkové, suspenze byly zahřívány při teplotě 80 °C po dobu 3 h, aby byly odstraněny zbylé kovové a jiné nečistoty. Po zchladnutí byly suspenze opět centrifugovány, aby došlo k oddělení CNF i CNT ze suspenzí. Centrifugace probíhala při 4000 ot./min. po dobu 20 minut, po centrifugaci byl slit roztok HCl, CNF i CNT byly promyty demineralizovanou vodou a znovu centrifugovány. Tento proces byl opakován 5-7 krát do vymizení reakce na chloridy a dokud se pH roztoku neustálilo na hodnotě 7.

Přečištěné CNF i CNT byly vloženy do Petriho misky a sušeny po dobu 24 h při teplotě 80 °C k úplnému vysušení. Vzorky byly označeny CNF_čišt a CNT_čišt. Odpadní roztoky peroxidu i kyseliny po čištění CNT byly analyzovány na obsah rozpuštěných prvků atomový emisním spektrometrem SPECTRO VISION EOP s indukčně vázanou plazmou. V peroxidovém roztoku se nacházely velmi nízké koncentrace (pod 1 mg/dm³) prvků: Al, Na, Fe. V kyselém roztoku HCl se nacházely tyto koncentrace zbytků: Al 10 mg/dm³, Co 2 mg/dm³ a Fe 4,5 mg/dm³. Nalezený hliník přisuzujeme substrátu, na kterém rostly MWNT, Co a Fe jsou pak pozůstatky katalyzátoru použitého při výrobě trubiček.

Pro oxidovaný grafen nebylo čištění provedeno, protože se nachází v oxidovaném stavu a po předběžných testech vykazoval velmi dobrou dispergaci, jak lze pozorovat i na obr. c.

2.1.3 Organofilizace

Přečištěné CNF i CNT byly modifikovány organickými součeninami z důvodu menší agregace a lepší disperze v matrici PVAc, protože nemodifikované CNT a CNF měly ve zkušební vzorku nízkou dispergovatelnost a tvořily okem viditelné shluky. Nejdříve byl připraven roztok kvarterní amoniové soli – dodecyltrimethylamonium bromidu (DDT) – o koncentraci 0,025 mol/dm³. Molární hmotnost DDT je 308,5 g/mol, pro dosažení koncentrace 0,025 mol/dm³ bylo naváženo 0,77 g DDT, vpraveno do odměrné baňky o objemu 100 cm³ a doplněno po rysku. Do erlenmayerovy baňky bylo naváženo 0,5 g CNF_čišt



Obrázek 2.1: Ilustrační schéma uhlíkaté nanotrubičky modifikované surfaktantem DDT. Na koncích trubiček se nacházejí amoniové kationty a u stěn trubiček se nachází nedisociovaná sůl v podobě bromidu.

a zalito 100 cm^3 roztoku DDT o koncentraci $0,025\text{ mol/dm}^3$. Organofilizace CNF_čist a CNT_čist byla prováděna po dobu 2 h při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$. Posléze byly vzorky odstředěny 3 krát při 3500 ot./min. po dobu 30 minut a CNF i CNT byly z odstředivých baněk slity do Petriho misek. Vzorky byly sušeny v sušárně po dobu 24 h při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$. Tyto vzorky byly označeny CNF_čist_DDT a CNT_čist_DDT.

2.2 Nanokompozit – PVAc/uhlíkatý materiál

Nanokompozitní filmy byly připraveny na zařízení s rotujícím diskem, na který byla připevněna teflonová destička. Teflonová destička byla před použitím vyleštěna a vyhlazena na saténovém metalografickém plátně k potlačení rýh z výroby, které by se mohla obtisknout do vytvořeného nanokompozitního filmu.

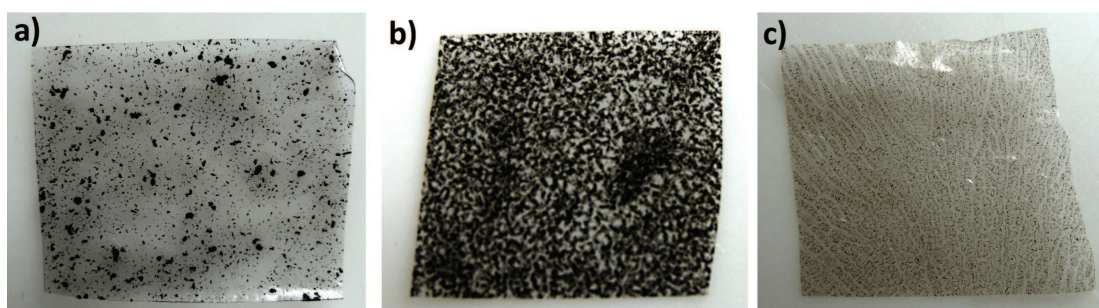
2.2.1 In-situ polymerizace VAc

Pro všechny vzorky nanokompozitních membrán byl využit následující postup přípravy. Bylo naváženo 20 g VAc do skleněné nádoby a přidáno trošičku iniciátoru Bz_2O_2 . Skleněná nádoba byly uzavřena víčkem a vložena do ultrazvukové lázně, dokud se iniciátor polymerizace nerozpustil – obvykle 1 minuta. Uzavřená nádoba byla položena na varnou desku, roztok byl zahříván 45-60 minut při teplotě varné desky $130\text{ }^\circ\text{C}$, dokud nedošlo

k polymerizaci VAc na PVAc. Tento proces byl určen pomocí varu kapaliny, kdy PVAc vykazuje vyšší viskozitu než samotný nezpolymerovaný VAc. Bubliny při varu polymeru vykazují pomalejší pohyby, kapalina se stala viskóznější. V momentě, když začal takto bublat a nabyl viskózního charakteru, byl odstaven a vylit na teflonovou destičku s konstantními otáčkami 150 ot./min.

2.2.2 Syntéza polymerních nanokompozitů

Pro účely experimentu bylo testováno několik hmotnostních koncentrací uhlíkatého plniva. Nejdříve byly vyrobeny vzorky s hmotnostním zastoupením 5 hm.% CNF v PVAc membráně, posléze pouze 1 hm.% CNF a 0,25 hm.%, až bylo sníženo hmotnostní zastoupení na 0,025 hm.% CNF v membráně. Vyšší zastoupení hm.% CNF nebo CNT v PVAc membráně vykazovalo vysokou míru agregace vláken a špatnou disperzi v roztoku VAc i polymeru PVAc (viz obr. 2.2a). K výrobě vzorku nanokompozitní membrány PVAc s CNF bylo naváženo 5 μg CNF číšť a vloženo do reakční skleněné nádoby. k CNF bylo přidáno 19,995 g VAc s trochou katalyzátoru Bz_2O_2 , nádoba byla uzavřena a ponořena do ultrazvukové lázně po dobu 5 minut, aby byla vlákna CNF rozdispergována rovnoměrně v roztoku VAc (obr. 2.2b). Následně byl aplikován stejný postup in-situ polymerizace – tzn. zahřívání při teplotě 130 °C po dobu 45-60 minut, dokud nedošlo k polymerizaci VAc na PVAc a dokud nenabyla kapaliny vyšší viskozity. PVAc s CNF číšť byl vylit na teflonovou destičku a vzorky byly označeny PVAc_CNF_číšť. Stejný postup byl aplikován i na vlákna CNF s dodecyltrimethylamonium bromidem, trubičky CNT_číšť i CNT_číšť_DDT. Vzorky byly označeny PVAc_CNF_DDT, PVAc_CNT_číšť, PVAc_CNT_DDT a PVAc_GO.



Obrázek 2.2: Porovnání snímků nanokompozitních filmů PVAc s a) 5 hm.% CNF, b) 0,025 hm.% CNF po ultrazvuku a c) 0,025 hm.% GO.

2.3 Metody charakterizace

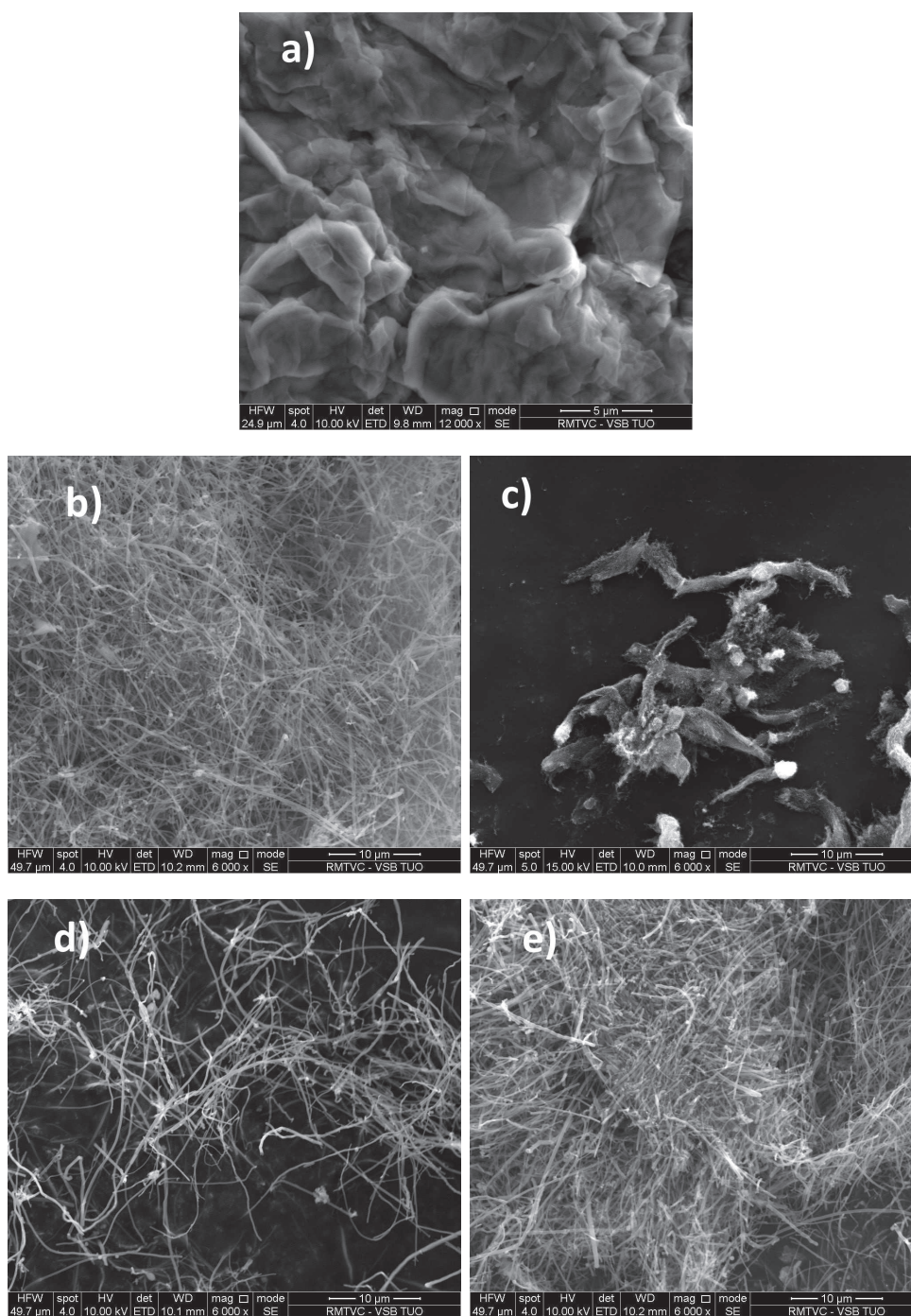
Použité uhlíkaté materiály byly charakterizovány z hlediska úspěšné přípravy k vlastním experimentům metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM), energiodisperzním spektrometrem (EDX) a rentgenovou difrakcí (XRD). Nanokompozitní membrány byly charakterizovány z hlediska kompatibility uhlíkatého plniva a polymerní matrice pomocí světelné mikroskopie (LM), nárustu krystalinity a změny ve fázovém složení (XRD), drsnosti povrchu a morfologii filmu (AFM). Jako ověření stability připraveného kompozitního filmu byla zvolena metoda zatěžování v silně kyselém a silně zásaditém prostředí.

2.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu firmy ASPEX Explorer byly zobrazeny povrchy vzorků materiálů a nanokompozitů. Materiály – CNF, CNT a GO – byly analyzovány přímo, nanokompozity bylo nutné naprášit vodivou vrstvou zlata. Na následujících obr. 2.3 až obr. 2.4 lze pozorovat morfologické změny CNF a CNT při přípravě. U CNF nedochází k tak významné proměně, vlákna v průběhu čištění i organofilizaci zůstávají stejná. Nanotrubičky CNT však ze shluků, kde vyrůstají z kovových vměstků katalyzátoru z výroby těchto CNT, přejdou po čištění do podobného stavu jako vlákna CNF. Kovy, které jsou na obr. 2.3b vidět jako svítící hrudky, po čištění vymizely (viz obr. 2.3d).

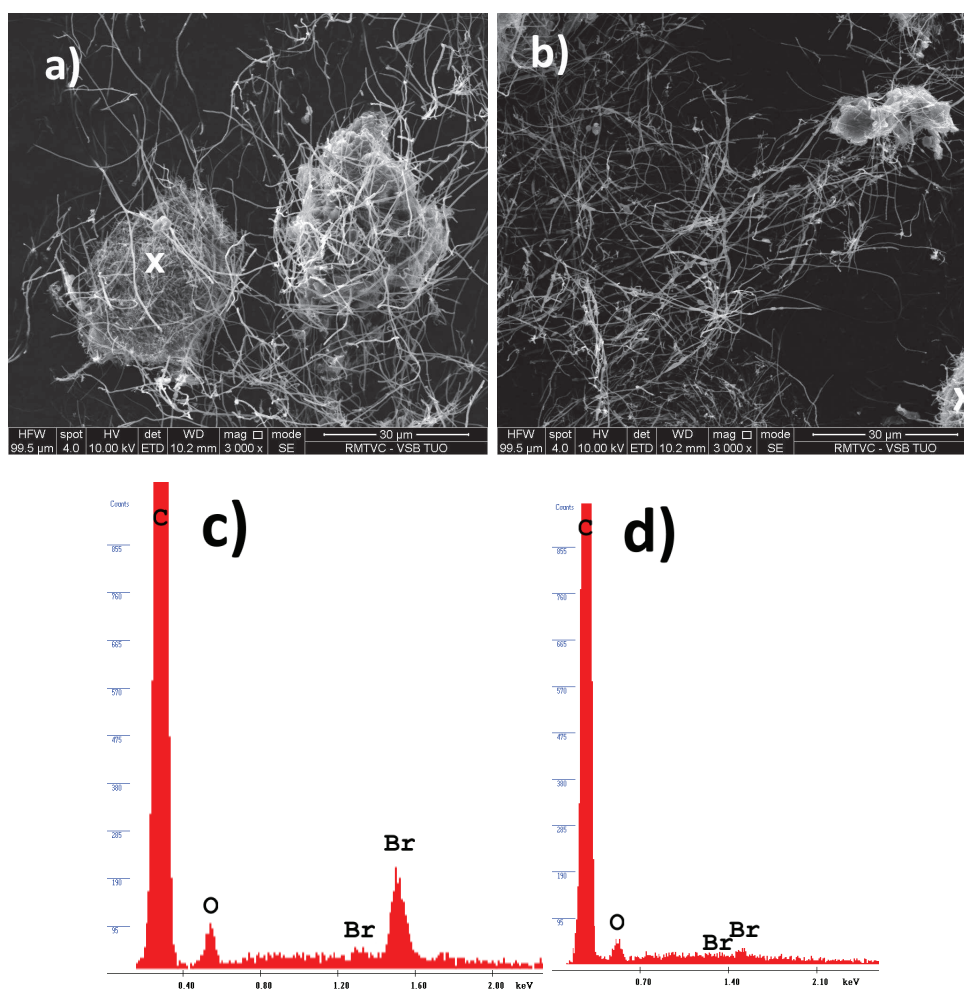
Na obr. 2.4 byla v bodě **x** provedena analýze energiodisperzním spektrometrem (EDX), který je součástí přístroje ASPEX – grafy lze vidět na obr. 2.4 c) a d). Na grafu jsou vidět jak K_{α} čáry uhlíku, tak i L čáru bromu z DDT. Oba záznamy potvrzují přítomnost DDT v připravených materiálech. Výraznější L čáry bromu a kyslíku ve vzorku CNF ukazují na obsah soli – dodecyltrimethylamonium bromidu. Vzorky nanovláken CNF z analýzy EDX ukazují vyšší koncentraci O_2 – to znamená více naoxidovanou strukturu a přítomnost defektů ve struktuře nanovláken.

Nanokompozity byly zkoumány z hlediska obrazové povrchové morfologie na reprezentativních částech vzorku. Fotografie na obr. 2.5 ukazují pouze malé defekty v povrchové struktuře. Z filmů vystupují pouze polymerem obalené částice GO, CNF, CNF_DDT, CNT a CNT_DDT. Nejzajímavější morfologii jevil vzorek čistého polymeru PVAc (obr. 2.5a), kde se objevily zvláštní paprscité útvary, různě velké, nejedná se tedy o žádný relikt. Tato



Obrázek 2.3: Vzorky uhlíkatých materiálů zobrazených pomocí SEM a) GO , b) CNF, c) CNT, d) CNF_čist a e) CNT_čist (zvětšeno 6000x).

krystalizační centra vznikla pravděpodobně z nečistot vinylacetátu a přebytku iniciačního Bz_2O_2 . U kompozitních filmů nebyly tyto útvary pozorovány ani u jednoho vzorku.

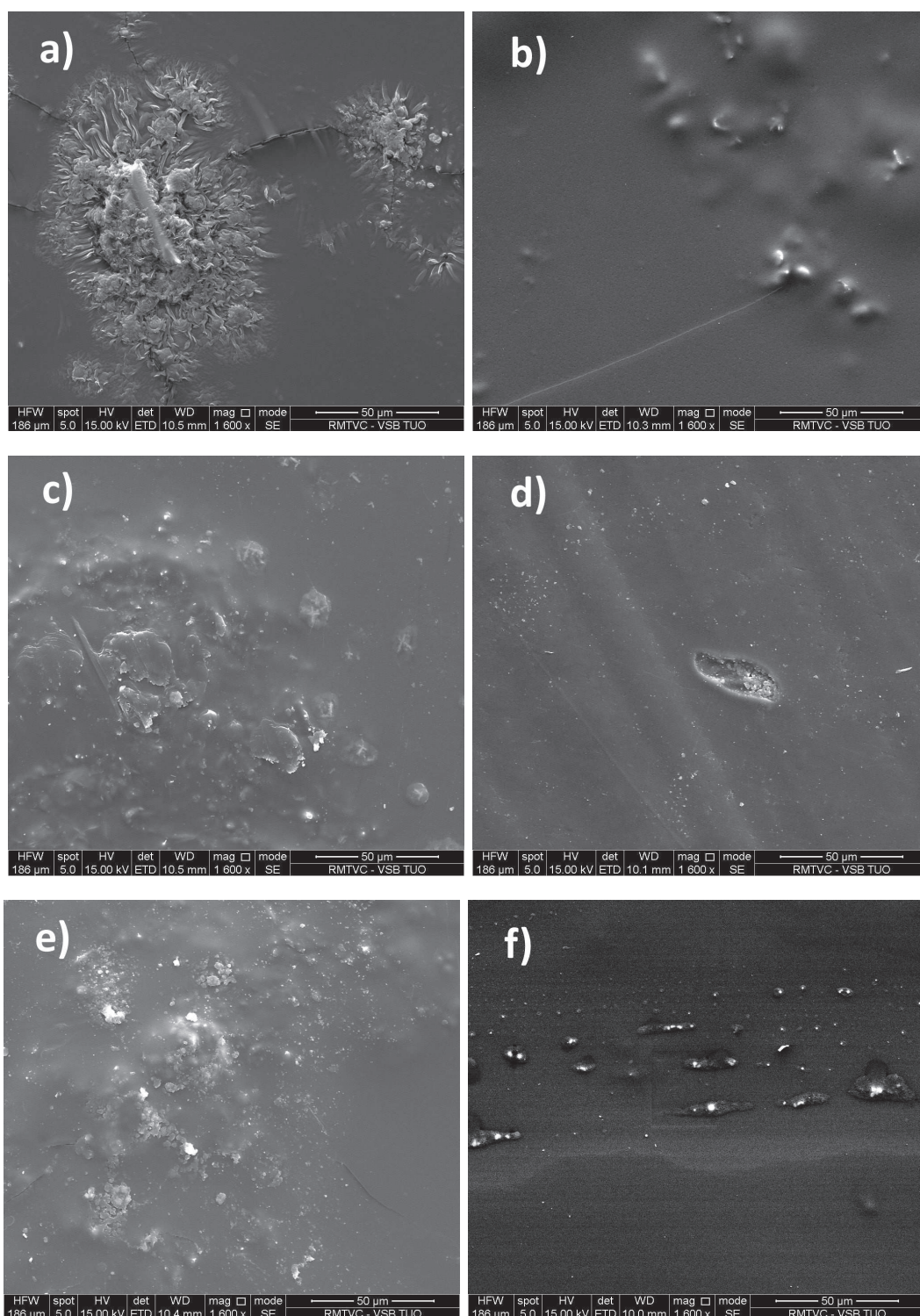


Obrázek 2.4: a) Vzorek CNF_DDT, b) vzorek CNT_DDT zobrazený pomocí SEM (zvětšeno 3000x) a záznamy z EDX c) CNF_DDT a d) CNT_DDT.

2.3.2 Mikroskopie atomárních sil

Všechny analýzy pomocí mikroskopie rastrovací sondou byly zkoumány za těchto podmínek:

- hrotem byl NSG30 pro semikontaktní mód firmy Tipsnano
 - parametru hrotu podle výrobce: délka $125 \pm 5 \mu\text{m}$, šířka $40 \pm 3 \mu\text{m}$, tloušťka $4 \pm 0,5 \mu\text{m}$
 - rezonanční frekvence hrotu 240 – 440 kHz
 - silová konstanta hrotu 22 – 100 N/m
- použitý mikroskop atomárních sil SolverNEXT, firmy NTMDT



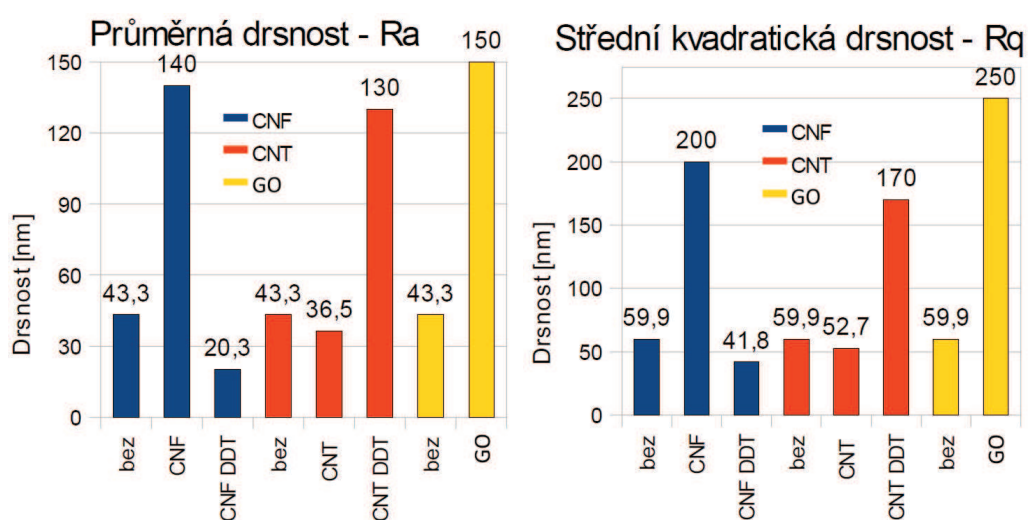
Obrázek 2.5: Povrch nanokompozitních filmů zobrazené pomocí SEM a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT, f) PVAc_CNT_DDT (zvětšeno 1600x).

- rychlost skenování byla 5 s na jeden řádek
- velikost skenované plochy byla vždy 50x50 μm
- v každém řádku bylo 256 bodů

Všechny zkoumané vzorky byly měkké a ne úplně běžně používané pro tento druh analýzy. Hrot často přistál na vzorek a nechytl se ke skenování. v tom případě pak bylo zapotřebí lehce změnit parametry skenování v softwaru Nova ovládacího mikroskop v nastavení *gain* nebo *setpoint*, aby hrot přistál a byl schopen měřit vzorky. Pokud přesto hrot nebyl schopen měřit vzorek, vybrali jsme jiné místo ke skenu. V tabulce 2.1 jsou ukázány naměřené drsnosti povrchu jednotlivých nanokompozitů.

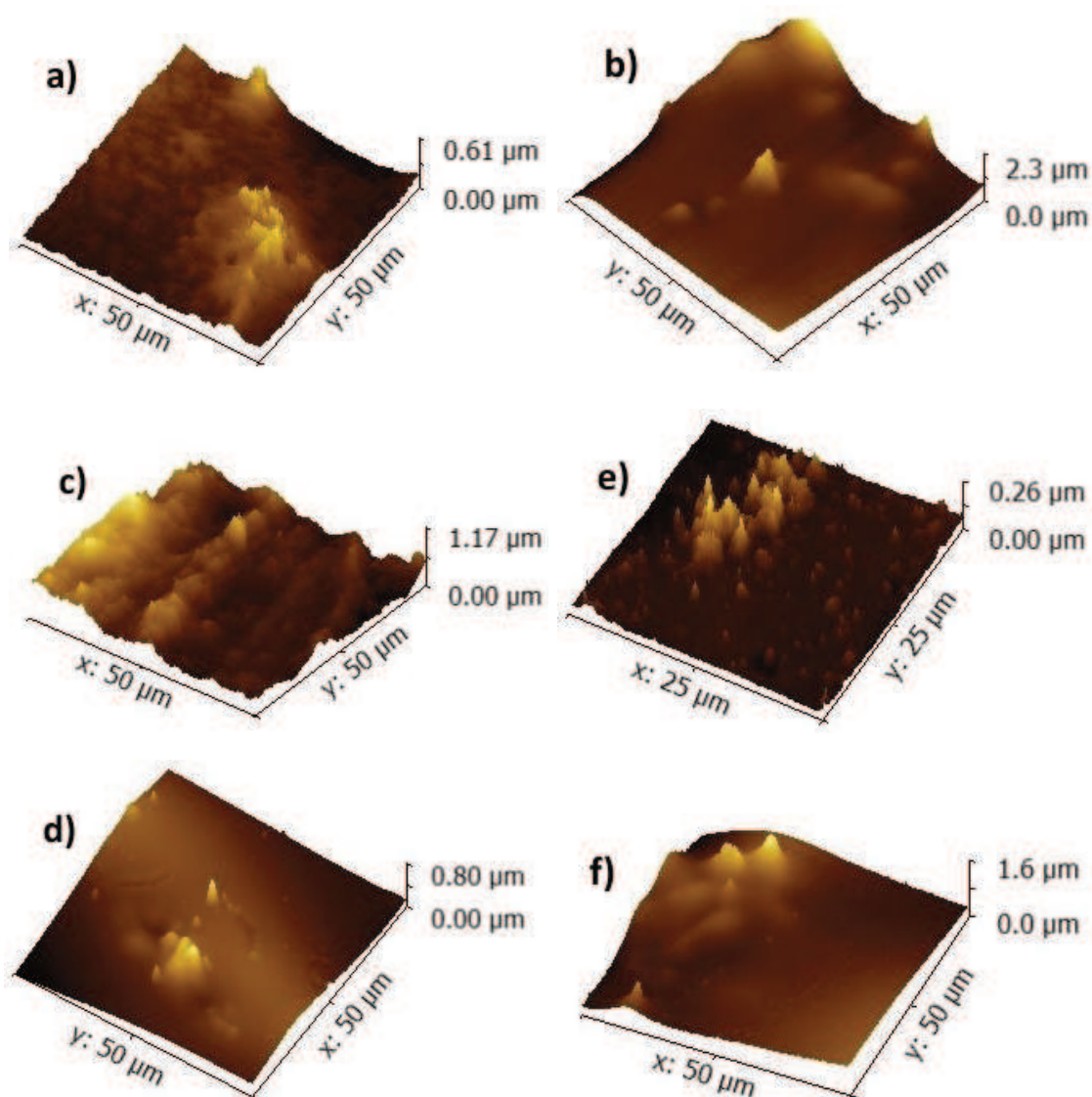
Tabulka 2.1: Tabulka drsností nanokompozitů

Vzorek	R_a	R_q
PVAc	43,3 nm	59,9 nm
PVAc_CNF	140 nm	200 nm
PVAc_CNF_DDT	20,3 nm	41,8 nm
PVAc_CNT	36,5 nm	52,7 nm
PVAc_CNF_DDT	130 nm	170 nm
PVAc_GO	150 nm	250 nm



Obrázek 2.6: Grafy průměrné a střední kvadratické drsnosti.

Jak lze z tabulky 2.1 i grafu 2.6 vidět, přidáním CNF nebo GO drsnost vzrostla, přidáním CNT do membrány naopak drsnost klesla. Toto lze také pozorovat pohledem na 3D zobrazení povrchu, kde není hlavním ukazatelem jen zdánlivá hladkost, ale závisí také na velikosti výstupků z nanokompozitního filmu. Tento jev potvrzují i snímky nanokompozitů ze skenovací elektronové mikroskopie (obr. 2.5), kdy se CNF a CNT chovají na povrchu rozdílně – PVAc_CNF_DDT (obr. 2.5e) se jeví hladší než vzorek PVAc_CNF (obr. 2.5c) a naopak je tomu s plnivem CNT, kdy se PVAc_CNT_DDT (obr. 2.5f) jeví drsnější a ukazuje více defektů na povrchu než vzorek PVAc_CNT (obr. 2.5d).

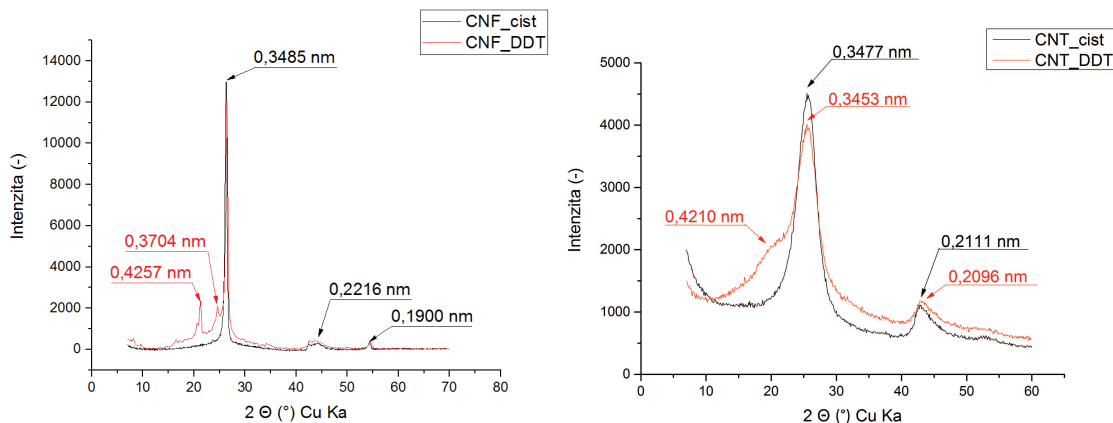


Obrázek 2.7: Zobrazení povrchu nanokompozitů a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT a f) PVAc_CNT_DDT pomocí AFM.

2.3.3 Rentgenová difrakční analýza

Na difraktometru Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem byly získány difrakční záznamy vzorků. Přístroj využívá jako zdroj záření měděnou lampu o charakteristické vlnové délce CuK_α $\lambda = 0,15418$ nm. Záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA po dobu 2100 s.

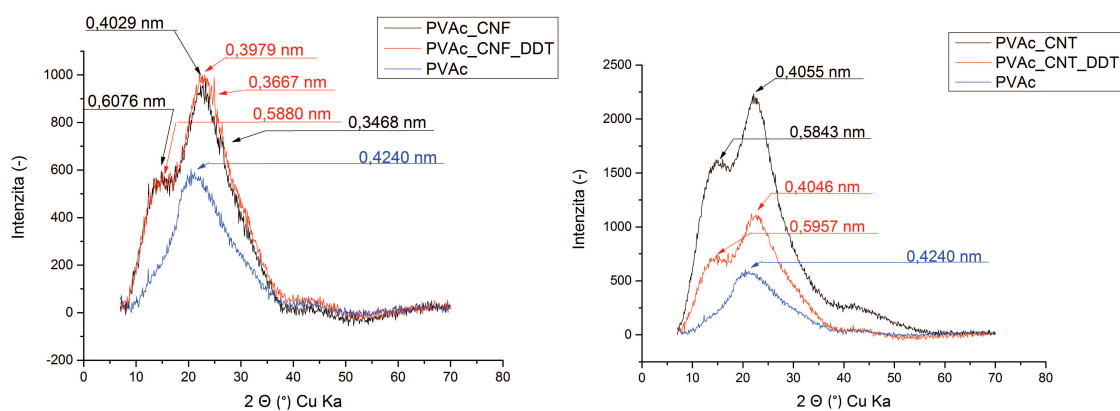
Na difraktogramu vzorku CNF na obr. 2.8 lze pozorovat nejen bazální reflexi $d(002) = 0,2216$ nm uhlíkatých nanovláken firmy Sigma-Aldrich, ale také nebazální difrakce $d(100) = 0,3485$ nm v okolí $44,1^\circ$ úhlu 2θ a $d(004) = 0,1900$ nm v okolí $54,2^\circ$ úhlu 2θ [45]. Strukturální analýza koreluje s charakterem vzorku, který je grafitický s fasetovým uspořádáním grafenových vrstev. Proto je rentgenový záznam charakteristický dobře prokresleným grafitovým píkem v poloze odpovídající uspořádání grafenových vrstev. Na difraktogramu vzorku CNF_DDT se kromě reflexí $d(002)$, $d(100)$ a $d(004)$ pocházejících z CNF objevily také reflexe s hodnotami $d = 0,3704$ nm a $d = 0,4257$ nm pocházející z navázaného DDT na uhlíkatá nanovláčka.



Obrázek 2.8: XRD záznamy CNF, CNF_DDT, CNT a CNT_DDT, na kterých lze pozorovat snížené uspořádání nanotrubiček po organofilizaci a rozšíření bazální difrakce způsobené naroubovaným DDT.

U vzorku uhlíkatých nanotrubiček CNT i CNT_DDT (obr. 2.8) byla zkoumána hlavně bazální difrakce $d(002) = 0,3477$ nm, resp. $0,3453$ nm pro CNT_DDT, u které došlo k rozšíření na hodnotu $0,4210$ nm vlivem naroubovaného DDT na uhlíkaté nanotrubičky. DDT obalil CNT nepravidelně v různých směrech, proto není pík nikterak

ostrý a pouze rozšiřuje bazální pík. Hodnoty difrakčních linií $d(100) = 0,2111$ nm, resp. $d(100) = 0,2096$ nm, odpovídají difrakci $d(100)$.



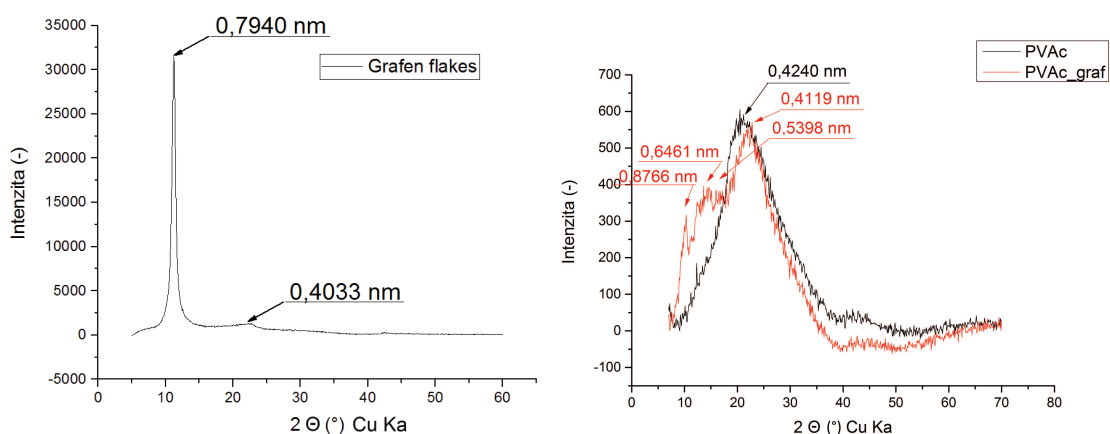
Obrázek 2.9: XRD záznamy nanokompozitních filmů s CNF, CNF_DDT, CNT a CNT_DDT.

Na obr. 2.9 lze posoudit vliv nanotubulárního plniva na polymerní kompozit. Na vzorku čistě PVAc filmu byl naměřen jediný difúzní pík bez konkrétní krystalické struktury. Vůči čistému PVAc filmu mají všechna čtyři plniva vliv na krystalinitu. Výsledné difraktogramy na obr. 2.9 se skládají:

- z difúzního píku PVAc okolo úhlu $2\theta = 21-22^\circ$ s hodnotami $d = 0,4240$ nm, resp. $0,4029$ nm a $0,3979$ nm,
- bazální difrakce CNF $d(002) = 0,3468$ nm a CNF_DDT $d(002) = 0,3667$ nm
- a difrakce vzniklé částečným pravidelným uspořádáním polymeru okolo plniva s hodnotami $d = 0,6076$ nm pro plnivo CNF, $d = 0,58,80$ nm pro plnivo CNF_DDT, $d = 0,5843$ nm pro plnivo CNT a $d = 0,5957$ nm pro plnivo CNT_DDT.

Na vzorku GO byla změřena bazální reflexe $d(002) = 0,7940$ nm, která odpovídá difrakci na dvojvrstevném GO. Na jednovrstevném GO k difrakci téměř nedochází, čemuž odpovídá i velmi malá četnost u difrakčního píku $d = 0,4033$ nm.

Jak lze pozorovat ze záznamů rentgenové difrakční analýzy oxidovaný grafen jako plnivo velmi výrazně ovlivnil nárůst krystalinity polymeru. Základní pík okolo hodnoty 2θ se zúžil a objevily se nové difrakce. Difrakční pík $d = 0,5398$ nm a $d = 0,6461$ nm se objevily v důsledku uspořádání vrstev polymeru kolem jednovrstevného oxidovaného grafenu, na kterých rentgenový svazek difraktoval. Difrakce $d = 0,8766$ nm vznikla v důsledku obalení dvouvrstevného GO polymerem.



Obrázek 2.10: XRD záznam oxidovaného grafenu (vlevo) a srovnání XRD záznamů nanokompozitů s GO plnivem a bez něj.

2.3.4 Světelná mikroskopie

Kompaktnost a míra disperze plniva byla určena pomocí světelné mikroskopie (LM). Tato metoda je pro použité vzorky nanokompozitních materiálů velmi vhodná, protože matrice je transparentní a plniva (uhlíkaté materiály) jsou neprůhledné a proti matrici v dostatečném kontrastu. Mikroskop Olympus BX51 s kamerou Olympus UC30 byl připojen k počítači s ovládacím softwarem Stream Essentials, kterým byly zachyceny fotografie nanokompozitních filmů. Všechny snímky byly pořízeny na průřeh ve světlém poli.

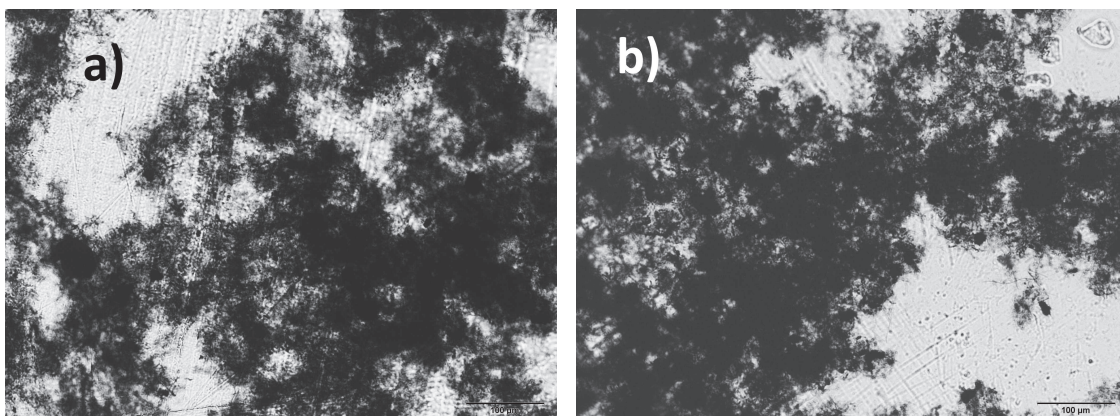
Na obr. 2.12 můžeme pozorovat rozdílnou disperzi uhlíkatých nanomateriálů v polyvinylacetátové matrici. Nejméně agregátů a nejlepší disperzi vykazoval vzorek s oxidovaným grafenovými vrstvami. Tyto byly rovnoměrně dispergovány v celé matrici. U vzorků s trubičkami a vlákny se tvořily agregáty v podobě svazků vláken. V obou případech došlo po organofilizaci k lepší disperzi plniva. Svazky jsou více rozdrobeny, jak ukazují snímky na obr. 2.12, a nelze je ani po přiblížení tak dobře pozorovat okem ani CCD kamerou.

Pomocí světelné mikroskopie bylo potvrzeno, že na rozhraní matrice/plnivo nevznikají žádné fázové změny narušující kompaktnost nanokompozitního filmu.

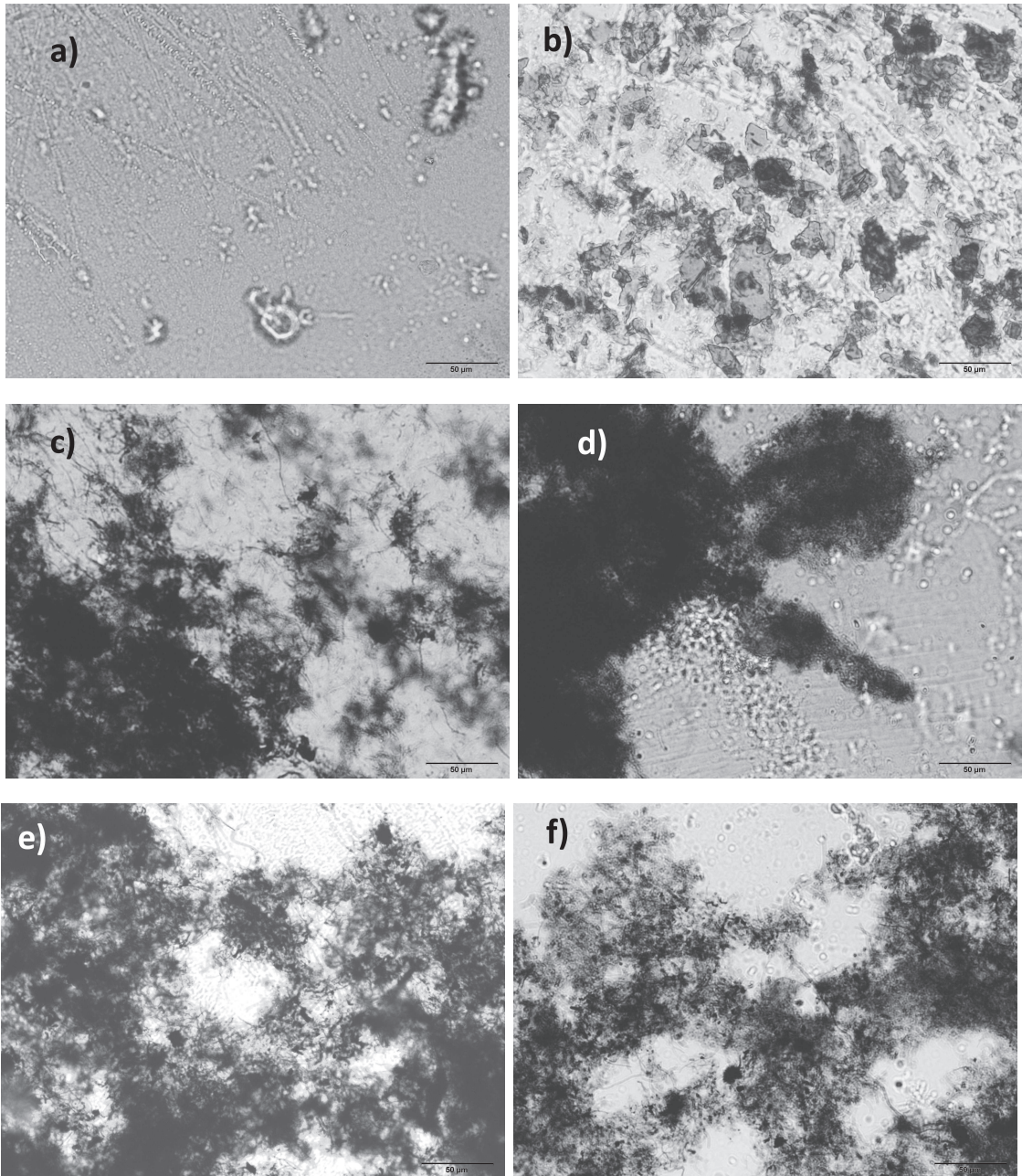
2.3.5 Stabilita nanokompozitního filmu

Na vzorcích nanokompozitních filmů byl proveden základní experiment na vliv zásaditého a kyselého prostředí. Všechny vzorky byly namočený v roztoku HCl a NaOH

po dobu 3 h. Koncentrace obou roztoků byla $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Poté byly vytaženy a usušeny při laboratorní teplotě. Kompozit nevykazoval žádné změny po působení kyselého ani zásaditého prostředí. Všechny vzorky vypadaly stejně jako vzorky PVAc_CNF_DDT na obr. 2.11.



Obrázek 2.11: Vzorek PVAc_CNF_DDT po zátěži a) HCl a b) NaOH o koncentraci $0,5 \text{ mol/dm}^3$ (zvětšeno 10x).



Obrázek 2.12: Snímky ze světelného mikroskopu zobrazující kompatibilitu nanoplňiva a jeho disperzi v matrici a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT a f) PVAc_CNT_DDT (zvětšeno 20x).

Závěr

Cílem práce bylo realizovat a zhodnotit nanokompozitní membránu polymerního typu, která by měla předpoklady pro využití jako membrána v průtočných velkokapacitních bateriích. Zvolený polymer polyvinylacetát byl obohacen uhlíkatými částicemi s variabilní dimenzí a typem. V první řadě lze konstatovat, že byla úspěšně vyvinuta technologie přípravy polymerního filmu, který je obohacen nanoplňivem uhlíkatého materiálu. Připravené filmy jsou stabilní a použitelné pro další testování a aplikace.

Provedené charakterizace nanokompozitních filmů ukázaly, že vyrobené vzorky jsou bezdefektní (kpt. 2.3.5), a nevytváří se v nich žádná nová krystalinita materiálu (kpt. 2.3.3). Složky kompozitu neinteragují mezi sebou a zachovávají si svoje základní vlastnosti jako matrice a plniva spojené dohromady v nanokompozitní materiál.

Na studiu dispergovatelnosti plniva v PVAc matrici bylo ukázáno, že důležitou součástí procesu výroby vzorků byla organofilizace CNT a CNF a použití ultrazvukové lázně na začátku polymerizace. Je možné, že by nějakou fyzikální metodou bylo možné dosáhnout stejného efektu, organofilizace však zjednodušila tento proces a přinesla pozitivní výsledky z hlediska zlepšení disperze uhlíkatých materiálů v PVAc matrici. Ultrazvuková lázeň nelze na vzorky CNF a CNT používat po dobu delší než 30 min., protože dochází posléze vlivem ultrazvukových vln k poškození až rozbití těchto uhlíkatých materiálů.

Morfologie všech nanokompozitních filmů byla podobná. Z filmů vystupovaly částice pouze vzácně, a když, tak byly obaleny polymerem a nevykazovaly žádný ostrý a tvrdý přechod. Provedená analýza AFM ukázala pružnost vyrobených filmů a zvýšení drsnosti při použití uhlíkatých nanoplňiv CNF, CNT_DDT a GO.

Pro elektrochemickou aplikaci by bylo nutné provést testování na kationtovou a aniontovou výměnu a degrabilitu nanokompozitních filmů, což by bylo vhodné pokračování této práce v rámci dalšího studia.

Seznam obrázků

1	Schéma vanadiové průtočné baterie [1].	13
1.1	Podélný řez uhlíkatou nanotrubičkou pomocí HRTEM (vlevo) [7], znázornění poruch a odchýlení od ideální grafitické struktury při sbalení vrstev (vpravo) [6].	17
1.2	a) a c) fotografie textury rybí kosti (h-MWNT), b) fotografie bambusového texturního typu (b-MWNT) z transmisní elektronové mikroskopie [7]. . . .	18
1.3	Indexace uzlů (atomů uhlíku) grafenové vrstvy s definovanými vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 a s naznačenými směry sbalení pomocí celočíselných násobků $n\mathbf{a}_1$ a $m\mathbf{a}_2$ [6].	19
1.4	Ukázka stěny SWNT při sbalení podle vektoru $[n,0]$ – židličková struktura, $[n,n]$ - cik-cak struktura a chirální struktura při $[n,m]$ (přejato a upraveno z [8]).	20
1.5	Nanovlákná schopná unést sluníčko sedmitečné [4].	21
1.6	Princip šablonové techniky přípravy SWNT nebo c-MWNT (převzato a upraveno z [7]).	23
1.7	Ilustrační příklad mikrokompozitu – povrch brzdové destičky s mikrovláknny zobrazený pomocí SEM (zvětšeno 700x).	26
1.8	Strukturní schematický vzorec monomeru PVAc.	30
1.9	Vznik PVAc z VAc.	30
1.10	Strukturní vzorec benzoyl peroxidu.	32
1.11	Výroba polystyrenu a PVC schematicky.	33

2.1	Ilustrační schéma uhlíkaté nanotrubičky modifikované surfaktantem DDT. Na koncích trubiček se nacházejí amoniové kationty a u stěn trubiček se nachází nedisociovaná sůl v podobě bromidu.	38
2.2	Porovnání snímků nanokompozitních filmů PVAc s a) 5 hm.% CNF, b) 0,025 hm.% CNF po ultrazvuku a c) 0,025 hm.% GO.	39
2.3	Vzorky uhlíkatých materiálů zobrazených pomocí SEM a) GO , b) CNF, c) CNT, d) CNF_čišt a e) CNT_čišt (zvětšeno 6000x).	41
2.4	a) Vzorek CNF_DDT, b) vzorek CNT_DDT zobrazený pomocí SEM (zvětšeno 3000x) a záznamy z EDX c) CNF_DDT a d) CNT_DDT.	42
2.5	Povrch nanokompozitních filmů zobrazené pomocí SEM a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT, f) PVAc_CNT_DDT (zvětšeno 1600x).	43
2.6	Grafy průměrné a střední kvadratické drsnosti.	44
2.7	Zobrazení povrchu nanokompozitů a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT a f) PVAc_CNT_DDT pomocí AFM.	45
2.8	XRD záznamy CNF, CNF_DDT, CNT a CNT_DDT, na kterých lze pozorovat snížené uspořádání nanotrubiček po organofilizaci a rozšíření bazální difrakce způsobené naroubovaným DDT.	46
2.9	XRD záznamy nanokompozitních filmů s CNF, CNF_DDT, CNT a CNT_DDT.	47
2.10	XRD záznam oxidovaného grafenu (vlevo) a srovnání XRD záznamů nanokompozitů s GO plnivem a bez něj.	48
2.11	Vzorek PVAc_CNF_DDT po zátěži a) HCl a b) NaOH o koncentraci 0,5 mol/dm ³ (zvětšeno 10x).	49
2.12	Snímky ze světelného mikroskopu zobrazující kompatibilitu nanoplňiva a jeho disperzi v matrici a) PVAc, b) PVAc_GO, c) PVAc_CNF, d) PVAc_CNT, e) PVAc_CNF_DDT a f) PVAc_CNT_DDT (zvětšeno 20x).	50

Seznam tabulek

1.1	Různé typy matic a plniv v nanokompozitech [17].	27
2.1	Tabulka drsností nanokompozitů	44

Literatura

- [1] KABEŠ, Karel: Vanadové redoxní baterie mají v energetice slibnou budoucnost. *Elektro*, 2012, vol. 10, no. 22, s. 42-43. ISSN 1210-0889.
- [2] JONES, Deborah: Perfluorosulfonic acid membranes for fuel cell and electrolyser applications.. *Material Matters*, 2015, vol. 10, no. 3, s. 42-43. ISSN 1933-9631.
- [3] *Použití DLC povlaků (nejen) v automobilovém průmyslu* [online]. [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://firmy.mmspektrum.com/clanek/pouziti-dlc-povlaku-nejen-v-automobilovem-prumyslu.html>
- [4] Pictures: Seven Ingredients for Better Electric Car Batteries. *National Geographic* [online]. National Geographic Partners, LLC, 2016 [cit. 2016-04-01]. Dostupné z: <http://news.nationalgeographic.com/news/energy/2012/09/pictures/120914-better-electric-car-battery/>
- [5] Nanovlákná. *Navigate* [online], [cit. 2016-04-01], dostupné z: <http://www.navigate.com>.
- [6] WEISS, Z., MARTYNKOVÁ SIMHA, G., ŠUSTAI, O., Nanostruktura uhlíkatých materiálů, Repronis Ostrava, vydání první 2005, 138 s., ISBN 80-7329-083-9.
- [7] Introduction to Carbon Nanotubes. BHUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. 3rd rev. and extended ed. New York: Springer, ©2010, s. 47-118. ISBN 978-3-642-02524-2.
- [8] *Theoretical and Computational biophysic group*. Urbana-Champaign: University of Illinois, 2013 [cit. 2016-04-03]. Dostupné z: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/swcn-types.png>

- [9] *Interakce laser a látka, ablace* [online]. [cit. 2016-04-03]. Dostupné z: http://images.slideplayer.cz/13/4207552/slides/slide_3.jpg
- [10] EDITED BY HARI SINGH NALWA. *Nanostructured Materials and Nanotechnology Concise Edition*. Concise ed. Burlington: Elsevier, 2001. ISBN 978-008-0537-276.
- [11] AMELINCKX, S., X. B. ZHANG, D. BERNAERTS, X. F. ZHANG, V. IVANOV a J. B. NAGY. A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes. *Science*. 1994, **265**(5172), 635-639. DOI: 10.1126/science.265.5172.635. ISSN 0036-8075.
- [12] GEIM, A. K. a K. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, (6), 183-191. ISSN 1476-1122.
- [13] *Příprava grafenových vrstev různými metodami a charakterizace jejich vlastností*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Zuzana Lišková.
- [14] *Graphene: synthesis and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012. Nanomaterials and their applications (CRC Press). ISBN 978-1-4398-6187-5.
- [15] *Periodic Table of Element: Sorted by Thermal Conductivity* [online]. [cit. 2016-04-04]. URL: <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/thermal.html>.
- [16] LEE, C. et al: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 2008, vol. 321, no. 5887, p. 385-388. ISSN 0036-8075.
- [17] SIMHA MARTYNKOVÁ, Gražyna., Gražyna SIMHA MARTYNKOVÁ a Karla. ČECH BARABASZOVÁ. *Introduction to nanocomposite science of layered and tubular materials*. 1. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, ©2012. ISBN 978-160-7417-392.
- [18] M. LEE, Stuart. *Preface to the Reference Handbook for Composite Technology*. Vol 1. United States of America: Technomic Publishing Company, 1989. ISBN 87762-564-6.
- [19] *Composite Material* [online]. USA: About.com, 2016 [cit. 2016-04-05]. Dostupné z: <http://metals.about.com/library/bldef-Composite-Material.htm>

- [20] Nanocomposites. In: *Michigan State University*. USA.
- [21] Nanocomposites – An Overview of Properties, Applications and Definition. *Http://www.azonano.com*. AZoNetwork Ltd, 2016.
- [22] Polymorphism in Nylon-6/Clay Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2000, **201**(December), 2820–2825. DOI: 10.1002/1521-3935.
- [23] TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2006, **53**(3-4), 73-197. DOI: 10.1016/j.mser.2006.06.001. ISSN 0927796x.
- [24] KE, Yang-Chuan, Zhi-Bin YANG a Chuan-Feng ZHU. Investigation of properties, nanostructure, and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, **85**(13), 2677-2691. DOI: 10.1002/app.10684. ISSN 0021-8995.
- [25] SIMHA MARTYNKOVÁ, Grażyna, Marta VALÁŠKOVÁ a Monika šUPOVÁ. Organo-vermiculite structure ordering after PVAc introduction. *Physica status solidi (a)*. 2007, **204**(6), 1870-1875. DOI: 10.1002/pssa.200675345. ISSN 18626300.
- [26] CAMINO, G.,G. TARTAGLIUNE, A. FRACHE, C. MANFERTI, a G. COSTA, *Polym. Degrad. Stab.* 90, 354 (2005).
- [27] Investigation of melt-intercalated PET-clay nanocomposites. *Polymers & polymer composites*. 2004, **7**(vol. 12), 619-625. ISSN 0967-3911.
- [28] SANCHEZ-SOLIS, A., A. GARCIA-REJON a O. MANERO. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process. *Macromolecular Symposia*. **192**(1), 281-292. DOI: 10.1002/masy.200390038. ISSN 10221360.
- [29] WANG, L., S. SU, D. CHEN. a C. A. WILKIE, *Polym. Degrad. Stab.* 94, 770 (2009).
- [30] XIE, J., X.B. ZHAO, G.S. CAO a M.J. ZHAO. Electrochemical performance of CoSb₃/MWNTs nanocomposite prepared by in situ solvothermal synthesis. *Electrochimica Acta* [online]. 2005, **50**(13), 2725-2731. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.019. ISSN 00134686.

- [31] BISSOT, Thomas Charles. *Surface impregnated catalyst*. United States. 4048096. Přihlášeno 1977-09-13.
- [32] Vinyl acetate. *Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels: Chronic toxicity summary* [online]. 2001, , A 109 - A 113 [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/vinylace.pdf
- [33] AHMAD, Jamil a May Britt HÅGG. Polyvinyl acetate/titanium dioxide nanocomposite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2013, (vol. 445), 200-210. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.04.052. ISSN 03767388.
- [34] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 8070806176.
- [35] HALLENSLEBEN, Manfred L. Polyvinyl Compounds, Others. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000 DOI: 10.1002/14356007.a21_743. ISBN 3527306730.
- [36] GUO, Ruili, Xiaocong MA, Changlai HU a Zhongyi JIANG. Novel PVA/silica nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of ethylene glycol aqueous solution. *Polymer*. 2007, extbf48(10), 2939-2945. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.03.035.
- [37] NCBI - National Center for Biotechnology Information: Benzoyl Peroxide [online]. [cit. 2016-03-07]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68001585>
- [38] BRODIE, B. C. Ueber die Bildung der Hyperoxyde organischer Säureradicale. *Annalen der Chemie und Pharmacie*. 1858, **108**(1), 79-83. DOI: 10.1002/jlac.18581080117. ISSN 00754617.
- [39] DALEY, Richard F. a Sally J. DALEY. *Organic chemistry: Radical Reactions*. www.ochem4free.com, 2005, s. 1091-1126.
- [40] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [41] NC7000 - Technical Data Sheet. In: *THE CARBON NANOTUBE SPECIALIST* [online]. [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/product/nc7000/>

- [42] Carbon nanofibers - Technical Data Sheet. In: *Sigma-Aldrich Co. LLC* [online]. [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/719781>
- [43] Graphen oxide - Technical Data Sheet. In: *Abalonyx AS* [online]. [cit. 2016-04-10]. Dostupné z: <http://www.abalonyx.no/abalonyx-graphene-oxide.4766167-42023.html>
- [44] STRONG, Karla L, David P ANDERSON, Khalid LAFDI a John N KUHN. Purification process for single-wall carbon nanotubes. *Carbon*. 2003, **41**(8), 1477-1488. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00014-9. ISSN 00086223.
- [45] CAO, Anyuan, Cailu XU, Ji LIANG, Dehai WU a Bingqing WEI. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2001, **344**(1-2), 13-17. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00671-6. ISSN 00092614. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261401006716>