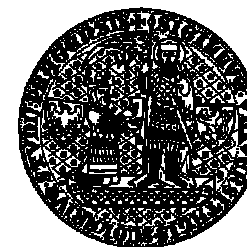


Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry

Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie
Ph.D. study program: Macromolecular Chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



Organicko-anorganické polymerní nanokompozity

Organic-Inorganic Polymer Nanocomposites

MSc. Sergii Ponyrko

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.
Oddělení nanostrukturovaných polymeru a kompozitu

Institute of Macromolecular Chemistry, AS CR
Department of Nanostructured Polymers and Composites

Školitel/Supervisor: RNDr. Libor Matějka DSc.

Praha, 2015

Abstract

The epoxy based polymer is one of the very common polymers, which was used as a host to create new better materials - nanocomposites. This thesis focused on the improvement of the thermomechanical properties of the epoxy thermosets without deteriorating their existing benefits and on further potential application of this knowledge in “smart” systems. The largest part of this work is dedicated to the reinforcement of epoxy thermosets by *in situ* generated silica and synthesis of organic-inorganic nanocomposites. Borontrifluoride monoethylamine (BF₃MEA) was chosen as effective catalyst for the formation of nanosilica in epoxy-amine network matrix under nonaqueous (non-hydrolytic) sol-gel process. We proposed the mechanism of the nonaqueous sol-gel procedure, studied the structure evolution during the nanocomposite formation, and also determined the structure, morphology and thermomechanical properties of the obtained epoxy-silica nanocomposites. Significant attention in this work was given to the application of coupling agent and ionic liquids to improve compatibilization of the organic matrix and the inorganic part. As a result of the nonaqueous sol-gel process optimization by combination of the tetramethoxysilane (TMOS) and the coupling agent glycidylxypropyltrimethoxysilane (GTMS), the high-*T_g* and heat resistant nanocomposites were synthesized. Application of ionic liquids allows tuning the interface interactions in nanocomposites by producing a sequence of physical or chemical interactions. The epoxy-based nanocomposites were applied in the second part of the thesis for the study and preparation of temperature responsive shape memory polymers (SMP). The investigation was focused on general study of shape memory (SM) behaviour and enhancement of mechanical strength of SMP in order to design and prepare the high performance SMP nanocomposite. The tuning of thermomechanical, tensile and viscoelastic properties enabled to optimize the SM behaviour. The synthesized nanocomposite-based SMP shows improved SM properties such as perfect shape fixity and recovery, including the enhanced high recovery stress and recoverable deformability.

Keywords: organic-inorganic nanocomposite, *in situ* build silica, nonaqueous sol-gel process, interphase interaction, ionic liquids, toughness, shape-memory polymer, recovery stress.

Curriculum Vitae

Sergii Ponyrko

Permanent residence Korunni 810/104, Prague
E-mail ser.ponyrko@gmail.com
Area of interests R&D
Willing to relocate/travel Yes

WORK EXPERIENCE

10/2009 – till now

R&D Chemist at Institute of Macromolecular Chemistry AS CR
Department of nanostructured polymers and composites

2009 - 2009

Assistant of Manufacturing Manager at “Invicta-mayak”
Production of PS cups.

LAST GRADUATION

2010 – till now

Ph.D. at Charles University in Prague
Faculty of Natural Science.

2004 - 2009

M.Sc. (with honors) at Kyiv National University of Technologies and Design
Faculty of Chemistry.
Specialization: Polymer technology and processing.

TRAINING

2009 - 2010

UNESCO/IUPAC Postgraduate Course in Polymer Science

INTERSHIP

10/2015 - 11/2015
11/2013 - 12/2013
10/2011 - 11/2011

IPCB-CNR, Italy (group of Dr. M. Lavorgna)
IMCB-CNR, Italy (group of Dr. M. Lavorgna)
INSA Lyon, France (group of Dr. J.-F. Gérard)

LANGUAGES

Ukrainian, Russian
Czech, English
French

Native
Fluent
Basic

Driver's license

B

6. S. Ponyrko, L. Matějka, J. Hodan „*Synthesis of temperature-responsive shape memory hybrids based on epoxy resin*“, workshop "Career in Polymers VI". Prague, CR, 18-19.7.2014.
7. L. Matějka, R. K. Donato, S. Ponyrko „*Reinforcement of epoxy-silica nanocomposites*“, Thermosets 2013 - From Monomers to Components, Berlin, Germany, 18-20.9.2013.
8. S. Ponyrko, L. Matějka „*Preparation and characterization of shape memory hybrids*“, International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sorrento, Italy, 3-7.3.2013.
9. S. Ponyrko, L. Matějka „*Organic-inorganic nanocomposite based on epoxy resin: nonaqueous sol-gel process*“, Sol-Gel 2013. Madrid, Spain, 25-30.8.2013
10. S. Ponyrko, L. Matějka „*Epoxy-silica hybrids: nonaqueous sol-gel process*“, workshop "Career in Polymers IV". Prague, CR 29-30.6.2012
11. S. Ponyrko, J. Pleštil, M. Pekárek, L. Matějka. „*Nanostructured polymers based on epoxy resin: nonaqueous sol-gel process*“, ECNP Young Scientist Conference and ECNP Short Course on Functional polymers, Prague, CR, 22-24.4.2012.
12. S. Ponyrko, L. Matějka „*Synthesis and characterization of shape memory hybrids based on epoxy resin*“, Annual Conference Yucomat 2012, Herceg Novi, Montenegro, 3-7.9.2012.
13. S. Ponyrko, L. Kobera, L. Matějka „*Preparation and characterization of epox-silica hybrids: nonaqueous sol-gel process*“, NANOCON 2012, Brno, CR, 23-25.10.2012.
14. S. Ponyrko, J. Pleštil, L. Matějka. „*Synthesis and characterization of novel organic-inorganic hybrids*“, ECNP Young Researchers Conference, Lyon, Francie, 7-10.11.2011.
15. S. Ponyrko, L. Matějka „*Synthesis, characterization of modified organic-inorganic nanocomposites: sol-gel technique*“, NANOCON 2011, Brno, CR, 21-23.9.2011
16. S. Ponyrko, L. Matějka, J. Pleštil „*Epoxy-silica hybrid materials: nonaqueous sol-gel process*“, Workshop "Career in Polymers III", Prague, CR, 15-16.7.2011.
17. S. Ponyrko, M. Kubiszyn, L. Matějka „*Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials: nonaqueous sol-gel process*“, Frontiers in polymer science, Lyon, France, 29-31.5.2011.
18. S. Ponyrko, M. Kubiszyn, L. Matějka „*Epoxy-silica nanostructured polymers: nonaqueous sol-gel process*“, DEMATEN "Processing of Nanostructured Ceramics and Nanocomposites", Brno, CR, 3-05.03.2011.

Abstrakt

Polymery na bázi epoxidových pryskyřic jsou velmi běžnými polymery, které jsou vhodné pro přípravu nových lepších materiálů - nanokompozitů. Tato práce se zaměřila na zlepšení termomechanických vlastností epoxidových termosetů, při současném zachování jejich stávajících vhodných vlastností, a dále na potenciální aplikaci získaných poznatků v tzv. "chytrých" systémech. Hlavní část této práce je věnována ztužení epoxidových termosetů *in situ* připraveným oxidem křemičitým a syntéze organicko-anorganických nanokompozitů. Fluorid boritý monoethylamine (BF₃MEA) byl použit jako účinný katalyzátor pro tvorbu nanočástic siliky (oxidu křemičitého) v epoxy-aminové matici bezvodým sol-gel procesem (v nepřítomnosti vody). Navrhli jsme mechanismus bezvodého sol-gel procesu a studovali vývoj struktury během tvorby nanokompozitů. Poté jsme určili strukturu, morfologii a termomechanické vlastnosti připravených epoxy-křemičitých nanokompozitů. Značná pozornost byla věnována použití kopulačního činidla a iontových kapalin pro zlepšení kompatibility mezi organickou maticí a příslušnými anorganickými částicemi. Díky optimalizaci bezvodého sol-gel procesu a kombinací tetramethoxysilanu (TMOS) s kopulačním činidlem glycidylxypropyltrimethoxysilanem (GTMS), byly syntetizovány tepelně odolné nanokompozity s vysokou hodnotou T_g . Použití iontových kapalin vede ke vzniku nových fyzikálních a chemických interakcí, které umožňují regulaci mezifázových interakcí v nanokompozitech a zlepšení vlastností. Druhá část této práce byla věnována studiu a přípravě teplotně citlivých polymerů s tvarovou pamětí (SMP-shape memory polymer), za použití výše popsaných epoxidových nanokompozitů. Výzkum byl zaměřen na obecné studium chování polymerů s tvarovou pamětí a zvýšení mechanické pevnosti těchto polymerů, s cílem navrhnout a připravit vysoce výkonný SMP nanokompozit. Regulace a vyladění tahových, viskoelastických a termomechanických vlastností nanokompozitů umožnila optimalizaci tvarově-paměťového chování. Připravené SMP na bázi nanokompozitů vykazují zlepšené vlastnosti, týkající se tvarové paměti. Polymery mají vysokou vratnou deformabilitu a při návratu do původního stavu generují vysoké vratné napětí. Zároveň vykazují dokonalou stabilitu deformovaného tvaru a rychlý a úplný návrat do původního tvaru.

Klíčová slova: organicko-anorganický nanokompozit, *in situ* připravená silika, bezvodý sol-gel proces, mezifázová interakce, iontové kapaliny, houževnatost, polymer s tvarovou pamětí, vratné napětí.

Contents

1. Introduction 4
2. Aims of the study 7
3. Results & Discussion 8
 - 3.1 Epoxy-silica nanocomposites synthesized by nonaqueous sol-gel process 8
 - 3.1.1 Nanocomposite network formation 8
 - 3.1.2 Structure and morphology 9
 - 3.1.3 Thermomechanical properties 11
 - 3.2 Thermo-responsive shape-memory nanocomposites 12
 - 3.2.1 Design of structure 13
 - 3.2.2 Shape-memory properties of the nanocomposites 13
4. Conclusions 15

Obsah

1. Úvod 16
2. Cíle práce 19
3. Výsledky a diskuse 20
 - 3.1 Epoxy-křemičité nanokompozity syntetizované pomocí bezvodého sol-gel postupu 20
 - 3.1.1 Tvorba nanokompozitní sítě 20
 - 3.1.2 Struktura a morfologie 21
 - 3.1.3 Termomechanické vlastnosti 23
 - 3.2 Teplotně citlivé nanokompozity s tvarovou pamětí 24
 - 3.2.1 Design struktury 25
 - 3.2.2 Tvarově-paměťové vlastnosti nanokompozitů 25
4. Závěry 27

Seznam publikací / Selected publications 28

Curriculum vitae 30

Impacted publications:

1. S. Ponyrko, L. Kobera, J. Brus, L. Matějka “Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process” *Polymer* **2013**, 54, 6271.
2. S. Ponyrko, J. Kovářová, L. Kobera, L. Matějka “High- T_g , heat resistant epoxy-silica hybrids with a low content of silica generated by nonaqueous sol-gel process” *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40899.
3. S.N. Jaisankar, N. Haridharan, A. Murali, S. Ponyrko, M. Špírková, A.B. Mandal, L. Matějka “Single-electron transfer living radical copolymerization of SWCNT-g-PMMA via graft from approach” *Polymer* **2014**, 55, 2959.
4. R.K. Donato, M. Perchacz, S. Ponyrko, K.Z. Donato, H.S. Schrekker, H. Benes, L. Matějka “Epoxy-silica nanocomposite interphase control using task-specific ionic liquids via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel processes” *RSC Adv.* **2015**, 5, 91330.
5. S. Ponyrko, R.K. Donato, L. Matějka “High performance shape memory epoxy-silica nanocomposites. Structure design” *Polym. Chem.* **2016**, DOI: 10.1039/c5py01450f.

Patents:

1. V. Mentlík, P. Trnka, L. Matějka, S. Ponyrko, K. Vodseďálková, J. Erben “Electro-insulating composite material and methods of its preparation”, PV **2015**-899.

Not impacted publications (books of abstracts):

1. S. Ponyrko, L. Matějka „*Temperature responsive shape memory hybrids*”, Structure and dynamics of polymer nanocomposites, Montpellier, France, 22-24.06.2015
2. S. Ponyrko, L. Matějka „*Temperature responsive shape-memory nanocomposites*“, HINT Training School, Ljubljana, Slovenia, 25-29.05.2015
3. S. Ponyrko, L. Matějka „*Shape-memory nanocomposites based on epoxy networks*“, Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, Italy, 19-22.05.2015
4. S. Ponyrko, L. Matějka „*Shape-memory nanocomposites based on epoxy networks*“, International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nice, France, 15-18.10.2014.
5. S. Ponyrko, L. Matějka „*Epoxy-silica nanocomposite by nonaqueous sol-gel process*“, MoDeSt, Portorož, Slovenia, 31.8.-4.9.2014

4. Závěry

- Byl stanoven mechanismus bezvodého sol-gel procesu a vývoj struktury při tvorbě epoxy-křemičitých nanokompozitů.
- Byla objasněny vztahy mezi tvorbou, strukturou a termomechanickými vlastnostmi epoxy-křemičitých nanokompozitů připravených pomocí bezvodého sol-gel postupu.
- Pomocí bezvodé sol-gel techniky byly připraveny transparentní, vysoce tepelně odolné nanokompozity s vysokým T_g .
- Byl navržen postup pro přípravu SMP nanokompozitů s regulovatelnými termomechanickými, tahovými a viskoelastickými vlastnostmi umožňujícími vysoké vratné napětí.
- Bylo zjištěno, že vratné napětí nezávisí na modulu pružnosti, nýbrž na houževnatosti materiálu.
- Byly připraveny vysoce výkonné SMP vykazující vysoké vratné napětí a vratnou deformabilitu.

1. Introduction

The epoxy thermosets are kind of organic materials with excellent heat, and chemical resistance and with good adhesion properties. However, despite having good thermo-mechanical properties and high heat resistance, the epoxy systems cannot meet all the requirements, especially for the structural and electrical applications. Therefore, composites involving various combinations of epoxy networks and inorganic materials have been very useful for the exploration of new materials. The amines are the most typical curing agents of epoxy resins and the corresponding epoxy-amine networks are the most common epoxy thermosets used as matrices in composite systems.

Organic-inorganic polymer nanocomposites are nanostructured systems containing both organic part and inorganic nanofiller. These systems combine advantages of polymers and inorganic components showing a synergy effect. Application of inorganic nanoparticles can be particularly interesting thanks to their easy applicability to the common processing techniques used for epoxy-based conventional composites. The final properties of the nanocomposite material are affected by several factors, such as intrinsic characteristics of each component, the content, the shape and the dimension of fillers, and the nature of the interphase.

The silica nanoparticles are the most typical inorganic nanofiller of polymer systems. They are generally introduced in a polymer directly by blending or silica precursors are used in the sol-gel process to generate silica nanostructures *in situ* within the organic matrix. Simultaneous formation of the inorganic nanostructures and organic polymers can result in the most homogeneous type of the organic-inorganic nanocomposites.

The sol-gel reaction proceeds by two fundamental hydrolytic polycondensation stages: the hydrolysis of the alkoxysilane precursors to introduce a reactive hydroxyl group on the metal and their condensation to form siloxane Si-O-Si bonds under acidic or basic conditions. But along with obvious advantages of the sol-gel process, it has a problem of control over the reaction rates, often resulting in loss of morphological and also structural control over the final silica material, thereby leading to a low reproducibility. Another disadvantage of hydrolytic sol-gel process is immiscibility of a reaction mixture. Water is immiscible with tetraethoxysilane (TEOS) or with epoxy resin thus a cosolvent application is required. Furthermore evaporation of water and solvent leads to sample shrinkage and formation of bubbles or cracks in the final product.

Nonaqueous (non-hydrolytic) sol-gel process in organic solvents, under exclusion of water, is able to overcome some of the major limitations of aqueous systems and thus represents a powerful and versatile alternative. The

nonaqueous solvent-free sol-gel technique provides an improved control over molecular level homogeneity leading to uniform morphologies. But despite the advantages of the non-hydrolytic solvent-free procedure, it has been very little studied so far with respect to the synthesis of the epoxy-silica nanocomposites.

Shape-memory polymers (SMP) are an important class of “smart” polymers which, after deformation, can recover their initial shapes under external stimuli (Fig.1.). This external stimulus for triggering the shape recovery can be temperature change, electric or magnetic field, light or pH of solution etc. Thermal-responsive SMPs are ones of the most studied smart systems.

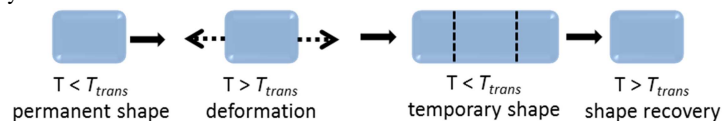
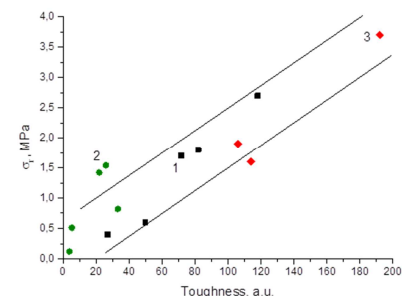


Fig. 1 Schematic representation of the shape-memory effect. T_{trans} – transformation temperature

The temperature-responsive shape memory (SM) properties of polymers are usually evaluated by the thermal SM cycle. Fig. 2 illustrates thermal shape-memory test. It consists of (1) heating the sample above transformation temperature (T_{trans}), corresponding to T_g or T_m , up to deformation temperature T_d , and (2) deforming the sample into a new temporary shape, (3) cooling the sample below T_{trans} down to the setting temperature T_s while maintaining the deformation load; the temporary shape is quenched by vitrification or crystallization, (4) the deformation stress is released, (5) re-heating the sample above T_{trans} up to T_d . This step leads to a recovery to the initial shape under nonconstrained conditions (5a) or to a stress recovery at constrained conditions (5b), i.e. the sample is fixed at constant length. During the sample deformation, the elastic energy is generated. At cooling, this energy is stored in the quenched sample. During heating the sample above T_{trans} , the stored energy is recovered and manifested as a recovery stress.

The SM properties are evaluated by the following parameters, such as shape fixity, shape recovery, rate of recovery and recovery stress σ_r , where shape fixity describes the ability of the switching segments to fix a mechanical deformation after cooling and unloading. Shape recovery evaluates the ability of the polymer to memorize its permanent shape and the recovery stress σ_r is defined as a force that a SMP exhibits during a constrained recovery.



Obr. 9 Vratné napětí v SMP bimodální síť jako funkce houževnatosti pro: 1 – DGEBA-D400 a 2 – DGEBA-D230 systémy, 3 – DGEBA-Laromin-Aminem-končeny kopolymer butadienu z 18% acrylonitrilu (ATBN).

Mimo jiné bylo prokázáno, že tvarově-paměťové chování je ovlivněno viskoelastickými vlastnostmi a morfologií materiálu. Viskoelastický efekt byl sledován v souvislosti se vztahem relaxace polymeru k tvarově-paměťovému chování materiálů. Polymerní relaxace a viskoelastický efekt má za následek úbytek elastické energie konzervované v ochlazeného vzorku. Díky kontrole viskoelastického efektu je možné zlepšit tvarově-paměťove vlastnosti studovaných systémů. Naše výsledky odhalily, že použití IL snižuje viskoelastický efekt, a zároveň zvyšuje účinnost tvarově-paměťového chování. Minimalizace relaxace napětí je další možností jak zvýšit tvarově-paměťovu účinnost a redukovat ztrátu uložené energie.

mezi strukturou nanokompozitů, termomechanickými, tahovými a viskoelastickými vlastnostmi a jejich vliv na tvarově-paměťové chování, což umožňuje lepší pochopení tvarově-paměťového jevu.



Obr.8 Tvarově-paměťový efekt epoxy-křemičitých nanokompozitů: a) původní tvar, b) ohřev, ohyb a zchlazení vzorku, c) znovu zahřátí až na $T_d - 10s, 20s, 30s$.

3.2.1 Design struktury

Jak struktura epoxidové matrice, tak faktory související se syntézou nanokompozitů byly upraveny tak, aby došlo k optimalizaci finálních tvarově-paměťových vlastností. Mezi parametry ovlivňující navrhovanou strukturu patří – síťová hustota, flexibilita řetězců v síti a možné fyzikální síťování. Naproti tomu mezi nejdůležitější parametry ovlivňující strukturu nanokompozitů patří – obsah siliky, mezifázová interakce a kvalita disperze nanoplniva v matrici. Syntéza bimodální sítě s bimodální distribucí síťové hustoty byla vybrána jako další možnost přípravy vysoce výkonných SMP.

Typ struktury ovlivňuje termomechanické, tažné a viskoelastické vlastnosti, jakými jsou T_g , šířka skelného přechodu, modul pružnosti G_r , skelný modul G_s , napětí a tlak zlomu, relaxační chování polymeru. Nejen úprava T_g (v rozmezí od 25 – 100 °C) a modulů, ale také výzkum tažného napětí-tlaku za deformační teploty v pružném stavu, je kritickým faktorem pro ovlivnění výsledné struktury epoxy-křemičitých nanokompozitů.

3.2.2 Tvarově-paměťové vlastnosti nanokompozitů

Pro studii tvarově-paměťových vlastností byly vyhodnocovány následující parametry – tvarová stabilita, obnovení tvaru, rychlost návratu do původního tvaru a vratné napětí σ_r . Získaná experimentální data termomechanických, tahových a tvarově-paměťových vlastností odhalila, že v literatuře uváděná korelace vztahu mezi $\sigma_r \sim G_r$ platí pouze v omezené míře. Bylo zjištěno, že zásadní parametr tvarově-paměťových vlastností – vratné napětí závisí nikoliv na modulu pružnosti, ale na houževnatosti materiálu.

Obr. 9. znázorňuje jednoznačnou závislost mezi experimentálně zjištěným vratným napětím studovaného systému a jeho houževnatostí. Nejhouževnatější nanokompozity na bázi bimodální sítě a systémy připravené s použitím IL vykazují nejvyšší vratné napětí. Nejvyšší hodnoty $\sigma_r = 3.9$ MPa a tažnosti $\varepsilon_b = 47$ % bylo dosaženo u bimodálních nanokompozitních sítí.

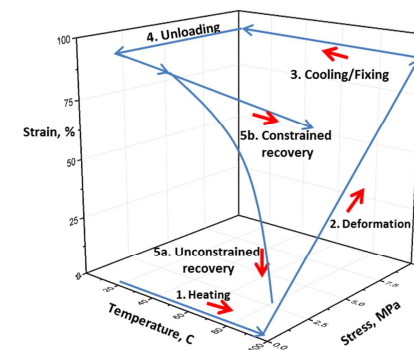


Fig. 2 Representative 3-D plot of thermal shape-memory test.

The poor mechanical strength and the corresponding low recovery stress are the main drawbacks of the SMPs. Incorporating of reinforcing fillers is a common way for enhancement the mechanical performance and shape recovery stress of SMPs. However, still the general guide for improvement of shape memory properties is missing.

Comprehensive study of the synthesis of nanocomposites by nonaqueous solvent-free sol-gel process and shape-memory nanocomposites properties as well as determination of relationships between formation - structure - properties is discussed in the following chapters.

2. Aims of the study

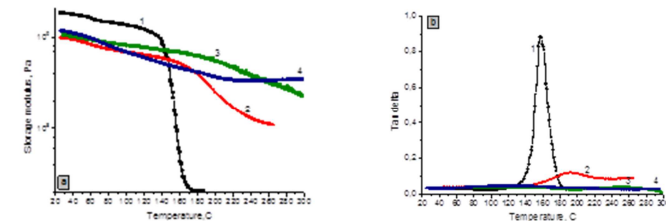
The Thesis has two main objectives of the study:

➤ Synthesis of organic-inorganic epoxy-silica nanocomposites with silica generated *in situ* by novel nonaqueous solvent-free sol-gel process. This part focused on understanding the mechanism of the nonaqueous sol-gel process and a corresponding formation of epoxy-silica nanocomposites. It describes the effect of BF_3 -monoethylamine (BF_3 -MEA) complex, amine basicity, presence of the coupling agent, curing temperature, the influence of steric restrictions of the epoxy network affecting the silica structure growth, the evolution of the structure during polymerization, and function of ionic liquids (IL). The nanocomposite hierarchical structure and morphology, as well as the thermomechanical properties were studied in details. The determined relationships between formation, structure and properties of the epoxy-silica nanocomposites made it possible to optimize the synthesis and to control the nanocomposite structure and morphology in order to fit the desired goals.

➤ Synthesis of potentially applicable thermo-responsive shape-memory polymers based on epoxy-silica nanocomposites. In order to obtain such a polymer, several parameters were necessary to tailor, such as keeping $T_g < 100\text{ }^\circ\text{C}$ (for easier triggering of the shape recovery), increase storage modulus and tensile properties, which is reflected in high recovery stress, high extent of recoverable deformation, good shape fixity etc.

Four articles were published in impacted polymer journals based on this research.

Na základě získaných výsledků jsme připravili vysoce výkonné nanokompozity, které si zachovávají dobré mechanické vlastnosti až do $300\text{ }^\circ\text{C}$. Využili jsme výhody synergické kombinace dvou alkoxy-silanů TMOS a GTMS (Obr.7). Nanokompozity, které obsahovaly menší množství *in situ* vzniklé siliky (~ 10 váh. %) a menší množství kopulačního činidla GTMS, vykazují nezřetelné T_g a vysoký modul pružnosti (335 MPa) až do teploty $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 7, křivka 4). Pravděpodobně došlo k perkolaci anorganických struktur v epoxidové síti, a tím ke vzniku bi-kontinuálního hybridu epoxy-silika/SSQO.



Obr.7. Modul (a) a ztrátový faktor $\tan \delta$ (b) jako funkce teploty nanokompozitů na bázi DGEBA- 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane (Laromin) obsahujících TMOS a GTMS: 1 DGEMA-Laromin, 2 DGEBA-Laromin-TMOS(14)- BF_3 /MEA, 3 DGEBA-Laromin-GTMS($x = 0,3$)- BF_3 /MEA, 4 DGEBA-Laromin-TMOS(14)-GTMS($x = 0,3$)- BF_3 /MEA, kde 14% TMOS odpovídá 5,4% siliky.

Karboxylo-imidazolová iontová kapalina byla použita pro zlepšení mezifáze epoxy-siliky, tedy pro lepší dispergaci křemičitých domén v epoxidové matici. Bylo dosaženo výrazného ztužení a více než 100% zvýšení houževnatosti.

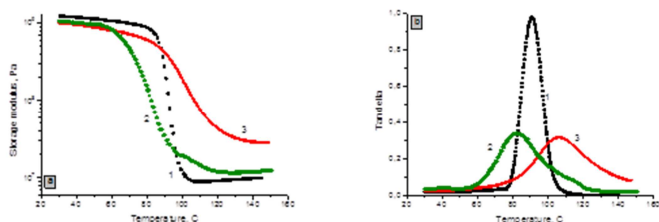
3.2 Teplotně citlivé nanokompozity s tvarovou pamětí

Hlavním cílem tohoto výzkumu byla příprava vysoce výkonných polymerů s tvarovou pamětí (SMP), použitelné v teplotním rozsahu $T = 25 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 8). Epoxy-křemičité nanokompozity byly vybrány jako slibné materiály pro přípravu těchto SMP. Byla nalezena dobrá korelace mezi tvarově-paměťovým chováním a termomechanickými, tahovými a viskoelastickými vlastnostmi SMP. Studium bylo zaměřeno především na design struktury SMP, což umožnilo kontrolovat tyto vlastnosti. Tím pádem můžeme optimalizovat tvarově-paměťové chování včetně důležitých parametrů, jakými jsou vratné napětí a vratná deformabilita. Kromě toho byl stanoven vztah

použití kopulačního činidla vznikají SSQO domény, které se rychleji zabudovávají do epoxidové matrice (Schema 1Ca). Vytváří se epoxidová síť a epoxidové řetězce jsou propojeny SSQO strukturami, což přispívá k síťování (Schema 1Cb). V poslední fázi tento hybridní systém vykazuje perkolaci anorganické SSQO sítě a vytváří ko-kontinuální epoxy-SSQO fázovou morfologii (Schema 1Cc).

3.1.3. Termomechanické vlastnosti

Abychom docílili nejlepších termomechanických vlastností za použití bezvodého sol-gel procesu, bylo nutné optimalizovat některé parametry, tj. množství BF_3MEA , vytvrzovací teplota, typ křemičitého prekurzoru a množství kopulačního činidla. Kromě toho byly použity různé typy methylimidazolových iontových kapalin, pro zdokonalení morfologické homogenity. Všechny studované nanokompozity vykazují zvýšení elastického modulu ve srovnání s epoxidovou sítí, nicméně byly nalezeny jak nižší, tak vyšší hodnoty T_g (Obr.6). Konverze kondenzační reakce TEOSu při sol-gel procesu α_{Si} byla nižší u v případě bezvodého sol-gel systému než při klasickém sol-gel procesu. Tento fakt vede k nedokonalé zreagovaným doménám siliky/SSQO a nižší T_g (Obr.6, křivka 2). Při použití reaktivnějšího prekurzoru TMOS došlo k významnému zlepšení jak T_g , tak i modulu pružnosti v kaučukovém stavu (křivka 3).



Obr. 6. Modul (a) a ztrátový faktor $\tan \delta$ (b) jako funkce teploty u nanokompozitů na bázi DGEBA- poly(oxypropylene)diamine (Jeffamine D230) připravených z různých alkoxy-silanů: 1 DGEBA-D230, 2 DGEBA-D230-TEOS- BF_3MEA , 3 DGEBA-D230-TMOS- BF_3MEA .

Kopulační činidlo GTMS bylo použito za účelem výrazného zlepšení termomechanických vlastností, díky silným mezifázovým interakcím a lepší homogenitě.

3. Results & Discussion

The nanocomposites based on a glassy epoxy matrix filled with *in situ* generated nanosilica structures are described. Different types of the epoxy-amine networks were used as a matrix for the nanocomposite. The networks differ in the rate of gel formation, crosslinking density, glass transition temperature T_g and compatibility with silica nanofiller. The nonaqueous solvent-free sol-gel process, promoted by BF_3MEA complex, was applied to generate in the matrix the silica structures from TEOS and tetramethoxysilane (TMOS) or silsesquioxanes (SSQO) from the coupling agent glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GTMS). Furthermore the effect of ILs functionalized with carboxylic groups was studied.

The aim of the second chapter consists in the synthesis of high performance SMPs with improved mechanical properties while keeping the perfect shape fixity and recovery. Particularly, the investigation is focused on enhancement of recovery stress and recoverable deformability of SMPs.

3.1. Epoxy-silica nanocomposites synthesized by nonaqueous sol-gel process

We were studying epoxy-silica nanocomposites prepared by the nonaqueous solventless sol-gel process. The main focus was dedicated to the analysis of the mechanism of the nonaqueous sol-gel process under action of BF_3MEA . Further evolution of the nanocomposite structure during polymerization, formation of nanocomposites networks and thermomechanical properties were studied as well.

3.1.1 Nanocomposite network formation

The epoxy-silica nanocomposites containing *in situ* build silica were synthesized by the two step synthesis procedure: (i) initiation of the nonaqueous sol-gel process by BF_3MEA complex and (ii) the simultaneous amine catalysed sol-gel polycondensation of TEOS and the epoxy-amine network formation.

We determined the mechanism of the non-aqueous sol-gel process initiated by BF_3MEA . By using NMR spectroscopy it was proved that TEOS is protolyzed by amine released from BF_3MEA complex. This step results in production of the Si-OH containing siloxanes (Fig.3).

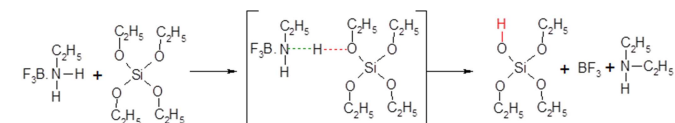


Fig. 3 Protolysis of TEOS under nonaqueous conditions by BF_3MEA complex.

The simultaneous epoxy-amine network build-up and the silica/SSQO structures growth start with addition of a diamine to the mixture. The structure evolution including gelation of the system was followed by chemorheology, i.e. following change of rheology (modulus) during the chemical reaction. The gelation of the nanocomposite is accelerated by increasing basicity of the amine crosslinker due to faster epoxy network formation and a more efficient catalysis of the silica structures growth in the sol-gel process. In addition, BF_3MEA complex accelerates formation of siloxane structures in the pregel state, manifested by modulus increase, and the gel build-up.

3.1.2 Structure and morphology

The important benefit of the nonaqueous sol-gel procedure consists in a slower reaction compared to the classical aqueous sol-gel process. The lower reaction rates enable a structure control and prevent phase separation. Fig. 4 shows a significant improvement of the nanocomposite homogeneity reflected by enhancement of the material transparency.

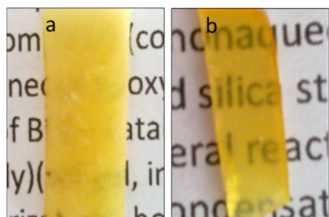


Fig. 4 Epoxy-silica nanocomposite prepared from TEOS by: (a) aqueous sol-gel process, (b) nonaqueous sol-gel promoted by BF_3MEA .

An insight into the silica structures on the supramolecular level was obtained from TEM images of nanocomposites without BF_3MEA (a), with $\text{TEOS-BF}_3\text{MEA}$ (b) and $\text{GTMS-BF}_3\text{MEA}$ (c). TEM micrographs of the epoxy-silica nanocomposites are shown in Fig.5. The application of BF_3MEA and GTMS leads to smaller silica aggregates and their better dispersion in the matrix.

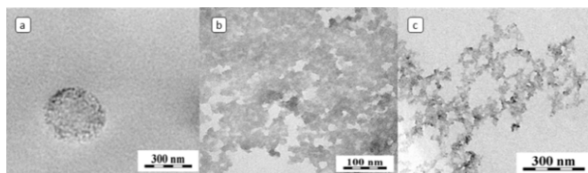
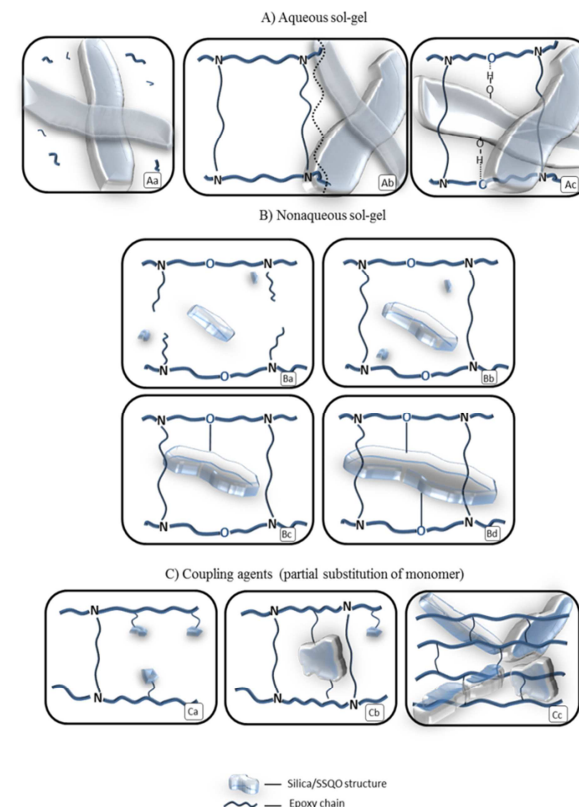


Fig. 5 TEM micrograph of the nanocomposites.



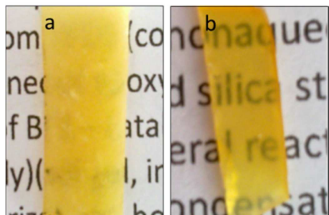
Schema 1. Schematický popis tvorby epoxy-křemičitého nanokompozitu *in situ* vznikajícími silika/SSQO strukturami.

Při použití dvoukrokové, acido-bazické sol-gel syntézy, bude tvorba křemičitého gelu velmi rychlá (během 10 s). Křemičitá síť je vytvořena mnohem rychleji než síť epoxidová (Schema 1Aa) a dochází k separaci organické a anorganické fáze (Schema 1Ab). Výsledkem je vznik zakaleného materiálu. Naproti tomu v případě „bezvodého systému“, je tvorba křemičitého gelu pomalejší než vznik epoxidové sítě. Proto nevzniká křemičitý gel, ale pouze malé nanostruktrury (Schema 1Ba). Gelace hybridu nastává tvorbou epoxidové sítě (Schema 1Bb). Zároveň rostou křemičité struktury a dochází ke vzniku kovalentní vazby s epoxidovou maticí, čímž dojde ke zrychlení gelace nanokompozitů (Schema 1Bc,d). Roubování mezipovrchu vede ke kompatibilitě systému a zamezuje separaci fází. Při

Současný vznik epoxy-aminové sítě a růst křemičité/SSQO struktury je zahájen přidáním diaminu do směsi. Vývoj struktury, zahmující gelaci systému, byl sledován chemoreologií, tj. studium reologických změn (modul) během chemické reakce. Gelace nanokompozitů je urychlena vzrůstající bazicitou aminového síťovadla, díky rychlejší tvorbě epoxidové sítě a účinnější katalýze růstu křemičitých struktur. Dále, BF_3MEA komplex urychluje tvorbu siloxanových (křemičitých) struktur v předgelové fázi, která se projevuje zvýšením modulu a následnou tvorbou gelu.

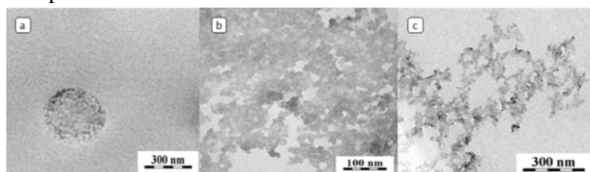
3.1.2. Struktura a morfologie

Důležitým přínosem tohoto bezvodého systému je pomalejší průběh reakce v porovnání s klasickým vodným sol-gel procesem. Díky tomu jsme schopni kontrolovat vznik struktur a předejít tak fázové separaci. Obr. 4. ukazuje významné zlepšení homogenity nanokompozitů, která se odráží v lepší průhlednosti materiálu.



Obr.4. Epoxy-křemičité nanokompozity připravené z TEOS pomocí: (a) vodného sol-gel procesu, (b) bezvodého sol-gel procesu iniciovaného BF_3MEA .

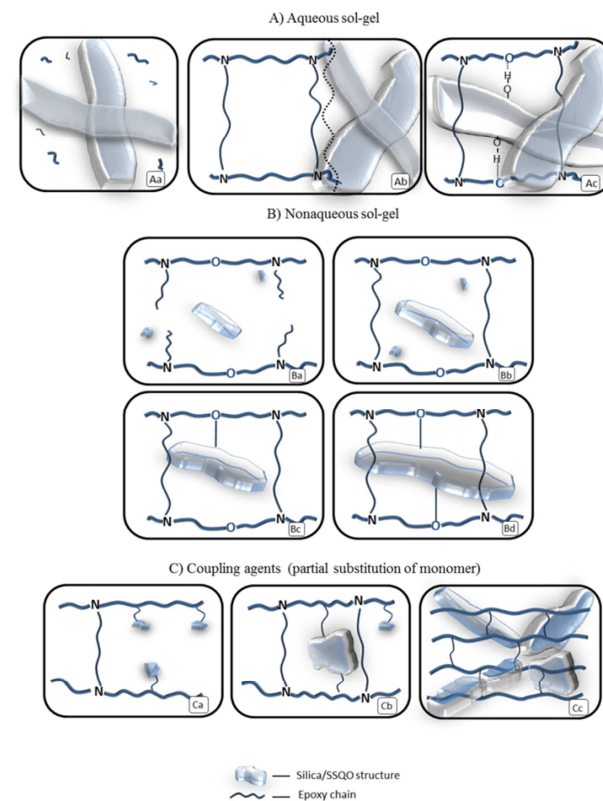
Pro objasnění křemičitých struktur na supramolekulární úrovni byly použity obrázky z TEM mikroskopu – bez BF_3MEA (a), s $\text{TEOS-BF}_3\text{MEA}$ (b) a $\text{GMTS-BF}_3\text{MEA}$ (c). Výsledky z TEM jsou vidět na obrázku 5. Použití BF_3MEA a GMTS vedlo ke vzniku menších křemičitých agregátů, a tím i k jejich lepší disperzi v matici.



Obr. 5. TEM nanokompozitů.

Tvorbu hybridu za podmínek klasického i nevodného sol-gel procesu znázorňuje Schema 1.

The hybrid formation under both aqueous and non-aqueous conditions is schematically illustrated in Scheme 1.



Scheme 1. Schematic description of the formation of the epoxy-silica hybrid/nanocomposite with *in situ* formed silica/SSQO.

If we apply aqueous two-step, acid-base, sol-gel procedure, the silica gel formation will be extremely fast (within ~10 sec). The silica network is built much faster than the organic epoxy-amine one (Scheme 1Aa) and the reaction induced separation of organic and inorganic phases takes place (Scheme 1Ab). This results in the opaque final material. In contrast, under nonaqueous conditions, the silica gel build-up is slower than the epoxy network formation. No bulk silica gel but only small nanostructures are formed (Scheme 1Ba). The hybrid gelation sets in by formation of the epoxy network (Scheme 1Bb) while the silica structures grow and produce a covalent bonding to the epoxy

matrix, thereby accelerating gelation of the nanocomposite (Scheme 1Bc,d). The interface grafting leads to the system compatibilization and precludes the phase separation. With the coupling agent addition, the fast incorporation in the epoxy matrix and formation of the SSQO domains occur (Scheme 1Ca). The epoxy network is formed and bridging the epoxy chains by the SSQO junctions contributes to the crosslinking (Scheme 1Cb). Finally, this hybrid displays percolation of the inorganic SSQO network to form co-continuous epoxy-SSQO phase morphology (Scheme 1Cc).

3.1.3. Thermomechanical properties

In order to obtain the best thermomechanical properties applying nonaqueous sol-gel process, several parameters were optimized, such as content of BF_3MEA , postcuring temperature, type of silica precursors, and content of coupling agent. Moreover different methylimidazolium based ionic liquid were applied in order to improve morphological homogeneity of the studied nanocomposites. As a result, all the studied nanocomposites show an increase in rubbery modulus with respect to the corresponding neat epoxy networks, however, both increase and decrease of T_g was found (Fig.6). The condensation conversion α_{Si} of the sol-gel reactions of TEOS in the nanocomposites, prepared under nonaqueous conditions, is much lower than those prepared in the classical sol-gel process. This fact leads to incompletely reacted silica/SSQO domains and low T_g (Fig.6, curve 2). The application of the more reactive precursor TMOS results in significant enhancement of both T_g and rubbery modulus (curve 3).

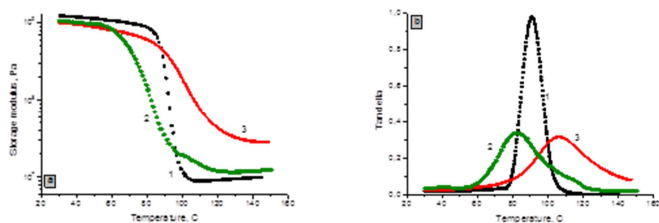


Fig. 6 Storage modulus (a) and loss factor $\tan \delta$ (b) as functions of temperature of the DGEBA-poly(oxypropylene)diamine (D230) based nanocomposites prepared from different alkoxysilanes: 1 DGEBA-D230, 2 DGEBA-D230-TEOS- BF_3MEA , 3 DGEBA-D230-TMOS- BF_3MEA .

The coupling agent GTMS was used in order to achieve a significant improvement of the thermomechanical properties due to strong interphase interaction and enhanced homogeneity.

3. Výsledky a diskuse

Byly připraveny a popsány nanokompozity na bázi epoxidových systémů, ztuzených *in situ* připravenou nanosilikou. Jako matrice byly použity různé typy epoxy-aminových sítí, lišících se rychlostí tvorby gelu, síťovou hustotou, teplotou skelného přechodu T_g a kompatibilitou s křemičitým nanoplňivem. V bezvodém sol-gel postupu byl použit BF_3MEA komplex, který katalyzuje vznik křemičitých struktur v matrici, které vznikly z TEOS a tetramethoxysilanu (TMOS) nebo silsesquioxanu (SSQO) spolu s kopulačním činidlem glycidylxypropyltrimethoxysilanem (GTMS). Dále byl studován účinek iontových kapalin s funkčními karboxylovými skupinami.

Hlavním cílem druhé části byla syntéza vysoce výkonných SMP s vylepšenými mechanickými vlastnostmi při zachování výborné stálosti a obnovitelnosti tvaru. Zejména byl výzkum zaměřen na zlepšení vratného napětí a vratné deformability.

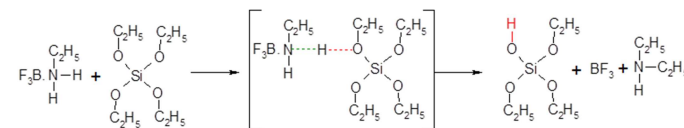
3.1. Epoxy-křemičité nanokompozity syntetizované pomocí bezvodého sol-gel postupu

Při studiu jsme se zaměřili zejména na analýzu mechanismu reakce iniciované BF_3MEA . Dále byl studován vývoj struktury nanokompozitů během polymerace, tvorba nanokompozitních sítí, jejich struktura, morfologie a termomechanické vlastnosti.

3.1.1. Tvorba nanokompozitní sítě

Syntéza byla provedena ve dvou krocích: (i) iniciace bezvodého sol-gel procesu pomocí BF_3MEA komplexu, (ii) současná aminem-katalyzovaná polykondenzace TEOSu a vznik epoxy-aminové sítě.

Mechanismus iniciace pomocí BF_3MEA byl stanoven pomocí NMR, kde bylo prokázáno, že TEOS je protolyzován aminem, který se odštěpil z BF_3MEA komplexu. V tomto kroku vznikají SiOH skupiny na siloxánech (Obr.3).



Obr.3. Protolýza TEOSu BF_3MEA komplexem za nepřítomnosti vody.

2. Cíle práce

Tato práce má dva hlavní cíle:

➤ Syntéza organicko-anorganických epoxy-křemičitých nanokompozitů s oxidem křemičitým vzniklým *in situ* pomocí bezvodého sol-gel procesu bez rozpouštědla. Tato část je zaměřena na pochopení mechanismu bezvodého procesu sol-gel a odpovídající tvorbě epoxy-křemičitých nanokompozitů. Popisuje účinek BF_3 -monoethylamin (BF_3 -MEA) komplexu, zásaditosti aminu, přítomnosti kopulačního činidla, vytvzovací teploty, vlivu sterických omezení epoxidové sítě ovlivňující růst struktury oxidu křemičitého, a funkce iontových kapalin (IL) na vývoj struktury během polymerace. Detailně byla studována struktura a morfologie nanokompozitů, stejně jako jejich termomechanické vlastnosti. Zjištěné vztahy mezi tvorbou, strukturou a vlastnostmi epoxy-křemičitých nanokompozitů umožnily optimalizovat syntézu a kontrolovat jejich strukturu a morfologii tak, aby odpovídaly požadovaným cílům.

➤ Syntéza teplotně citlivých polymerů s tvarovou pamětí na bázi epoxidových-křemičitých nanokompozitů. Aby bylo možné získat polymer s těmito vlastnostmi, bylo nutné přizpůsobit některé parametry – zachování $T_g < 100^\circ\text{C}$ (pro snadnější stimulaci návratu do původního stavu, zvýšení modulu a zlepšení tahových mechanických vlastností, což se odráží ve vysokém vratném napětí, vysoké vratné deformabilitě, dobré tvarové stabilitě, atd.

Na základě tohoto výzkumu byly publikovány čtyři články v impaktovaných polymerních časopisech.

Based on the obtained results, we have prepared the high-performance nanocomposites which maintain the good mechanical properties up to 300°C . We took advantage of the synergy combination of two alkoxy silane TMOS and GTMS (Fig.7). The nanocomposite, containing a low amount of the *in situ* generated silica (~ 10 wt. %) and a small amount of the coupling agent GTMS, shows indistinct T_g and the high rubbery modulus (335 MPa) up to 300°C (Fig.7 curve 4). Probably a percolation of the inorganic structures through the epoxy network takes place and the bicontinuous epoxy-silica/SSQO hybrid was formed.

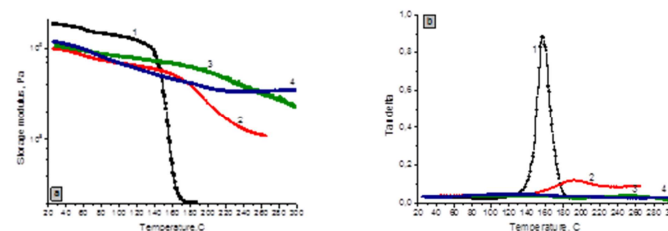


Fig. 7 Storage modulus (a) and loss factor $\tan \delta$ (b) as functions of temperature of the DGEBA- 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane (Laromin) based nanocomposites containing TMOS and GTMS: 1 DGEBA-Laromin, 2 DGEBA-Laromin-TMOS(14)- BF_3 MEA, 3 DGEBA-Laromin-GTMS($x = 0.3$)- BF_3 MEA, 4 DGEBA-Laromin-TMOS(14)-GTMS($x = 0.3$)- BF_3 MEA, where 14 % of TMOS corresponds to 5.4 wt. % of equivalent silica.

Carboxylic imidazolium ionic liquids were used to enhance epoxy-silica interphase and thus to improve dispersion of the silica nanodomains in the epoxy matrix. The significant stiffening of the nanocomposite and enhancement of toughness by more than 100 % was achieved.

3.2 Thermo-responsive shape-memory nanocomposites

The synthesis of the high performance shape memory polymer (SMP) applicable in the temperature range $T = 25 - 100^\circ\text{C}$, is the main goal of this investigation (see Fig. 8). The epoxy-based nanocomposites were chosen as the most promising system for such SMPs. The close correlation was found between SM behaviour and thermomechanical, tensile as well as viscoelastic properties of the SMP. Therefore, the study was focused on design of structure of the SMP which makes it possible to control these properties.

Thereby, one can optimize the SM behaviour including the important parameters such as the recovery stress and the recoverable deformability. Moreover, determination of relationships between the nanocomposite structure, thermomechanical, tensile and viscoelastic properties, and their impact on SM properties can provide better understanding of the SM phenomenon.



Fig. 8 SM effect of the epoxy-silica nanocomposite: a) original shape, b) heated, bended and cooled sample, c) reheating up to T_d - 10s, 20s, 30s.

3.2.1 Design of structure

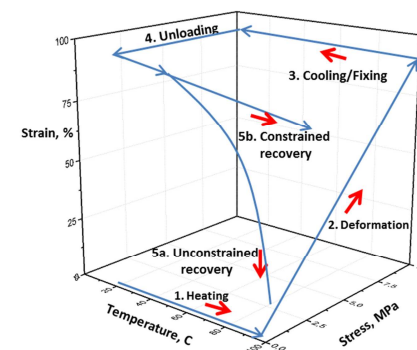
Both structure of epoxy matrix and factors related to the nanocomposite synthesis were tuned in order to optimize the final SM properties. Several parameters were taken into account for the designing the epoxy matrix such as, crosslinking density of the network, flexibility of network's chains and possible physical crosslinking. Concerning the design of the nanocomposites, the silica content, interphase interaction and quality of the filler dispersion in the polymer matrix are the most important parameters. Synthesis of bimodal networks with bimodal distribution of crosslinking density was selected as another approach to prepare the high performance SMP.

The structure design has to take into account thermomechanical, tensile and viscoelastic properties, such as T_g , broadness of the glass transition, both rubbery G_r and glassy moduli G_g , stress and strain at break as well as relaxation behaviour of polymers. So in addition to tuning T_g (due to SMP application window, $T_g = 25 - 100$ °C) and moduli, the investigation of the tensile stress-strain behaviour of the epoxy-silica nanocomposite at deformation temperature in rubbery state and the polymer relaxation is crucial as well.

3.2.2 Shape-memory properties of the nanocomposites

To study shape-memory properties, the following SM characteristics were evaluated: shape fixity, shape recovery, rate of recovery and recovery stress σ_r .

The obtained experimental results of the thermomechanical, tensile and shape memory properties and the corresponding relationships reveal that in literature predicted correlation $\sigma_r \sim G_r$ does not match very well. In contrast to the literature data, it was found that the crucial SM parameter, recovery stress, depends on the material toughness rather than on the rubbery modulus.



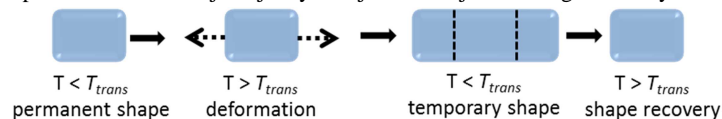
Obr.2. Reprezentativní 3-D graf testu tepelné tvarové paměti.

Mezi hlavní nevýhody SMP patří špatná mechanická pevnost a odpovídající nízké vratné napětí. Klasickým způsobem pro zvýšení mechanické odolnosti a vratného napětí je použití plniva. Nicméně stále chybí obecný návod pro zlepšení vlastností tvarové paměti.

V následujících kapitolách bude popsána komplexní studie syntézy nanokompozitů pomocí bezvodého a bezrozpuštědlového procesu sol-gel a vlastnosti nanokompozitů s tvarovou pamětí, jakož i stanovení vztahů mezi tvorbou, strukturou a vlastnostmi.

lepší kontrolu nad homogenitou na molekulární úrovni, což vede k rovnoměrné morfologii. Tento postup přípravy epoxy-křemičitých nanokompozitů byl, i přes značné výhody, doposud málo studovaný.

Polymery s tvarovou pamětí (SMP) jsou důležitou skupinou tzv. "inteligentních" polymerů, které se po deformaci vrátí do původního stavu působením vnějšího podnětu (Obr.1.). Tímto vnějším stimulem může být změna teploty, elektrické nebo magnetické pole, světlo či pH roztoku atd. Teplotně citlivé SMP jsou jedny z nejstudovanějších inteligentních systémů.



Obr.1. Schematické znázornění paměťového efektu. T_{trans} - transformační teplota.

Teplotně citlivé polymery s tvarovou pamětí (SMP) se obvykle hodnotí pomocí tepelného tvarově-paměťového (SM) cyklu. Obr. 2 znázorňuje test tvarové paměti. Skládá se z (1) ohřívání vzorku nad transformační teplotu (T_{trans}), odpovídající T_g nebo T_m , až do deformační teploty T_d , kdy se vzorek deformuje do nového dočasného tvaru (2), (3) ochlazení vzorku pod T_{trans} na teplotu T_s ; dočasný tvar je zafixován vitifikací nebo krystalizací, (4) deformační napětí se uvolní, (5) znovu zahřátí vzorku z T_{trans} až do T_d vede k navrácení do původního tvaru za podmínek uvolněného vzorku (5a) nebo ke v napětí vzniku vzorku, který je upevněn. V průběhu deformace se ve vzorku generuje elastická energie. Po zchlazení je tato energie uložena ve vzorku. V průběhu ohřívání vzorku nad T_{trans} , se tato uložená energie uvolňuje ve formě vratného napětí.

Vlastnosti SM jsou hodnoceny následujícími parametry, jako je stabilita deformovaného tvaru, míra obnovitelnosti, rychlost návratu do původního tvaru a vratné deformační napětí σ_r , kde stabilita tvaru popisuje schopnost vzorku zafixovat mechanickou deformaci po ochlazení. Míra obnovitelnosti tvaru určuje schopnost polymeru zapamatovat si původní tvar (5a), a deformační napětí při návratu σ_r je definováno jako napětí, které SMP generuje při návratu (5b).

Fig. 9 demonstrates the unambiguous dependence of the experimentally determined recovery stress σ_r of the studied systems on their toughness. The toughest nanocomposites based on bimodal networks and those prepared by using IL exhibit the highest recovery stress. Particularly, the highest value was achieved in the bimodal nanocomposite network showing $\sigma_r = 3.9$ MPa and high extensibility $\epsilon_b = 47$ %.

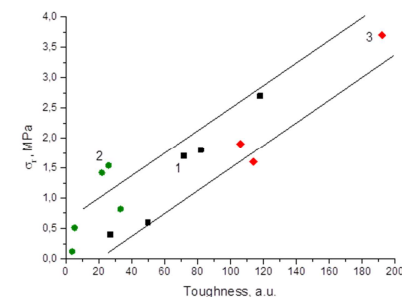


Fig. 9 The recovery stress in SMPs as a function of their toughness for: 1 – DGEBA-D400 and 2 – DGEBA-D230 based systems, 3 – DGEBA-Laromin- Amine-terminated butadiene copolymer with 18% of acrylonitrile (ATBN) bimodal networks.

Moreover, it was proved that SM behaviour is governed by viscoelastic properties and materials morphology. Viscoelasticity effect was studied to relate the relaxation phenomenon to the shape memory performance of the material. The polymer relaxation and viscoelasticity effect result in loss of the elastic energy stored in the quenched sample. By controlling the viscoelasticity effect it is possible to increase SM properties of the studied systems. Our results unveil that ILs promoting a fine morphology reduce the viscoelasticity effect and enhance efficiency of the SM performance. So minimizing the stress relaxation is another possibility how to increase the SM efficiency and to reduce the loss of the stored energy.

4. Conclusions

- The mechanism of nonaqueous sol-gel process and the corresponding structure evolution during formation of epoxy-silica nanocomposite were determined.
- The relationships formation - structure - thermomechanical properties of epoxy-silica nanocomposites prepared by nonaqueous sol-gel process were clarified.
- The high- T_g , heat resistant and transparent epoxy-silica nanocomposites have been prepared by the nonaqueous sol-gel technique.
- Strategy of achieving SMP nanocomposites with both tailored thermomechanical, tensile and viscoelastic properties enabling high recovery stress was proposed.
- Recovery stress was determined to depend on the material toughness rather than on the rubbery modulus as given in literature.
- The high-performance SMPs displaying the high recovery stress and high recoverable deformation were prepared.

1. Úvod

Epoxidové termosety jsou organické materiály s vynikající tepelnou a chemickou odolností a dobrými adhezními vlastnostmi. Nicméně, i přesto že mají dobré tepelně-mechanické vlastnosti a vysokou tepelnou odolnost, nemohou epoxidové systémy splnit všechny požadavky, zejména pro konstrukční a elektrické aplikace. Z tohoto důvodu se výzkum zaměřil na vývoj nových materiálů na bázi kompozitních systémů obsahujících různé kombinace epoxidových sítí s anorganickými složkami. Pro vytvrzování epoxidových pryskyřic se nejčastěji používají aminy a takto vzniklé epoxy-aminové sítě jsou nejběžnější epoxidové termosety používané jako matrice pro kompozitní systémy.

Organicko-anorganické polymerní nanokompozity jsou nanostrukturované systémy obsahující organickou fázi a anorganické nanočástice. U těchto systémů dochází ke kombinaci výhod polymerů a anorganické složky, které vzájemně vykazují synergický efekt. Aplikace anorganických nanočástic je zajímavá především tím, že je lze použít při běžných zpracovatelských technikách k výrobě konvenčních epoxidových kompozitů. Výsledné vlastnosti nanokompozitního materiálu jsou ovlivněny několika faktory, jakými jsou například specifické charakteristiky jednotlivých složek, obsah, tvar a rozměr plniv či typ mezifáze.

Nanočástice oxidu křemičitého jsou nejtypičtější anorganické nanočástice polymerních systémů. Ty se do polymeru nejběžněji zavádějí buď přímo míšením, nebo se použije prekurzor a sol-gel procesem jsou generovány *in situ* nanostruktury v organické matrici. Současná tvorba anorganických nanostruktur a organických polymerů vede ke vzniku homogenních organicko-anorganických nanokompozitů.

Sol-gel reakce probíhá ve dvou základních hydrolytických polykondenzačních fázích: hydrolýza alkoxy-silanových prekurzorů za vzniku reaktivní hydroxylové skupiny a jejich následná kondenzace za vzniku siloxanové Si-O-Si vazby, za kyselých či bazických podmínek. I přes značné výhody sol-gel procesu, se zde objevují jisté problémy, jako například nelze kontrolovat reakční rychlost, což často vede ke ztrátě kontroly morfologie a struktury konečných křemičitých materiálů, tím pádem se snižuje reprodukovatelnost metody. Další nevýhodou hydrolytického sol-gel procesu je nemísitelnost reakční směsi. Voda je nemísitelná s tetraethoxysilanem (TEOS), nebo s epoxidovou pryskyřicí, díky tomu je nutné použít pomocné rozpouštědlo. Následné odpařování vody a rozpouštědla vede ke smršťování vzorku a tvorbě bublin nebo trhlin v konečném produktu.

Bezvodý (nehydrolytický) sol-gel postup v organických rozpouštědlech, je schopen překonat některé z hlavních omezení vodných systémů, a tak představuje nadějnou a univerzální alternativu. Bezvodý sol-gel proces nabízí