

Vliv lehčení na strukturu a výsledné fyzikální vlastnosti kompozitních polymerních pěn

Tomáš Petr

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš PETR**
Osobní číslo: **T10878**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv lehčení na strukturu a výsledné fyzikální vlastnosti kompozitních polymerních pěn.**

Zásady pro vypracování:

- 1. Zpracujte literární rešerši**
 - a) Polymerní kompozity obecně**
 - b) Lehčené polymery**
 - c) Polymerní kompozity s elektrovodivými plnivý: vliv lehčení**
- 2. Připravte vzorky lehčených polymerních kompozitů s elektrovodivými plnivý**
- 3. Změřte elektrickou vodivost připravených kompozitů**
- 4. Vhodnou mikroskopickou metodou zhodnoťte strukturu pěny**
- 5. Shrňte dosažené výsledky**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ducháček V.: Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2006

Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S.: Handbook of multiphase polymer systems. Willey, Chichester, UK 2011

Lee, S. T., Ramesh N. S.: Polymeric foams. Mechanism and materials. CRC Press LCC, New York 2004

Meisner B., Zilvar V.: Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. SNTL, Praha 1987

Zdroje: knihovna UTB, web of science, science direct

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Michaela Pelíšková, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 4.5.2013


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

V současnosti se výzkum polymerních kompozitů zaměřuje mimo nanoplňiv na snižování perkolačního prahu a zvyšování celkové vodivosti při dané koncentraci plniva. V této bakalářské práci je studována možnost dosažení těchto parametrů lehčením polymerních kompozitů s elektrovodivými plnivý. Praktická část se zabývá studiem některých fyzikálních vlastností nelehčené a lehčené varianty kompozitu polyetylén-butylakrylátu plněného sazemí v závislosti na koncentraci vodivého plniva. Bylo zjištěno, že fyzikální lehčení tohoto kompozitu pomocí scCO₂ nevedlo k efektu snížení perkolačního prahu a celkovému zvýšení vodivosti. Perkolační práh se naopak objevuje při vyšší koncentraci plniva.

Klíčová slova: polymer, polymerní kompozit, lehčení, polymerní pěna, plnivo, elektrická vodivost, vodivé plnivo, vodivý polymerní kompozit, perkolační práh, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

Besides nanofillers the research of polymer composites recently focuses to the decreasing of the percolation threshold and the increase of the total conductivity at a given filler concentration. In this bachelor work the possibility of achieving these parameters by foaming of electroconductive polymer composites is studied. The practical part deals with the study of some physical properties of non-foamed and foamed composites of ethylene-butylacrylate filled with carbon black in the dependence on the concentration of carbon black. The physical foaming of the composites by means of scCO₂ did not caused the decrease of the percolation threshold and the increase of overall conductivity as well. On the contrary, the percolation threshold occurs at a higher concentration of filler.

Keywords: polymer, polymer composite, foaming, polymer foam, filler, electrical conductivity, conducting filler, conducting polymer composites, percolation threshold, mechanical properties

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Michaele Pelíškové, PhD. za její odbornou pomoc, rady a trpělivost, kterou se mnou měla při psaní této bakalářské práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Prohlašuji dále, že na celé bakalářské práci jsem pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 10. 5. 2013

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ KOMPOZITY	12
1.1 KOMPOZITY OBECNĚ	12
1.2 POLYMERNÍ KOMPOZITY	12
1.3 PLNIVA	12
1.4 POLYMERNÍ MATRICE	14
1.4.1 Reaktoplasty	14
1.4.2 Termoplasty	15
2 LEHČENÉ POLYMERY	16
2.1 ZPŮSOBY PŘÍPRAVY PĚNOVÝCH POLYMERŮ	17
2.1.1 Mechanické napěňování	18
2.1.2 Chemické napěňování	18
2.2 VLASTNOSTI, ROZDĚLENÍ A STRUKTURA LEHČENÝCH HMOT	19
2.2.1 Pěny s otevřenou dutinkou	19
2.2.2 Pěny s uzavřenou dutinkou	20
2.2.3 Kompresní vlastnosti	21
3 ELEKTRICKY VODIVÉ POLYMERNÍ KOMPOZITY	22
3.1 CHARAKTERIZACE.....	22
3.2 ELEKTRICKÁ VODIVOST	22
3.3 PERKOLAČNÍ PRÁH	23
3.4 ELEKTRICKY VODIVÁ PLNIVA	24
3.4.1 Distribuce částic	27
3.4.2 Koncentrace částic	28
3.4.3 Velikost a tvar plniva	29
3.5 VLIV LEHČENÍ POLYMERNÍCH PĚN NA ELEKTRICKOU VODIVOST.....	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
4 MATERIÁLY	35
4.1 EBA	35
4.1.1 Struktura a vlastnosti	35
4.1.2 Oblasti použití	35
4.2 ACETYLÉNOVÉ UHLÍKOVÉ SAZE	36
4.3 SUPERKRITICKÝ CO ₂	36
4.3.1 Lehčení pomocí scCO ₂	37
4.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
5 METODY	40
5.1 STANOVENÍ HUSTOTY	40
5.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	40
5.3 MĚŘENÍ TVRDOSTI.....	41
5.3.1 Tvrdoměr Shore A.....	41
5.3.2 Postup zkoušky.....	42

5.4	MĚŘENÍ ODRAZOVÉ PRUŽNOSTI.....	42
5.4.1	Přístroj Schob	42
5.4.2	Popis metody	43
5.5	MĚŘENÍ STEJNOSMĚRNÉ VODIVOSTI.....	43
5.5.1	Dvoubodová metoda	43
5.5.2	Čtyřbodová metoda	44
6	NAMĚŘENÉ A VYPOČTENÉ HODNOTY	47
	ZÁVĚR	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	55
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	62
	SEZNAM OBRÁZKŮ	64
	SEZNAM TABULEK.....	66

ÚVOD

Ve své práci se věnuji problematice polymerních kompozitů. Tyto materiály jsou stále cílem intenzivního výzkumu. Proti běžným materiálům vynikají především svými vlastnostmi, jako je nízká hmotnost, pevnost, vysoká houževnatost, mnohotvárnost. V dnešní době je kladen důraz na ekologii, snižování spotřeby energií, materiálů. Stále více proto nabývají na významu tzv. lehčené (pěněné) polymerní kompozity. Za použití vhodného nadouvadla lze polymerní kompozit napěnit. Vznikne buněčná struktura. Takový materiál je potom mnohem lehčí, přičemž si zachovává své důležité vlastnosti, jako je např. mechanická pevnost, či elektrická vodivost. Výsledkem je pak nižší množství použitého materiálu a tedy i snížení nákladů na výrobu. Vždy je potřeba nalézt určitou rovnováhu mezi stupněm lehčení a užitnými vlastnostmi.

V práci se zabývám nejprve polymerními kompozity obecně, dále pak detailnějším popisem dvou základních složek - plnivy a matricemi. V této části je zdůrazněn vliv významnanoplňiv. Dále se věnuji lehčeným polymerům. Zde uvádím jejich mechanické i fyzikální způsoby přípravy, také jejich rozdělení dle struktury. V další části práce uvádím charakterizaci elektricky vodivých polymerních kompozitů, nastiňuji problematiku perkolační teorie. Podrobněji se věnuji vlivu plniva, jeho koncentraci, distribuci a fyzikálních vlastností na výsledné chování kompozitu. Na závěr teoretické části se podle výsledků měření uveřejněných v několika odborných článcích snažím objasnit vliv lehčení polymerních kompozitních pěn na elektrickou vodivost, což je zároveň i cílem mé bakalářské práce. V praktické části jsem měřil mechanické a elektrické vlastnosti v závislosti na koncentraci plniva vzorků nelehčeného i lehčeného etylenbutylakrylátu (EBA) plněného acetylenovými uhlíkovými sazemi. U těchto perspektivních materiálů lze vhodnou volbou složení kompozitu dosáhnout požadovaných vlastností. Výsledky jsem pro přehlednost zobrazil v tabulkách a grafech a provedl jejich zhodnocení v závěru práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ KOMPOZITY

1.1 Kompozity obecně

Kompozitní materiál je heterogenní systém s minimálně dvěma fázemi, často s rozdílným chemickým složením, navzájem se lišící svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi [1,10]. Fáze, které jsou odděleny rozhraním, se vyskytují prakticky ve všech případech v tuhém stavu. Jedna fáze plní funkci pojivové matrice, zatímco druhá fáze, zvaná plnivo má funkci zpevňující, nebo jinak upravuje vlastnosti kompozitů [27]. Tyto sekundární fáze jsou obvykle nespojitě, tvoří je částice tvaru kulovitěho, destičkovitěho, vláknitěho a podobně [1].

Podle současného chápání pojmu „kompozit“ musí být tedy k zařazení vícefázového materiálu mezi kompozitní materiály splněna podmínka, že vlastnosti výztuže a matrice (mechanické, fyzikální i chemické) se výrazně liší. Výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle tužší než matrice [10].

Kompozity se stávají nezbytnou součástí našeho života. Jejich výhody oproti běžným materiálům jsou nízká váha, odolnost proti stárnutí, vysoká únavová odolnost a rychlejší montáž. Jsou hojně využívány při konstrukci letadel, jako kryty elektrospotřebičů, v lékařské technice, vesmírných plavidlech i ve stavebnictví [3].

Pokud je alespoň jeden z rozměrů částic plniva dispergovaných v matici menší, než 10 nm, mluvíme o nanokompozitech [36].

1.2 Polymerní kompozity

Jedná se o modifikaci polymerů přidáním plniva do kontinuální polymerní matrice [12].

1.3 Plniva

Plniva polymerních kompozitů mohou být částicová nebo vláknová. Částicová plniva jsou většinou anorganická, jako např. uhličitan vápenatý, oxidy křemíku a hliníku, malé skleněné kuličky 5 až 500 μ m, zvláště jemně mletá slída, mikroskopické částice kovů. Jimi vytvořené kompozity získávají speciální fyzikální a mechanické vlastnosti (větší elektrickou a tepelnou vodivost, menší tepelnou roztažnost, lepší kluzné vlastnosti) [1,6,10].

Stručný přehled částicových plniv:

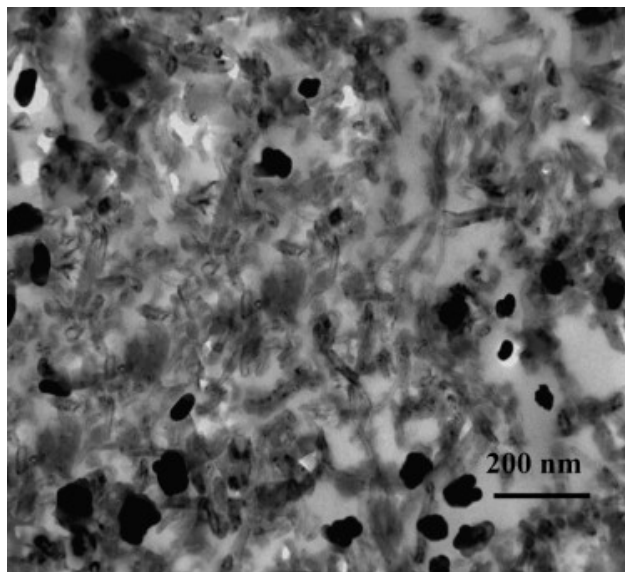
- písek, mletý kámen, granit, žula, mramor, čedič, křemen
- kovový prášek – Fe, Al, Cu, Ag, vápenec, kaolín, mastek
- křída, slída, sklo, mikrokuličky skleněné, aerosil
- uhlíkové saze, grafit
- fullereny
- nanotrubičky, nanodestičky

Stručný přehled vláknenných výztuží:

- vlákna uhlíková, sleněná, keramická
- polymerní - APA, PP, PE, PET, PBT, PES
- přírodní vlákna - konopí, len, sisal, kokos

Příkladem užití práškových plniv je směs polyetylenu a olova, která tvoří kompozit vhodný k účinné ochraně proti radiačnímu záření. Velká koncentrace atomů vodíku v polyetylenu zabraňuje pronikání neutronů, olověný prášek zase působí jako štít proti paprskům gama. Kovové prášky mohou být použity k získání elektrické vodivosti polymerů. Např. bronzový prášek zajistí elektrickou vodivost polyamidu, což umožňuje pozlacení polyamidových částí [2].

Plnivům, jejichž jeden rozměr (délka částice nebo průměr vlákna) je v jednotkách nm, říkáme nanoplniva. Při použití nanoplniva jako výztuže matrice získáme nanokompozit [10,13,36]. Příkladem nanokompozitu je polypropylen vyplněný stříbrným práškem a více-stěnnými nanotrubicemi, jak ukazuje snímek z mikroskopu (Obr. 1).



Obr. 1. TEM snímek kompozitního PP s 10 hm.% Ag a 2.0 hm.% vícestěnnými nanotrubicemi [28].

Nanoplňiv se začalo v posledních letech hodně využívat, neboť poskytují oproti mikroplňivům stejné nebo lepší vlastnosti, a to při nižší koncentraci plňiv. Výhodami jsou větší průhlednost, lepší chování při hoření, lepší povrchové vlastnosti, v případě elektrovodivých nanoplňiv i lepší elektrická vodivost. Mají však také některé nevýhody jako obtížnější míchání, křehkost, horší poměr cena/výkon, horší recyklační schopnosti. Nejvíce používané aplikace v současnosti jsou v oblasti automobilového průmyslu, obalových filmů a průmyslových komponentů [6,15].

1.4 Polymerní matrice

Pro polymerní matrice kompozitů je možné použít reaktoplasty i termoplasty. Jaký druh v průmyslové výrobě polymeru zvolíme, je závislé na jeho ceně, vlastnostech a zamýšlené aplikaci. Důležitá je zejména chemická odolnost, nehořlavost, tepelná odolnost, houževnatost [2].

1.4.1 Reaktoplasty

Jako reaktoplastové matrice se nejčastěji používají pryskyřice (např. polyesterové, epoxidové, fenolické, melaninové, siloxylové). Pro výběr vhodné matrice jsou rozhodující zejména mechanické vlastnosti, chemická či tepelná odolnost, případně zdravotní

nezávadnost [2]. Kompozitové díly s reaktoplastovou pryskyřicí se po zesíťování matrice nedají tvarovat, dají se však použít i při vysokých teplotách a mají vyšší pevnost než kompozity s termoplastovou matricí [16].

Velmi rozšířené konstrukční kompozity jsou reaktoplastové matrice vyztužené vlákny keramickými, uhlíkovými, kovovými, aramidovými nebo bórovými, případně jejich kombinacemi [2].

Reaktoplasty s vysokou teplotou tvarové stálosti se vzhledem k své ceně používají především ve vojenském průmyslu (například spodní kompozitní díly tryskových letadel s kolmým startem musí mít matrici s vysokou tepelnou odolností), případně pro výrobu špičkových zařízení (družice, raketoplány, střely s plochou dráhou letu atd.) [14].

1.4.2 Termoplasty

Termoplastové matrice jsou houževnatější, než reaktoplastové. Jsou v průměru o 25 až 80% levnější. Mezi nepoužívanější patří polypropylénové (PP) matrice, a to díky snadnější výrobě i složitých tvarů [2]. Další materiály používané pro termoplastové matrice jsou polyamid (PA), polyuretan (PU), polyetylentereftalat (PET), polyfenylsulfid (PPS) [13].

Nejčastějším důvodem použití plniv v termoplastech je zvýšení tuhosti a snížení ceny. V mnoha aplikacích jsou plniva přidávána pro zavedení či modifikaci některých užitných vlastností. Jedním z případů, kdy je plnivo přidáváno pro úpravu mechanických vlastností, je kompozit s matricí z vysokotlakého polyetylenu se 40 hm.% jílu, který se používá pro výrobu drenážních trubek. U trubek se modul pružnosti zvýšil 2x a tím lze použít trubky s tenčí stěnou a prakticky neomezenou délkou.

Kompozity s termoplastickou matricí se mohou dodatečně tvarovat nebo svařovat. Po schlazení matrice jsou kompozity hotové k použití, dají se skladovat prakticky neomezenou dobu, vyznačují se dobrou tvarovou stabilitou. Zejména při použití uhlíkových vláken jsou kompozity odolné proti opotřebení. Při zvýšené teplotě však změknou [2,16].

2 LEHČENÉ POLYMERY

Lehké kovy, polymery, sklo, keramika, beton nebo ocel jsou běžné materiály s hustotou asi od 400 do 8000 kg.m⁻³. Ovšem v přírodě se vyskytují látky, které jsou pevné, ale zároveň i lehké, mnohdy také s výbornými tepelnými izolačními vlastnostmi. Je to např. pemza s hustotou 700 kg.m⁻³, korek o hustotě od 200 do 350 kg.m⁻³, balzové dřevo, jehož hustota je v rozmezí od 130 do 240 kg.m⁻³, nebo mořská houba s velmi nízkou hustotou 100 kg.m⁻³. Lidé spoustu těchto materiálů v minulosti využívali, ovšem později s rozvojem techniky se jejich vlastnosti ukázaly jako nedostačující a objevil se pojem lehčené hmoty, jejichž hustota je snížena díky tomu, že obsahují dutinky s různou velikostí a tvarem [4,7 - 9].

Díky své nízké hmotnosti a vysoké houževnatosti našly pěnové polymery uplatnění také např. v oblasti leteckého modelářství, kde vytlačily dříve velice oblíbenou balzu. Na snímku (Obr. 2) je lehký 3D akrobatický model vyrobený z extrudovaného pěnového polypropylenu (EPP).



Obr. 2. Lehký 3D akrobatický model vyrobený z extrudovaného polypropylenu (EPP).

Pro výrobu polymerních lehčených hmot se užívá především homopolymerů a kopolymerů polyuretanů, styrenu, syntetických i přírodních kaučuků, aminoplastů a fenoplastů. Velký zájem je také o lehčené polyolefiny a polyvinylchlorid [4].

2.1 Způsoby přípravy pěnových polymerů

Metod pro výrobu pěnových polymerů je mnoho, např. vmícháním dutých plniv (tzv. mikrobálónků), odpařením těkavého plniva, vymýváním rozpustného plniva, spékáním pórovitých nebo plných granulí speciálními polymeračními technikami. Nejčastější případ je však napěňování [4,5].

Postup výroby polymerní pěny spočívá v generování bubliny a její následné stabilizaci v polymerní matici. Bublínová struktura je obecně důsledkem nestabilních jevů. Je-li vzniklá pěnová struktura nestabilní, musí být zaveden mechanismus, který včas pěnu stabilizuje [7,5].

Dvě hlavní pěnotvorné metodiky v průmyslu polymerních pěn jsou rozpustné pění a reaktivní pění, nebo-li mechanické pění a chemické pění. První metoda zahrnuje fyzikální přeměnu polymeru a druhá je závislá pouze na chemické reakci. V obou metodách výroby polymerní pěny jsou použity v podstatě tři stejné kroky: implementace plynu, expanze plynu, a stabilizace pěny [7,5]. Na fotografii (Obr. 3) je vysokotlaký stroj na výrobu polymerní pěny The Cannon A-Basic [34].



Obr. 3. Moderní vysokotlaký stroj na výrobu polymerní pěny The Cannon A-Basic [34].

2.1.1 Mechanické napěňování

Chceme-li vyrobit lehčenou hmotu, tvořenou jednotlivými uzavřenými dutinkami, můžeme použít tzv. mechanické napěňování. Tento postup je v praxi využíván například pro výrobu lehčených močovinoformaldehydových hmot. Je připraven vodný roztok pryskyřice, tvrdidla, emulgátoru a stabilizátoru pěny. Poté je našlehán a nalit do formy. Pro dosažení požadovaného tvaru výrobku je nakonec vytvrzen za zvýšené teploty, nebo za běžné teploty okolí a následně vysušen vzduchem o teplotě přibližně 50°C [4,9].

Pro napěňování (lehčení) polymerů používáme též nadouvadla. Jsou to látky, které pomáhají vytvářet pórovitou strukturu polymeru. Hrají důležitou úlohu jak při vzniku, tak ve výsledných vlastnostech pěny, její hustotě atp. [9,26].

Pro mechanické napěňování se používají fyzikální nadouvadla. Mohou být kapalná, nejčastěji jsou to alifatické uhlovodíky s krátkými řetězci ($C_5 - C_7$), nebo plynná (oxid uhličitý, dusík). Napěnění nastane vystavením těchto nadouvadél atmosférickému tlaku poté, co byly začleněny do polymeru [4,7,9,26].

Fyzikální nadouvadla se používají především k výrobě lehčeného polystyrenu, polyvinylchloridu, polyethylenu a fenoplastů.

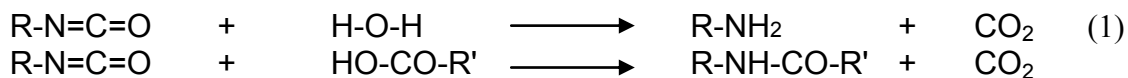
Použití fyzikálního nadouvadla lze dobře ukázat na příkladu výroby zpěnovatelného polystyrenu, který se polymeruje suspenzním způsobem v přítomnosti těkavých alifatických uhlovodíků, např. pentanu, ten je rozpustný v monomeru, ale nerozpustný v polymeru. Tím se získají granule polystyrenu nasycené daným uhlovodíkem. Poté se zahřátím nad teplotu měknutí předpění a jsou dodávány zpracovatelským závodům jako polotovar. Zde jsou pak horkou vodní párou dopěněny v děrovaných formách na výrobky požadovaných tvarů [4].

2.1.2 Chemické napěňování

Metody chemického napěňování jsou: lehčení zplodinami chemické reakce složek polymerní směsi, nebo lehčení chemickými nadouvadly.

Při použití metody lehčení zplodinami chemické reakce složek polymerní směsi se objem vzniklého plynu v podstatě řídí množstvím reaktantu. Reakční rychlost je určena katalyzátorem a tepelnými podmínkami. Stabilita pěny přidanými aditivami [7].

Tato metoda je typická pro výrobu polyisokyanurátu, fenolu a polyuretanových lehčených hmot. Pro tvorbu polyuretanové pěny se využívá snadno probíhající reakce izokyanátových skupin s vodou nebo organickými kyselinami za vývoje oxidu uhličitého dle rovnice (1).



Oxid uhličitý, vzniklý reakcí izokyanátových skupin s vodou, napění reakční směs ještě před ztužením, které musí bezprostředně následovat. Nadměrné množství vody však způsobuje trhání pěny a opětný pokles objemu materiálu [4,7].

Princip lehčení polymerů chemickými nadouvadly je vlastně stejný jako princip jejich lehčení plyny, jen s tím rozdílem, že nadouvadlo dispergujeme v polymeru hnětením jako jiné práškové přísady. Za zvýšené teploty se pak nadouvadlo rozkládá za vývoje plynu (většinou dusíku), který vytvoří v polymeru dutinky [4,9,26]. Chemická nadouvadla se ještě dělí na exotermní, u kterých lze jen obtížně zastavit tepelný rozklad. Produktem je nejčastěji dusík. A nadouvadla endotermní, která při svém rozkladu teplo absorbují, což je předurčuje k využití v širším rozsahu pracovních teplot a časů. Většina komerčně používaných chemických nadouval má jako svůj produkt rozkladu oxid uhličitý [9].

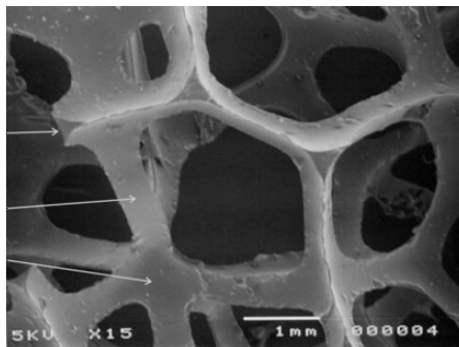
Teplota, při které dochází k uvolňování plynu z nadouvadla, určuje jeho použitelnost pro určitý polymer a podmínky zpracování polymeru. Chemickými nadouvadly se lehčí především termoplasty a kaučukové směsi [4,9].

2.2 Vlastnosti, rozdělení a struktura lehčených hmot

Lehčené hmoty lze rozdělit podle vlastností a charakteru dutinek.

2.2.1 Pěny s otevřenou dutinkou

Typická struktura pěny s otevřenou dutinkou je pomocí elektronového mikroskopu viditelná na obrázku (Obr. 4). Díky dostatečné ostrosti můžeme spatřit celou vnitřní část otevřené buňky polyuretanové pěny [8].

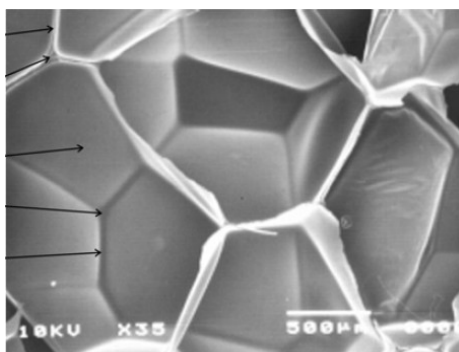


Obr. 4. Otevřená buňka PU pěny o hustotě 28 kg.m^{-3} [8].

Vzduch může volně projít mezi dutinkami těchto pěn. Ačkoli jsou zde všechny strany buňky otevřené, pro volný průchod vzduchu stačí jen malý otvor [8]. Pěny s otevřenou dutinkou jsou většinou měkké. Používají se k balení výrobků, aby se nerozbily během přepravy. Měkkost pěny je způsobena právě zhroucením buněčných stěn [29].

2.2.2 Pěny s uzavřenou dutinkou

Na fotografii (Obr. 5) pěnového PE je ukázána struktura pěny s uzavřenou dutinkou. Jsou zde viditelné jednotlivé dutinky, s useknutými stranami a hranami, zatímco neporušené se nachází uvnitř vzorku [8].



Obr. 5. Uzavřená buňka nízkohustotního pěnového polyethylenu (LDPE) o hustotě 24 kg.m^{-3} [8].

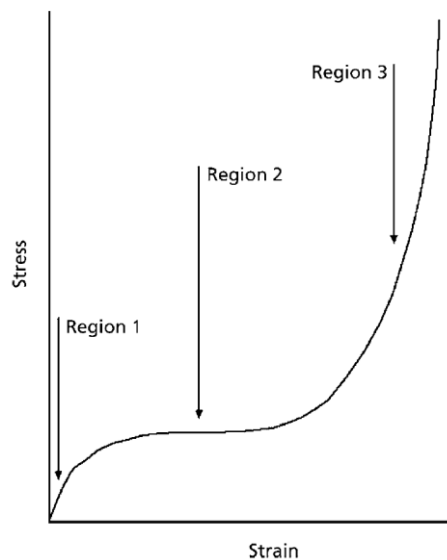
Pěna s uzavřenými dutinkami má různé stupně **tvrdosti**, záleží na její hustotě. Např. obyčejný PU s uzavřenými dutinkami, používaný jako tepelná izolace má hustotu 30 až 50 kg.m⁻³. Většina dutinek této pěny není porušena, podobají se nafouknutým balónkům nebo fotbalovým míčům, nahromaděným spolu v kompaktní konfiguraci. Právě toto činí pěnu pevnou nebo tvrdou, jelikož dutinky jsou schopné vydržet velký tlak [29].

2.2.3 Kompresní vlastnosti

Všechny pěny vykazují kompresní křivku namáhání (Obr. 6), která může být rozdělena do tří oblastí:

- Oblast 1 - lineární "Hookianské" chování
- Oblast 2 - zřícení plošiny
- Oblast 3 - zhutňování

V oblasti 1 je lineární elastické chování řízeno ohybem stěny dutinky a v pěnách s uzavřenou dutinkou natahováním její stěny kvůli tlaku plynu v ní obsažené. V oblasti 2 se zhroutí vzpěry stěn dutinek, nebo v křehkých pěnách, se stěny dutinek rozlomí a rozdrťí. V oblasti 3 dojde ke zhutňování [9].



Obr. 6. Kompresní křivka namáhání [9].

3 ELEKTRICKY VODIVÉ POLYMERNÍ KOMPOZITY

Plasty jsou všeobecně známé pro jejich vynikající elektrické izolační nebo dielektrické vlastnosti a pro jejich dobré tepelné izolační vlastnosti. Používají se na izolaci vodičů, k zapouzdření elektrických zařízení ale také jako tepelná izolace, např. částí mrazících zařízení. Nicméně v mnoha případech jsou dielektrické a izolační vlastnosti nevýhodné. Proto jsou do polymerů přidávána elektricky vodivá plniva [17].

3.1 Charakterizace

Elektricky vodivé polymerní kompozity obsahují nejméně dva komponenty, polymerní matici a elektricky vodivé plnivo, např. kovové prášky, saze, uhlíkové nanotrubičky nebo fullereny. Vodivost je vysoce závislá na množství plniva. Při velmi nízkém množství plniva je střední vzdálenost mezi vodivými částicemi velká. Elektrická vodivost kompozitu je tak určena zejména vodivostí polymerní matrice. Jestliže ale přidáme dostatečné množství plniva, částice se přiblíží a vytvoří vodivé propojení skrze celý materiál [6,17,18].

Elektricky vodivé polymerní kompozity se staly velice významnými pro technické aplikace. Jsou cenově výhodnější, než alternativní materiály [18].

Vodivé kompozity se primárně používají pro stínění elektromagnetického pole a radiace. Ve velké míře u kancelářských strojů. Další použití vodivých kompozitů je stínění elektronických součástek a obvodů, které produkují elektromagnetické pole, nebo naopak pokud jsou na toto pole citlivé. Podobná, avšak méně náročná aplikace je nepřetržitě odvádění elektrostatického náboje a prevence nebezpečných obloukových výbojů [18].

3.2 Elektrická vodivost

Pro praktické účely jsou všechny materiály rozděleny do tří skupin podle jejich elektrické vodivosti:

- **izolátory** mající elektrickou vodivost v řádu 10^{-8} S.m^{-1} a nižší
- **kovy** mající elektrickou vodivost řádově 10^6 S.m^{-1} a vyšší
- **oblast mezi izolátory a kovy** zahrnuje celá řada materiálů – zejména polovodiče a polokovy, vodivé polymery (např. dopovaný polypyrol, polyanilin, polyacetylen, polythiofen), kompozity a jiné heterogenní materiály [6].

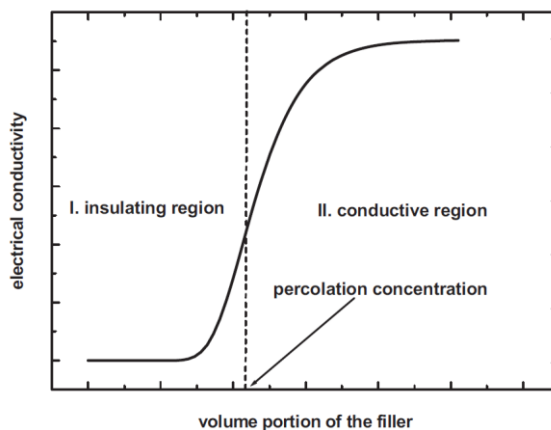
Děje probíhající v materiálu při působení el. pole lze rozdělit na:

- **elektrická vodivost** – schopnost látky vést elektrický proud, jednotková vodivost (vodivost 1 m vodiče o průřezu 1 m²) je udávána veličinou konduktivita G, jednotka S (Siemens)
- **dielektrická odezva** – je spojená s polarizačním procesem v materiálech, který vyjadřuje posun negativních a pozitivních nábojů v dielektriku [30]

Ve frekvenční oblasti jsou dielektrické vlastnosti charakterizované komplexní permitivitou, kde reálná část je často vyjádřena veličinou reprezentující polarizační efekty. Imaginární část představuje dielektrické ztráty, které souvisí s relaxačními jevy. Poměr imaginární k reálné části komplexní permitivity je znám jako tangens úhlu dielektrických ztrát [6].

3.3 Perkolační práh

Elektricky vodivé kompozity sestávající z izolační polymerní matrice a elektricky vodivého plniva vykazují typické sigmoidální chování dle grafu (Obr. 7). Je zde zobrazena závislost vodivosti na koncentraci vodivého plniva. Projevuje se jako dramatický nárůst vodivosti o několik řádů v úzkém koncentračním rozmezí plniva kolem **perkolačního prahu** [6]. Obecně je perkolační efekt dobře známý fenomén pozorovaný v systémech plnivo-matrice jako náhlá extrémní změna některých fyzikálních vlastností v poměrně úzkém rozmezí koncentrací [18]. Tvorba sítě plniva uvnitř matrice má výrazný vliv i na jiné vlastnosti kompozitů, jako jsou tepelná vodivost, viskoelasticita nebo mechanické vlastnosti [6,17,18].

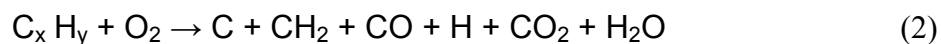


Obr. 7. Obecná schématická závislost elektrické vodivosti na koncentraci plniva [6].

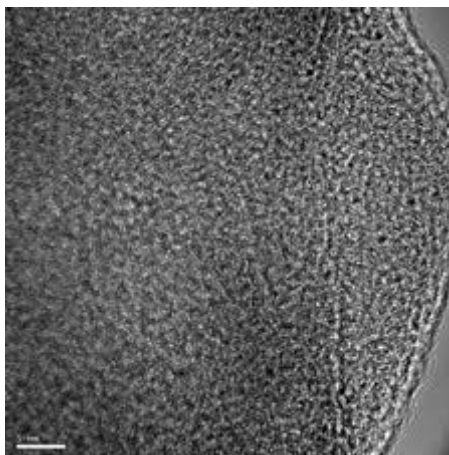
3.4 Elektricky vodivá plniva

Existuje celá řada elektricky vodivých plniv, v praxi se ale ve větší míře používá jen několik z nich.

Nejvíce používaným plnivem jsou **saze**. Používají se např. při výrobě elektrovedivé gumy. Jsou ideální pro odvod statického náboje. Mohou být použity i pro méně náročné aplikace elektromagnetického stínění. Jejich výhodou jsou nízké náklady [19]. Saze jsou elementární uhlík. Svou strukturou se liší od diamantu, koksu, uhlí nebo grafitu. Jsou vyráběny nedokonalým spalováním aromatických surovin v horkém proudu vzduchu a zemního plynu [6,32]. Obecný průběh chemické reakce vyjadřuje rovnice (2).

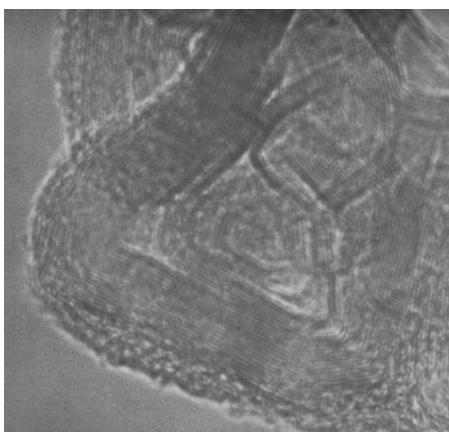


Saze vyrobené tímto způsobem mají nepřerušenu, orientovanou síť, bez identifikovatelných krystalků. To je dobře patrné z fotografie (Obr. 8). Takové saze nejsou elektricky vodivé, používají se v gumárenství jako přísady elastomerů [6].



Obr. 8. SEM fotografie částice saze bez tepelného zpracování [33].

Pro získání elektricky vodivých sazí je ještě nutno provést jejich tepelné zpracování. To způsobí výrazné zarovnání a uspořádání jejich struktury, tzv. grafitované saze. Na fotografii ze SEM (Obr. 9) je tepelně upravená částice saze. Elektrická vodivost takových sazí se pak pohybuje v řádu 10^4 S.m^{-1} [6,17,19].



Obr. 9. SEM fotografie částice saze po intenzivním tepelném zpracování při teplotě 2700°C [6].

Mezi často používaná elektrovodivá plniva patří také:

Grafen - v současnosti nejtenčí a nejpevnější materiál na světě. Je to forma uhlíku, která je strukturou podobná grafitu. Také jej tvoří rovinná šestiúhelníková síť velice jemné vrstvy

atomů. Je odolný vůči mnoha typům kyselin či alkaloidů. S jeho pomocí lze vyrobit výkonné polovodiče [46].

Uhlíkové nanotrubičky – koncepčně je můžeme považovat za listy grafenu sbalené do válců s poměrem stran až několik řádů. Na koncích jsou uzavřené pětičlennými kruhy. Mohou být jednostěnné nebo mnohostěnné. Jednostěnné se mohou chovat jako polovodiče. Uhlíkové nanotrubičky jsou vysoce pevné díky kovalentním vazbám, je to hojně využívané elektrovedivé plnivo polymerních kompozitů [45].

Fullereny - jsou molekuly složené z pěti a šestičlenných kruhů atomů uhlíku. Nejmenší fulleren se skládá z dvaceti atomů hlíku, velké jich mohou mít až 540. Nejrozšířenější a zároveň nejstabilnější fulleren C60 má atomů 60. Molekula měří v průměru 1 nm. Sloučeniny fullerenů mohou vynikat supravodivostí, nebo magnetickými vlastnostmi. Používají se na výrobu dalších materiálů, například nanotrubiček [47].

Uhlíkové vlákno - je to dlouhý tenký pramen o průměru pět až osm mikrometrů složený z čistého uhlíku tvořícího krystaly, jenž jsou orientovány paralelně s osou vlákna. Vlákno je pevné v podélné ose, v příčném směru je však křehké.

Nanodestičky – nanočástice, jejichž jeden rozměr je řádově v nanometrech a zbývající dva rozměry jsou podstatně větší.

Nanovlákna - vynikají velkým měrným povrchem, jsou vysoce pevná a houževnatá. Mají vysokou porezitu. Mohou být s jednoduchou stěnou, nebo s vícenásobnou stěnou.

Niklem potažený grafit – poměrně nízké náklady. Mají velmi dobrou odolnost vůči vysokým teplotám, výborné vlastnosti při použití jako stínění elektromagnetického pole.

Postříbřený hliník – Jsou nejlepší vodivá plniva, co se týká ochrany před galvanickou korozí. Jsou kompatibilní s komponenty z hliníkové slitiny. Mají velice dobré vlastnosti za vysokých teplot, jsou odolné proti stárnutí.

Postříbřená měď – má vynikající vodivost, nízký kontaktní odpor, dobré chování v oblasti pulsních proudů.

Další plniva, jejichž použití již není příliš časté:

Postříbřený nikel – vyznačuje se dobrou vodivostí, excelentními vlastnostmi za dlouhotrvající zvýšené teploty.

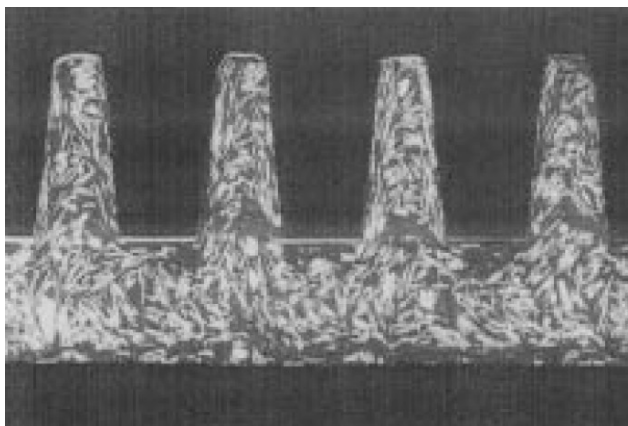
Postříbřené sklo – má obecné použití, dobré vlastnosti za vyšších teplot.

Čisté stříbro – poměrně vysoké náklady, použití ve specializovaných aplikacích [19].

3.4.1 Distribuce částic

Distribuce částic plniva v kompozitu je závislá na technologickém postupu výroby. V průmyslu se nejčastěji využívá vytlačování nebo vstřikování. Záleží na způsobu toku polymeru a tvaru formy. Distribuci lze ovlivnit také poměrem velikostí částic plniva. Další možností je aplikace elektromagnetického pole během výroby.

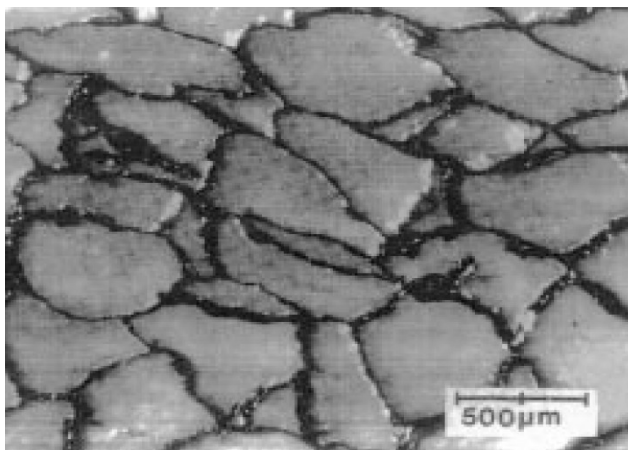
Na obrázku (Obr. 10) je chladič z kompozitního materiálu obsahující hliníkové vločky, vyrobený vstřikováním do formy. Nerovnoměrná distribuce částic v tomto případě způsobila anisotropní elektrickou vodivost [18].



Obr. 10. Chladič vyrobený vstřikováním ze směsi obsahující hliníkové vločky [18].

Zvýšenou pozornost vyžaduje zpracování polymerů a vodivých prášků lisováním. Fotografie (Obr. 11) ukazuje řez kompozitem vyrobeným lisováním a spékáním. Vysokohustotní polyetylenový prášek a saze byly smíchány a za zvýšené teploty slisovány. Částice poly-

meru jsou obklopeny mnohem menšími částicemi sazí, přičemž vytváří elektricky vodivou síť. Perkolační práh takovéto struktury je podstatně nižší, než u homogenních kompozitů [18].



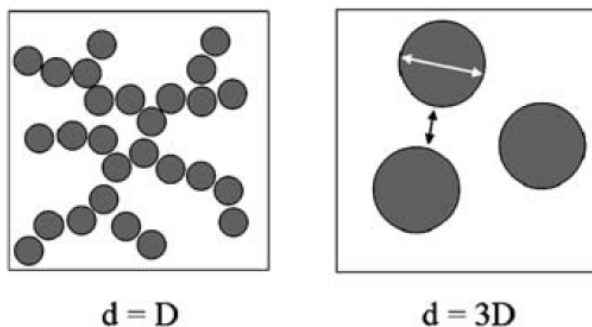
Obr. 11. Řez kompozitem vyrobeným z HDPE prášku smíchaného se sazí lisováním a spékáním [18].

3.4.2 Koncentrace částic

Elektrická vodivost polymerů s obsahem vodivého plniva je vysoce závislá na jeho množství. U těchto kompozitů, obsahujících saze, krátká uhlíková vlákna apod. se projevuje perkolační jev. Při koncentraci plniva zvané perkolační práh se vodivost kompozitu zvýší o několik řádů. Pod touto koncentrací je plnivo dispergováno v matrici pouze jako samostatné částice a vzhledem k velkým vzájemným vzdálenostem netvoří elektricky vodivou síť. Celková vodivost systému je zde dána vodivostí matrice a tunelovými či přeskokovými jevy mezi částicemi plniva. Kompozit se chová spíše jako izolant. Se zvyšující se koncentrací plniva se k sobě tyto částice přiblíží natolik, že začnou v matrici tvořit elektricky vodivé sítě. Změna makroskopických vlastností odráží variaci v mikroskopické struktuře kompozitu. V oblasti nad perkolačním prahem, vodivost systému značně závisí na vodivosti vytvořené sítě plniva. Jakmile je jednou tato síť vytvořena, další zvyšování obsahu plniva má podobný efekt, jako je zvětšování průměru vodiče elektrického proudu, tedy celková elektrická vodivost kompozitu poroste pouze mírně [35].

3.4.3 Velikost a tvar plniva

Schématický diagram (Obr. 12) ukazuje tvorbu vodivých sítí při dvou různých průměrech kulovitých částic. Na obrázku jsou vidět malé grafitové částice ($d=D$), které již tvoří vodivé sítě. Zatímco částice s třikrát větším průměrem ($d=3D$) jsou při stejném procentuelním hmotnostním obsahu plniva izolované. Je všeobecně známo, že perkolační práh se snižuje s klesající velikostí částic [20].

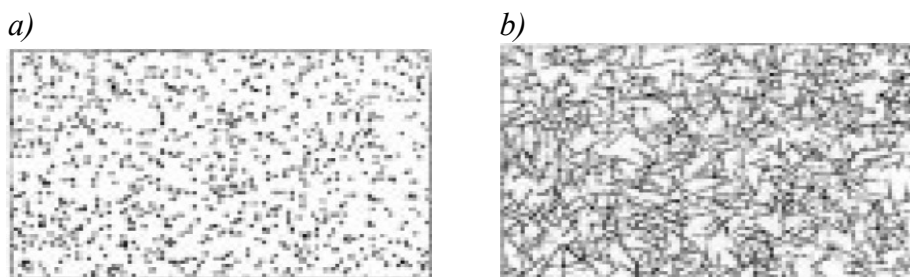


Obr. 12. Srovnání kulovitých grafitových částic různých velikostí [20].

V případě nanočástic (uhlíkové nanotrubičky, saze...) je perkolační práh pouze okolo 1hm.% [20]. Při nízkých koncentracích plniva platí, že při zmenšování velikosti grafitových částic se zlepšuje efektivnost tvorby vodivé sítě [20,22].

V praxi mají částice plniva ovšem většinou tvar odlišný od ideální koule [18]. Příkladem mohou být hliníkové vločky, vlákna nerezové oceli, uhlíková vlákna nebo saze [6,18,20].

Perkolační práh může být rovněž snížen přidávkem částic s poměrem stran větším než jedna. Tento efekt je znázorněn na obrázku (Obr. 13. b) [18].



Obr. 13. Dvourozměrná statistická distribuce a) plniv ve formě prášku b) vláknových plniv s poměrem stran 200:1 [18].

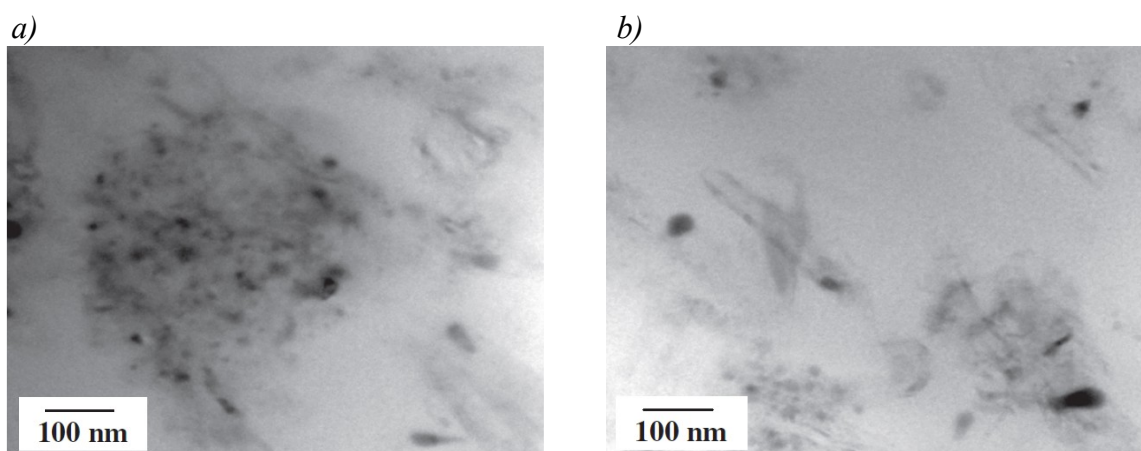
Obsah plniva je v obou případech 10 hm.%. Obr. 13 a) ukazuje částicové plnivo, Obr. 13 b) vláknové plnivo s poměrem stran 200:1. Zde jsou už pouhým pohledem patrné propoje-

né dráhy vláken, což demonstruje, že plniva s velkým poměrem stran mohou významně snížit perkolační práh [18,20].

3.5 Vliv lehčení polymerních pěn na elektrickou vodivost

Marcelo A. a kol. se zabývali studií vlivu lehčení semi-krystalického PP vyztuženého různými koncentracemi uhlíkových nanovláken (0-20 hm.%) na vodivost. Kompozity byly připraveny mícháním směsi ve dvoušnekovém vytlačovacím stroji, později chemicky napěněny. Expanzní faktor byl 3, pěny měly hustotu 300 kg.m^{-3} . Pěnový kompozit byl tvořen buňkami s uzavřenou strukturou.

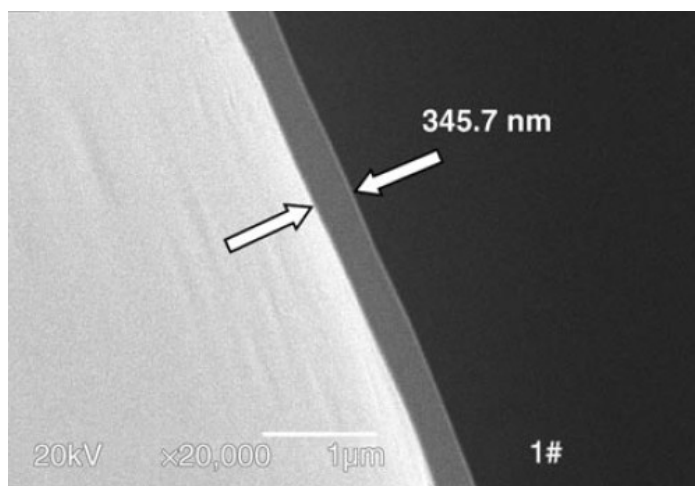
Při měření stejnosměrné elektrické vodivosti bylo zjištěno, že pěněné kompozity dosáhly perkolačního prahu při menší koncentraci, tj. při 5 hm.% uhlíkových nanovláken ve srovnání s 6 hm.% tohoto plniva u stejného nelehčeného kompozitu. Z měření vyplývá, že proces pěnění zvyšuje efektivitu vedení elektrického proudu v nanovlákněch díky jejich lepší distribuci a disperzi. Elektrické chování nelehčeného kompozitu je blízké systému se sférickými částicemi, což odpovídá vzniku agregátů nanovláken. Elektrické vlastnosti pěnových kompozitů odpovídají naopak systému s náhodnou distribucí vláken. To ukazuje, že proces pěnění přispívá k redukci a rozbití agregátů vyskytujících se v nepěněných kompozitech a tím k rovnoměrné disperzi uhlíkových nanovláken v polymeru [22]. Rozdíl, mezi distribucí uhlíkových nanovláken v pevných kompozitech a pěnových je na fotografii (Obr. 14).



Obr. 14. TEM fotografie ukazující typickou distribuci uhlíkových nanovláken v a) pevných a b) pěnových kompozitech [22].

Xiang-Bin Xu a kol. ve své studii připravili vodivou polymerní kompozitní pěnu (hustota $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$) složenou z uhlíkových nanotrubiček a tuhé polyuretanové pěny. Dosáhli redukce hmotnosti 96,2 %. V důsledku vysokého stupně napětí mají buňky spíše tvar mnohostěnu než koule. Hustota kompozitu může být přidavkem vyššího množství nadouvadla výrazně snížena. Ve studii bylo zkoumáno, na jaký stupeň je možno materiál nalehčit, aby byl ještě dostatečně vodivý. Byly studovány pěny s různou hustotou ($0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ až $0,51 \text{ g.cm}^{-3}$) a s obsahem uhlíkových nanotrubiček 2 hm.%. Při snižování hustoty elektrická vodivost pozvolna klesala. Vodivá polymerní pěna o hustotě $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ měla stejnosměrnou elektrickou vodivost ještě $4,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$. Při dalším nepatrném snížení hustoty pěny na $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ došlo k výraznému poklesu vodivosti o osm řádů. Tento přechod vodivé polymerní pěny z vodivého do nevodivého stavu zabraňuje dalšímu lehčení a znamená hustotní limit.

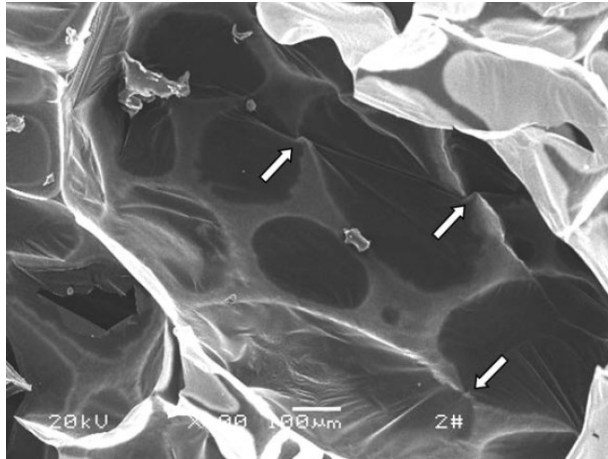
Při snižování hustoty dochází k redukcí vodivých cest. Avšak pěna s hustotou $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ je stále dostatečně vodivá, i když v buněčných stěnách nejsou viditelné žádné uhlíkové nanotrubičky, jak je patrné z fotografie (Obr. 15). Vodivé cesty jsou v tomto případě zajištěny přes rozpěry buněk [21].



Obr. 15. SEM fotografie řezu buněčnou stěnou PU kompozitu o hustotě $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ plněného uhlíkovými nanotrubičkami [21].

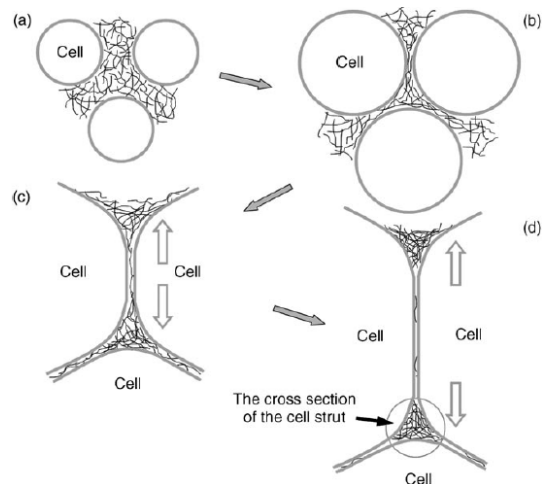
Během rychlého procesu pění se pevné uhlíkové nanotrubičky jen stěží pohybují společně s tekutou pryskyřicí, což se projeví absencí nanotrubiček ve stěnách buněk. Proto jsou nanotrubičky nahuštěny v rozpěrách buněk více u pěny s hustotou $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$, než

$0,51 \text{ g.cm}^{-3}$. Obě pěny mají obsah uhlíkových nanotrubiček 2 hm.%. Přechod z vodivého do nevodivého stavu je pak při extrémně nízkých hustotách pěny způsoben porušením buněčných rozpěr. Na fotografii (Obr. 16) jsou místa porušení označena šipkami [21].



Obr. 16. SEM fotografie řezu PU kompozitem o hustotě 0.03g.cm^{-3} plněným uhlíkovými nanotrubičkami. Některé defekty ve vzpěrách buněk jsou označeny šipkami [21].

Snižování hustoty PU vodivé polymerní pěny vede k velkým změnám mikrostruktury, což je celkově znázorněno na obrázku (Obr. 17). Tenké černé čáry představují uhlíkové nanotrubičky a širší hranice dutinek. Hustota se postupně snižuje od a) po d). Šipky v dutinkách ukazují směr růstu vzduchových bublin během pění [21].



Obr. 17. Schéma strukturálních změn PU kompozitní pěny plněné uhlíkovými nanotrubičkami s poklesem hustoty [21].

Athanasios B. a kol. zkoumali vliv hustoty tuhé PU pěny a koncentrace víceštěnných uhlíkových nanotrubiček na perkolační práh. Pěna s vyšší hustotou (370 kg.m^{-3}) vykazovala perkolační práh při 1 hm.% plniva. Pro lehčí pěny (260 kg.m^{-3}) se perkolační práh téměř zdvojnásobil na 1,91 hm.% [37].

Vyšší obsah uhlíkových nanotrubiček umožňuje vznik perkolačního jevu při nižší hustotě pěny. Pro 2 hm.% uhlíkových nanotrubiček byla relativní hustota v oblasti perkolačního prahu 17%. Ve studii Xiang-Bin Xu a kol. však dosáhli perkolačního prahu u PU pěny s nižší hustotou při stejném obsahu plniva. Bylo to způsobeno účinnější disperzí nanotrubiček. Lepší disperze vede ke snížení relativní hustoty a nákladů na výrobu pěnového kompozitu [37].

Snížení hmotnosti vodivých polymerních kompozitů je zvláště žádoucí v oblasti letectví, kosmických lodí a automobilů, protože to znamená materiálové a energetické úspory. Pěnění je nepochybně efektivní způsob, jak snížit hmotnost nebo hustotu materiálů [23].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

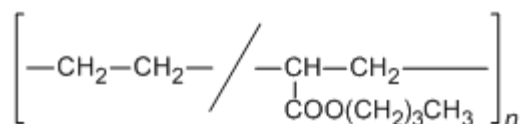
4 MATERIÁLY

V Praktické části se zabývám kompozitem tvořeným polyetylen-butylakrylát kopolymerem plněným acetylénovými uhlíkovými sazemi (EBA/CB). Jsou srovnány některé materiálové vlastnosti tohoto kompozitu pro nelehčenou variantu a kompozit lehčený pomocí superkritického CO₂.

4.1 EBA

4.1.1 Struktura a vlastnosti

Polyetylen-butylakrylát (EBA) je kopolymer. Jeho chemická struktura je na obrázku (Obr. 18).



Obr. 18. Chemická struktura EBA.

Tento polymer se obvykle vyznačuje nízkou krystalinitou a vysokou flexibilitou i při nízkých teplotách. Má výbornou teplotní stabilitu, dobrou odolnost proti trhlinám způsobených pnutí. Je dobře svařitelný, příjemný na omak, má skvělou přilnavost k jiným substancím [38].

4.1.2 Oblasti použití

- Extruze folií, desek, profilů a hadic pro stavebnictví a zemědělství.
- Modifikátor rázové houževnatosti.
- Modifikátor živicových a asfaltových směsí.
- Výroba mikrobuněčných kompozitních pěn.
- Výroba kabelů.
- Taveninová lepidla.
- Hračky [38].

4.2 Acetylénové uhlíkové saze

Acetylénové saze se vyznačují velkým měrným povrchem částic s vysokým obsahem grafické struktury [39]. Jsou charakteristické nejvyšším stupněm agregace a orientací krystalů ve srovnání s ostatními druhy sazí [41].

Acetylénové saze jsou vyrobené kontrolovaným spalováním vysoce čistého acetylénu v proudu vzduchu za zvýšeného tlaku [41].

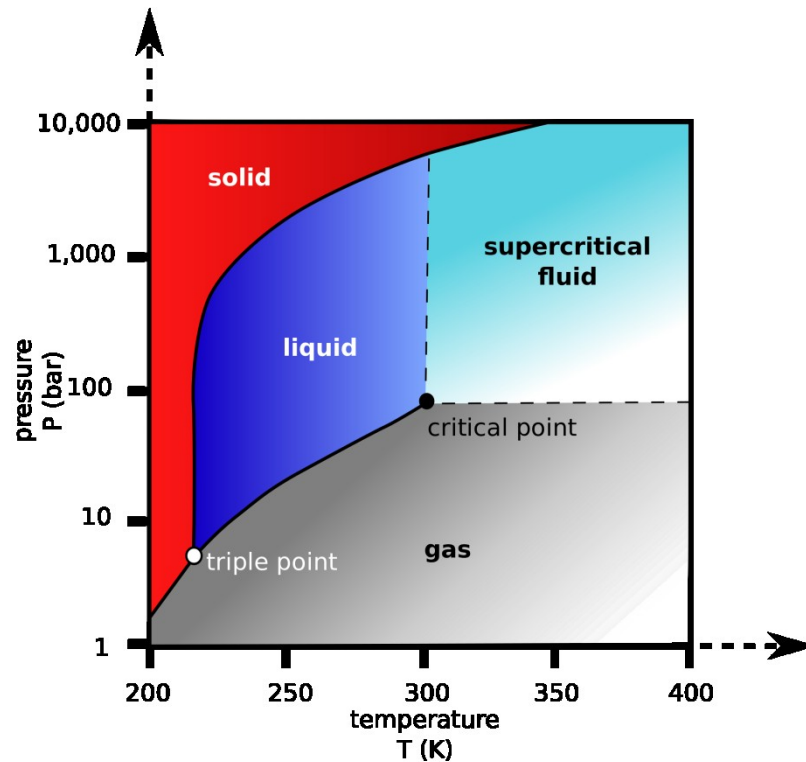
Vyznačují se vysokou vodivostí a stálostí chemických vlastností. Špatně reagují s kyselinami, zásadami i vodou. Měrná elektrická vodivost acetylénových sazí je $0,556 \text{ S.m}^{-1}$ [41].

Použití:

- Součást depolarizačních směsí v bateriích se suchými články.
- Pigment s antistatickým působením v plastových směsích.
- Plnivo s elektrickou vodivostí pro vrstvy k vyhlazení vodičů a ohraničení polí v kabelech pro velmi vysoké napětí.
- Plnivo k dosažení antistatických vlastností a elektrické vodivosti v technických gumových dílech.
- Uhlíkové komponenty pro slinutý karbid v oblasti metalurgie.
- Uhlíkové komponenty v elektro-uhlících.
- Pigment ve vodivých lacích [40].

4.3 Superkritický CO₂

Superkritický oxid uhličitý (scCO₂) je CO₂ ve stavu nad svým kritickým tlakem a nad svou kritickou teplotou. Nad kritickou teplotou a tlakem je v jediném kondenzovaném stavu s vlastnostmi mezi plynem a kapalinou. Tato oblast je vyznačena ve fázovém diagramu (Obr. 19). Jednoduše se na proces můžeme dívat jako na spojení hustot kapalně a plynné fáze, koexistující podél určité linie. Výsledkem je jediná superkritická látková fáze [42]. Kritické hodnoty CO₂ jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1).



Obr. 19. Fázový diagram CO_2 s vyznačením superkritické oblasti [43].

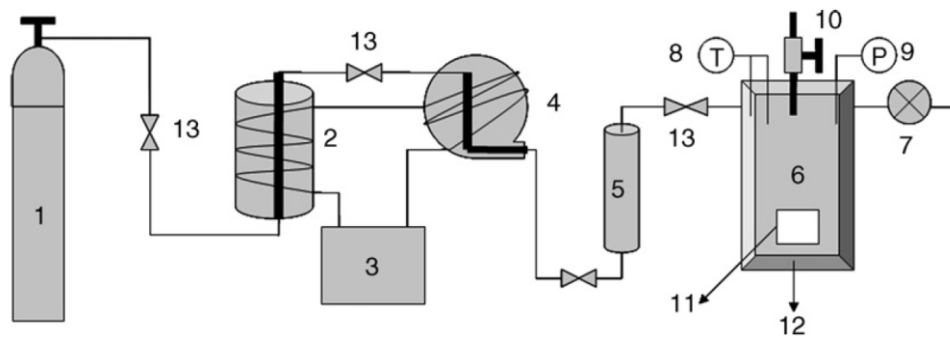
Tab. 1. Kritické hodnoty CO_2 .

Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Kritická teplota [K]	Kritický tlak [MPa]	Kritická hustota [g.cm ⁻³]
44.01	304.1	7.38	0.469

4.3.1 Lehčení pomocí scCO_2

Zařízení pro lehčení kompozitu pomocí scCO_2 je schématicky znázorněno na obrázku (Obr. 20). Postup pění pomocí scCO_2 je následující. Polymerní kompozit je uzavřen do nerezové ocelové nádoby (6). Poté, co je nádoba zahřata na požadovanou teplotu, je do ní kvůli jejímu pročištění zaveden na několik minut CO_2 . Následně je nádoba natlakována oxidem uhličitým vysokotlakým kapalinovým čerpadlem. Když je dosaženo požadovaného tlaku, je systém ponechán v klidu při konstantním tlaku i teplotě po dobu několika hodin.

Během této doby dochází k sorpci scCO_2 do kompozitu a k dosažení jeho termodynamické rozpustnosti. Poté je nádoba během třiceti vteřin odtlakována otevřením ventilu (10). Vnější teplota nádoby je během odtlakování udržována konstantní. Teplota uvnitř nádoby ale poklesne ve chvíli, kdy se vnitřní tlak prudce vyrovná s okolním atmosférickým tlakem. Teplota je pak během dvaceti minut zvýšena na nastavenou hodnotu a po dobu pěti minut udržována konstantní. Potom je vzorek kompozitu odebrán z nádoby a ponechán vychladnout na pokojovou teplotu [44].



Obr. 20. Schéma zařízení pro lehčení kompozitu pomocí scCO_2 : (1) láhev s CO_2 ; (2) chladič; (3) chladicí jednotka; (4) pumpa; (5) vyrovnávací nádrž; (6) tlaková nádoba; (7) zpětný tlakový ventil; (8) indikátor teploty; (9) manometr; (10) odvzdušňovací ventil; (11) vzorek; (12) topný plášť; (13) ventil [44].

4.4 Příprava vzorků

Jedná se o vzorky kopolymeru polyetylen-butylakrylátu (EBA) plněné různým množstvím acetylénových uhlíkových sazí. Z granulátu EBA plněného acetylénovými sazemi jsem při teplotě 180°C vylisoval na mechanickém lisu desky o tloušťce 2 mm. Vzorky určené k pění byly nařezány na 1,5 - 2 cm široké proužky a odeslány na externí pracoviště, kde byly lehčeny pomocí superkritického CO₂ po dobu třiceti minut, za tlaku 6 MPa a při teplotě 120 °C.

5 METODY

5.1 Stanovení hustoty

Stanovení hustoty bylo provedeno Archimédovou metodou na densitometru dle standardu ASTM D792-08. Tato zkušební metoda zahrnuje vážení jednoho kusu vzorku o hmotnosti 1 až 50 g ve vodě. Měření se provádí při teplotě $23 \pm 2^\circ\text{C}$ [48].

Hustota látky ρ je hmotnost její objemové jednotky, definovane vztahem (3):

$$\rho = dm/dV, \quad (3)$$

kde dm je hmotnost objemoveho elementu dV . Pro homogenní tělesa přejde definiční vztah ve tvar (4):

$$\rho = m/V \quad (4)$$

Tento vztah vyjadřuje jednak hustotu homogenního tělesa, jednak průměrnou hustotu nehomogenního tělesa. Jednotka hustoty je $[\rho]_{\text{SI}} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [49].

Expanzní poměr lze pak vypočítat jako poměr hustoty nelehčeného materiálu ku hustotě lehčeného materiálu.

5.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie je metoda, která umožňuje studium mikrostruktury zkoumaných objektů.

Ke studiu zkoumaných vzorků využívá skenovací elektronový mikroskop (SEM) zaostřeného svazku vysoce energetických elektronů vznikajícího emisí z katody a následně urychlovaného k anodě. Tímto svazkem je skenován povrch vzorku. Pro dosažení požadovaného zvětšení se k zaostření svazku elektronů používá elektrické, magnetické, nebo elektromagnetické pole. Vzorek je umístěn ve vakuu. Principem pozorování ve skenovacím elektronovém mikroskopu je interakce primárních elektronů svazku s povrchem vzorku za uvolnění sekundárních elektronů. Obraz tvořený sekundárními elektrony je následně zvětšen, zaostřen a na stínítku převeden na viditelné záření, které je většinou dále zaznamenáváno CCD kamerou. Detekcí sekundárních elektronů získáme informaci o topografii povrchu vzorku s vysokým rozlišením a s velkou hloubkou ostrosti nedosažitelnou optickým přístrojem [52 - 55].

5.3 Měření tvrdosti

Postup měření tvrdosti na tvrdoměru typu Shore A, tvar a rozměry zkušebních vzorků a způsob vyhodnocení měření popisuje norma ČSN EN ISO 868 (64 0624).

Zkouška tvrdosti spočívá v měření hloubky vtláčení přesně specifikovaného hrotu vtláčeného do vzorku materiálu. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtláčení hrotu a závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu. Výsledky měření tedy závisí na tvaru hrotu, na velikosti síly vtláčování a na době jejího působení. Tloušťka zkušebního tělesa musí být nejméně 4 mm [50].

5.3.1 Tvrdoměr Shore A

Pro měření tvrdosti zkoumaných vzorků jsem použil tvrdoměr typu Shore A (Obr. 21). Jedná se o pneumatický přístroj od firmy Versta s. r. o., samotný tvrdoměr je od firmy Ba-reiss Germany. Stupnice je v jednotkách Shore A s rozsahem 0 - 100. Podložka se vzorkem je pneumaticky přitlačena k tvrdoměru pomocí ovládacího kolečka. Přístroj je vybaven také časovačem s akustickým signálem pro správnou dobu odečtu hodnoty tvrdosti.



Obr. 21. Tvrdoměr ZM Electronic.

5.3.2 Postup zkoušky

Pustí se přívod vzduchu. Zapne se hlavní vypínač. Zkušební těleso se umístí na pneumaticky ovládanou podložku. Pomocí ovládacího kolečka se podložka se vzorkem přitlačí k tvrdoměru. V okamžiku pevného dotyku vzorku s patkou tvrdoměru je automaticky spuštěn časovač pro odpočet doby měření. Do 1 sekundy po pevném přitlačení vzorku k patce tvrdoměru se odečte počáteční (okamžitá) tvrdost. Po uplynutí 15 s se ozve zvukový signál a odečte se hodnota tvrdosti. Ovládacím kolečkem se podložka se vzorkem uvolní. Provádí se pět měření tvrdosti na různých místech zkušebního tělesa a stanoví se jejich aritmetický průměr [50].

5.4 Měření odrazové pružnosti

Odrazová pružnost R je poměr vrácené energie k energii vynaložené na deformaci zkušebního tělesa při nárazu nárazníku kyvadla. Udává se v procentech. Metoda zkoušky a výpočet je popsán v normě ČSN 62 1480 [51].

5.4.1 Přístroj Schob

Pro měření odrazové pružnosti jsem použil přístroj typu Schob (Obr. 22) od firmy Versta s. r. o. Přístroj má těžký kovový podstavec, na němž je upevněno rameno s kyvadlem a nárazníkem. Na boku podstavce je umístěn pružinový držák zkušebního tělesa. Na konci ramene je západka pro aretaci kyvadla v horní poloze s ovládací páčkou. Elektronické vybavení tvoří snímač úhlu kyvadla. Signály ze snímače úhlu jsou vedeny do zobrazovací jednotky, která udává vypočítanou hodnotu odrazu nárazníku R v procentech.



Obr. 22. Přístroj pro měření odrazové pružnosti typu Schob.

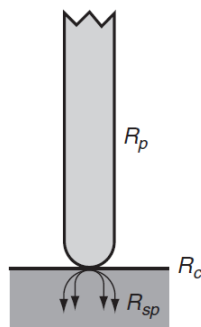
5.4.2 Popis metody

Přístroj se připojí k přívodu el. energie 230 V. Kladívko se spustí do vertikální polohy. Do držáku se umístí zkušební těleso. Kladívko se musí zkušebnímu tělesu jen zlehka dotýkat. Nyní se přístroj vynuluje. Poté se kladívko přesune do horizontální polohy a může se přistoupit k samotnému měření. Zkouší se vždy dva vzorky stejného druhu materiálu. První vzorek se upne do držáku. Provedou se postupně tři neměřené nárazy kyvadla, které představují mechanickou kondicionaci zkušebnímu tělesu. Teprve při dalších třech nárazech následuje vlastní měření a ze tří naměřených údajů se stanoví medián. Do držáku nyní upneme druhý vzorek a stejným způsobem se stanoví odrazová pružnost tohoto vzorku (3+3 nárazy). Výsledkem měření je aritmetický průměr hodnot dvou mediánů dvou zkušebních těles [51].

5.5 Měření stejnosměrné vodivosti

5.5.1 Dvoubodová metoda

V této metodě jsou použity dvě elektrody, každá z nich slouží jako proudová i napěťová elektroda. Pokud analyzujeme kontakt elektrody přiložené k povrchu měřeného vzorku, musíme brát do úvahy odpor elektrody R_p , přechodový odpor v místě kontaktu R_c a rozptylový odpor vzorku v místě kontaktu elektrody R_{sp} . Měřící elektroda je na obrázku (Obr. 23).

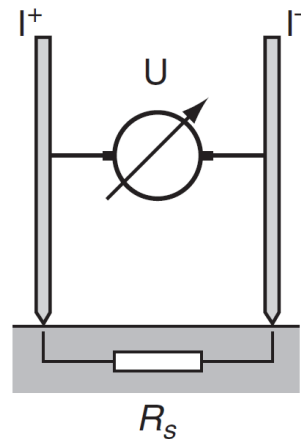


Obr. 23. Měřící elektroda [6].

Celkový odpor mezi dvěma elektrodami R_T lze tedy psát jako (5):

$$R_T = \Delta U / I = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad (5)$$

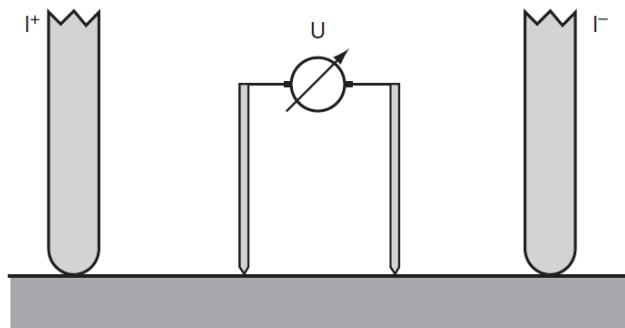
kde R_s je skutečný odpor vzorku, ΔU je rozdíl potenciálů mezi elektrodami (naměřený), I je procházející proud (nastavený). Odpor R_c je dán kontaktem mezi elektrodou a povrchem měřeného vzorku. Rozptylový odpor vzorku v místě kontaktu R_{sp} odpovídá toku náboje přes vzorek z jedné elektrody do druhé. Odpor elektrod R_p může být určen zvlášť (například jejich krátkým spojením). Na obrázku (Obr. 24) je konfigurace elektrod pro dvoubodovou metodu [6].



Obr. 24. Konfigurace elektrod pro dvoubodovou metodu [6].

5.5.2 Čtyřbodová metoda

Dvoubodová metoda měření, kde jsou obě elektrody použity zároveň jako napěťové a proudové, neumožňuje určit správnou hodnotu R_s z rovnice (5). Řešením tohoto problému je použití čtyř elektrod, zvlášť proudových a zvlášť napěťových (Obr. 25).



Obr. 25. Sestava elektrod čtyřbodové metody [6].

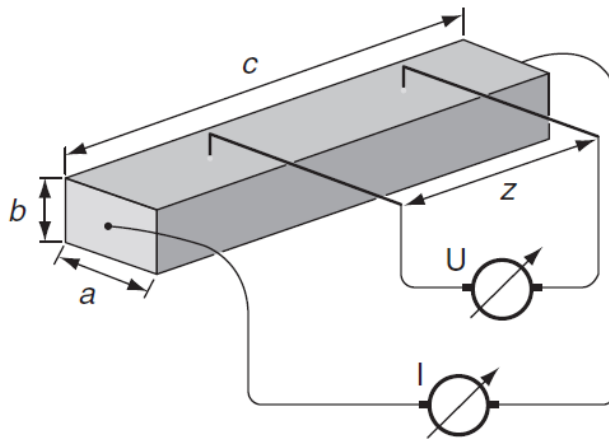
Vnější elektrody jsou obvykle proudové, vnitřní napěťové. V tomto případě proudové elektrody nemají vliv na určení skutečného odporu materiálu, protože úbytek napětí se měří

napět'ovými elektrodami v jiném místě. K měření napětí se používá voltmetr s velmi vysokou vstupní impedancí a s velmi malým vlastním odběrem proudu, aby se minimalizoval vliv na výsledek měření. Při použití této metody se neprojeví odpor elektrod R_p , rozptylový odpor R_{sp} , ani přechodový odpor R_c .

Pokud je vzorek ve tvaru tenkého proužku s obdélníkovým průřezem (Obr. 26), může být jeho měrný odpor vypočítán ze vztahu (6):

$$\rho = \frac{ab}{z} \cdot \frac{U}{I} \quad (6)$$

kde	ρ	měrný elektrický odpor vzorku [$\Omega \cdot \text{m}$]
	a,b	rozměry vzorku [m]
	z	vzdálenost mezi napět'ovými elektrodami [m]
	U	naměřené napětí [V]
	I	proud protékající vzorkem [A]



Obr. 26. Měření vzorku ve tvaru proužku [6].

Pro správnost měření je potřeba splnit dvě podmínky: $z \approx c - 2a$, $z \approx 4a$. Je to nutné pro eliminaci nerovnoměrností vzorku. Vzdálenost napěťových elektrod z má být ale na druhou stranu taková, abychom získali měřitelné hodnoty napětí. Plocha proudových elektrod musí být dostatečně velká, aby se přechodový odpor v místě dotyku se vzorkem pohyboval v řádu jednotkách ohmů [6]. Pokud není uvedeno jinak, je referenční teplota pro měření měrné vodivosti a měrného odporu 20 °C.

Měrnou elektrickou vodivost γ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] lze vypočítat jako (7):

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

6 NAMĚŘENÉ A VYPOČTENÉ HODNOTY

Měřil jsem fyzikální, mechanické a elektrické vlastnosti vzorků EBA/CB, lišících se v obsahu uhlíkových sazí, v lehčené i nelehčené variantě. Vzorky byly označeny čísly 314 až 332. Experimentálně byla stanovena hustota (ad. 5.1) a vypočten expanzní poměr. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Obsah sazí, naměřené hustoty a expanzní poměr vzorků

Označení vzorku	Obsah sazí (hm.%)	Hustota nelehčeného vzorku ρ (g.cm ⁻³)	Hustota lehčeného vzorku ρ (g.cm ⁻³)	Expanzní poměr (-)
314	8,14	0,943	0,554	1,7
316	12,04	0,986	0,485	2,0
318	14,07	1,015	0,504	2,0
320	16,00	1,009	0,542	1,9
321	17,07	1,004	0,550	1,8
324	20,23	1,034	0,586	1,8
326	23,89	1,054	0,646	1,6
328	28,34	1,069	0,787	1,4
330	32,22	1,089	0,811	1,3
332	36,43	1,133	0,831	1,4

Dále jsem u vzorků měřil jejich mechanické vlastnosti - tvrdost a odrazovou pružnost. Stanovil jsem také měrnou elektrickou vodivost pomocí čtyřbodové metody. V Tab. 3. jsou uvedeny výsledky pro nelehčené vzorky, v Tab. 4. potom pro lehčené.

Tab. 3. Tvrdost, Odrazová pružnost a měrná elektrická vodivost nelehčených vzorků

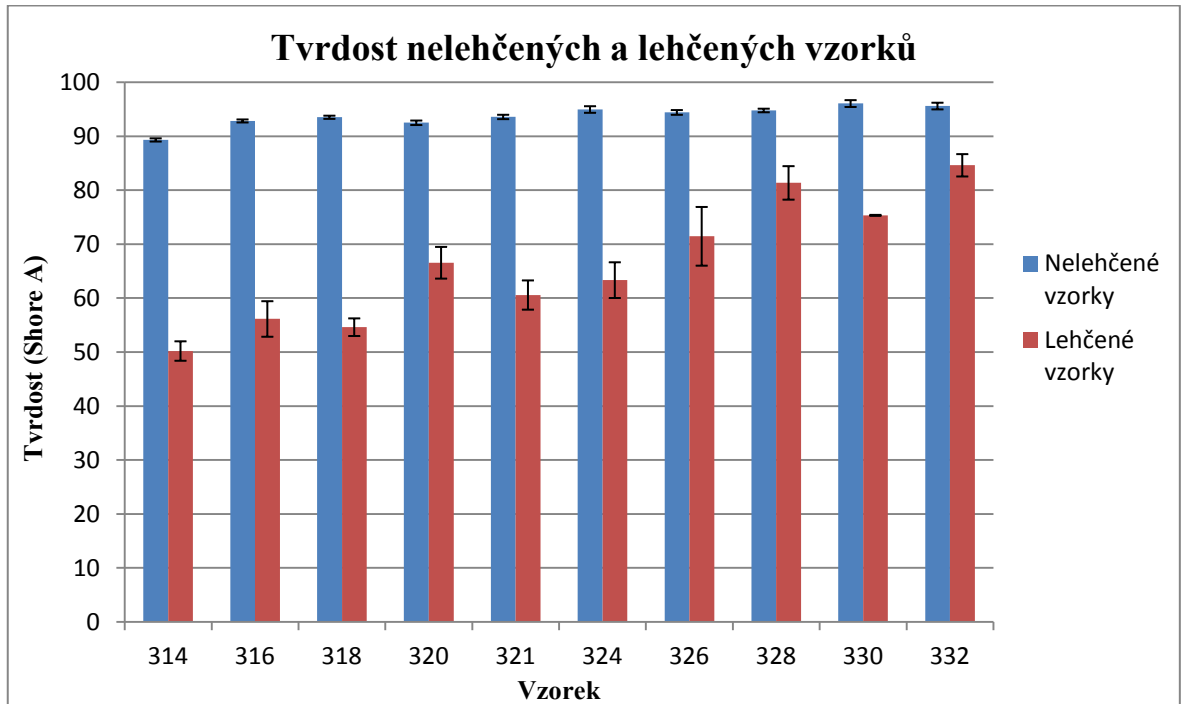
Označení vzorku	Tvrdost (Shore A)	Odrazová pružnost (%)	Měrná elektrická vodivost γ (S.cm ⁻¹)
314	89,32	52,725	-
316	92,84	39,330	-
318	93,52	39,160	-
320	92,5	50,740	-
321	93,58	39,405	-
324	94,96	40,780	-
326	94,42	39,230	-
328	94,78	38,230	$1,18 \cdot 10^{-2}$
330	96,06	38,725	$3,54 \cdot 10^{-2}$
332	95,6	37,580	$5,80 \cdot 10^{-2}$

Tab. 4. Tvrdost, Odrazová pružnost a měrná elektrická vodivost lehčených vzorků

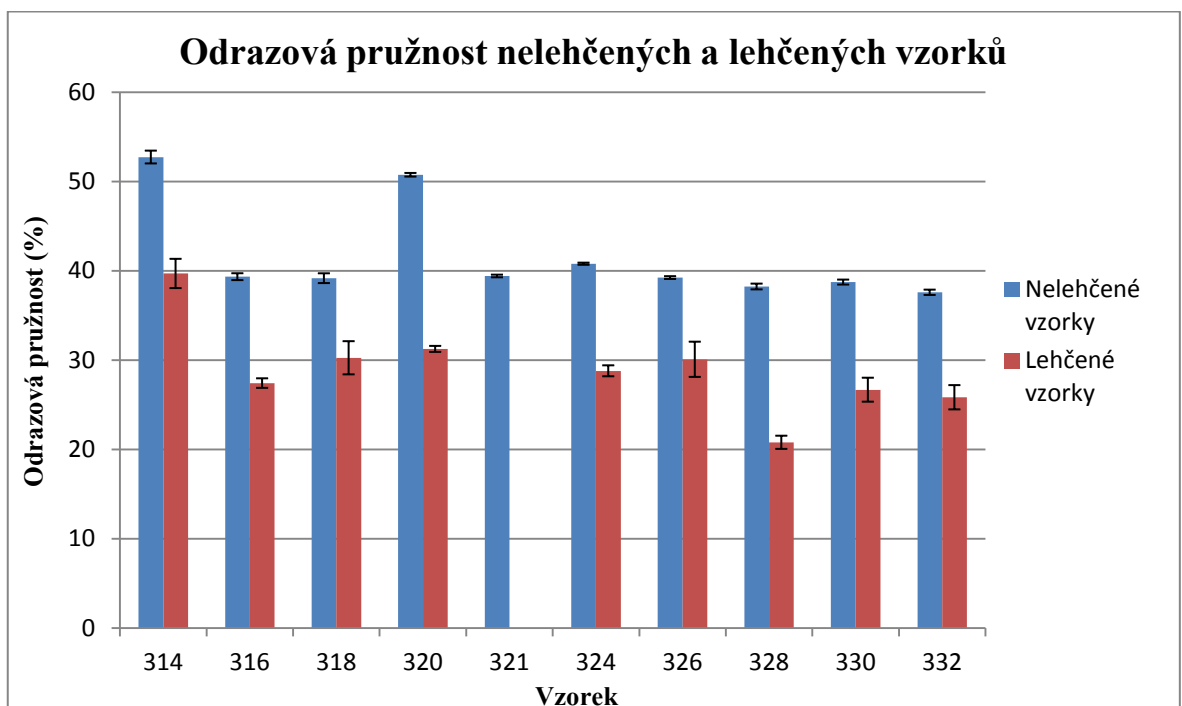
Označení vzorku	Tvrdost (Shore A)	Odrazová pružnost (%)	Měrná elektrická vodivost γ (S.cm ⁻¹)
314	50,2	39,690	-
316	56,14	27,415	-
318	54,62	30,250	-
320	66,56	31,245	-
321	60,58	-	-
324	63,34	28,790	-
326	71,46	30,080	-
328	81,36	20,785	$1,2 \cdot 10^{-7}$
330	75,34	26,675	$4,6 \cdot 10^{-5}$
332	84,62	25,830	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Pěněný vzorek 321 neměl potřebné rozměry pro změření odrazové pružnosti. Měrná elektrická vodivost byla stanovena pouze pro vzorky, u nichž by koncentrace sazí byla nad perkolačním prahem.

Následující grafy zobrazují porovnání tvrdosti (Obr. 27) a odrazové pružnosti (Obr. 28) mezi lehčenými a nelehčenými vzorky.



Obr. 27. Tvrdość nelehčených a lehčených vzorků

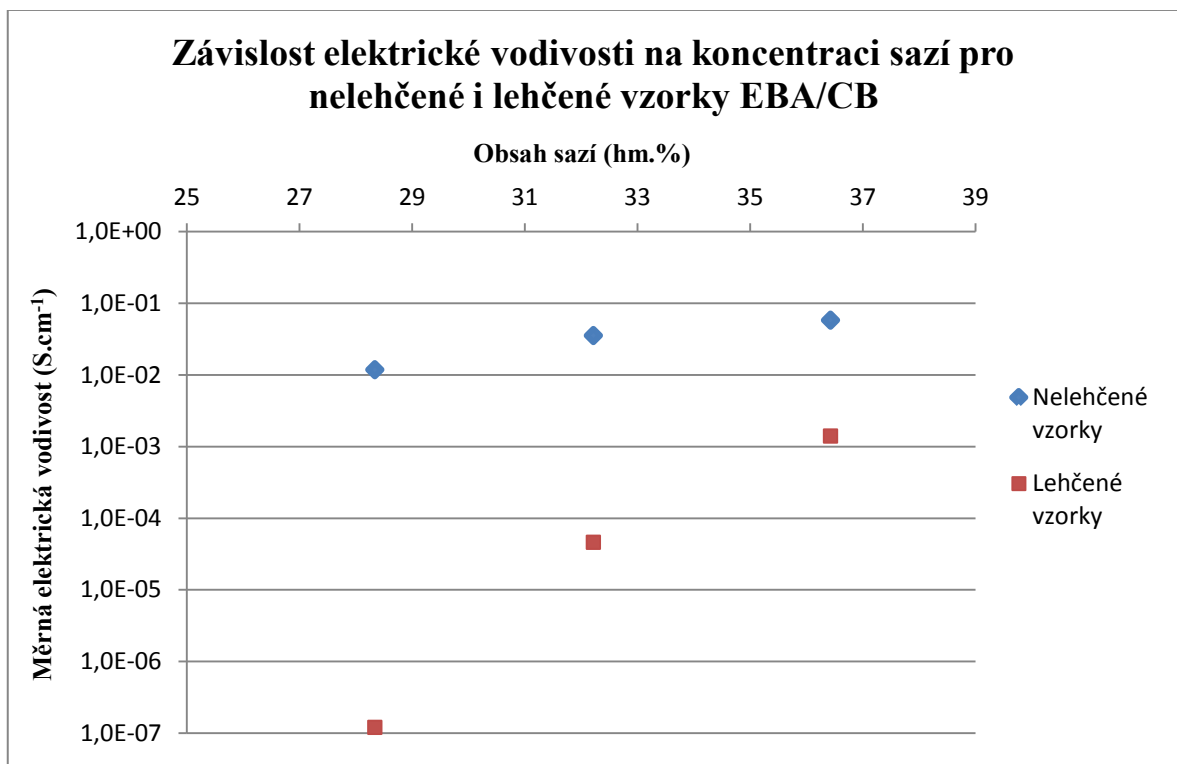


Obr. 28. Odrazová pružnosť nelehčených a lehčených vzorků

Cílem práce bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje fyzikální lehčení kompozitů elektrickou vodivost v oblasti nad perkolačním prahem. Výsledky měření elektrické vodivosti pro nelehčené i lehčené vzorky jsou graficky znázorněny na Obr. 29.

Pro nelehčený kompozit je vodivost pro měřené koncentrace plniva (28,3 ; 32,2 ; 36,4 hm.%) již ustálená a bezpečně dosahuje hodnot pro vodivé materiály. Pohybuje se tedy v oblasti nad perkolačním prahem.

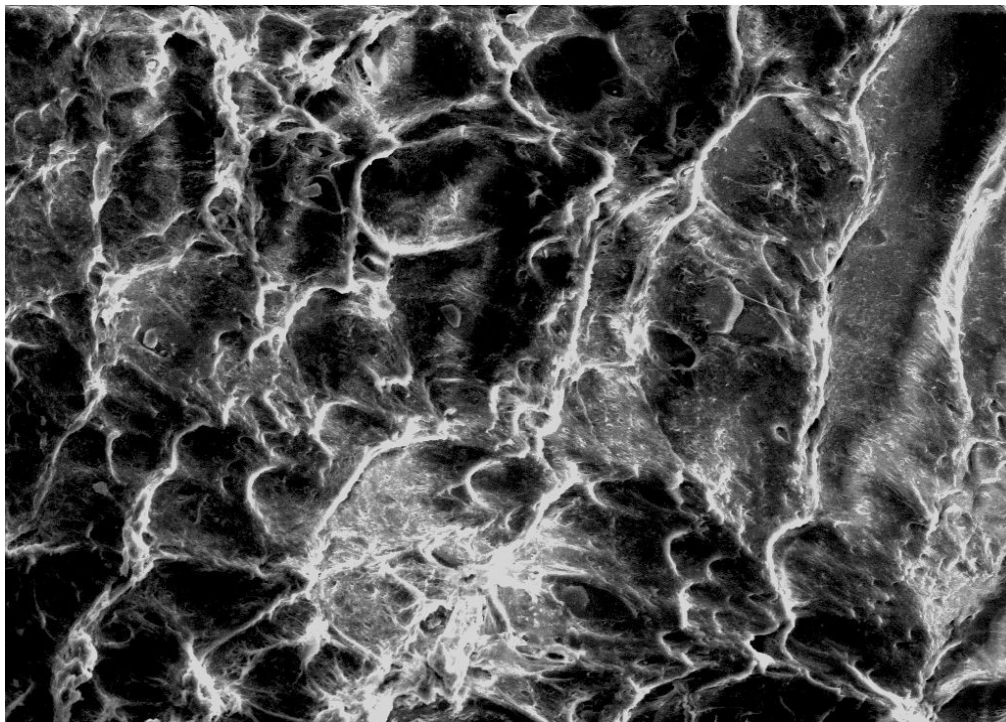
Naopak pro lehčený kompozit při stejných koncentracích se elektrická vodivost pohybuje ještě v přechodné oblasti perkolačního prahu. Vodivost se pro tyto tři měřené koncentrace zvyšuje z 10^{-7} S.cm⁻¹ na 10^{-3} S.cm⁻¹.



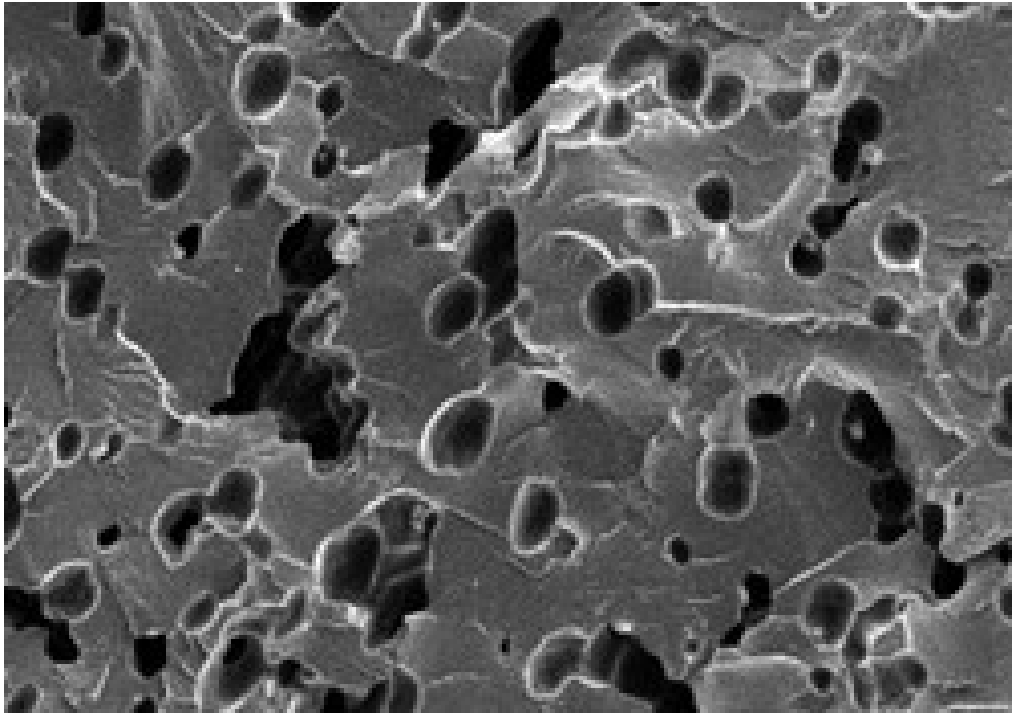
Obr. 29. Závislost elektrické vodivosti na koncentraci sazí pro nelehčené i lehčené vzorky EBA/CB

Dále byly pomocí SEM srovnány vzorky EBA/CB kompaktního (Obr. 30) a lehčeného kompozitu (Obr. 31). Při koncentraci sazí 28,34 hm.% a expanzním poměru 1,4 je struktura pěny nepravidelná, s uzavřenými póry, lišícími se velikostí i tvarem. Tloušťka stěn je vzhledem k velikostem buněk samotných velká, což odpovídá relativně nízkému expanz-

nímu poměru. Velká tloušťka stěn také neumožňuje příliš velkou deformaci buněk, taková pěna je potom tvrdá.



Obr. 30. SEM fotografie nelehčeného kompozitu EBA/CB s obsahem sazí 10 hm.% v 300-násobném zvětšení.



Obr. 31. SEM fotografie lehčeného kompozitu EBA/CB (vzorek 328) s obsahem sazí 28,34 hm.% v 500-násobném zvětšení.

ZÁVĚR

Z literární rešerše pro mě vyplynulo několik hlavních závěrů. Vlivem většího stupně lehčení (pěnění) polymerního kompozitu dochází ke snížení elektrické vodivosti kompozitu. Dochází také ke zvýšení perkolačního prahu. Při pěnění ale může v některých případech dojít k rozbití agregátů částic plniva a tím k jeho lepší dispergaci v matrici. To naopak vede ke snížení perkolačního prahu. Koncentrace částic a jejich správná dispergace má tedy z hlediska elektrické vodivosti u lehčených polymerních kompozitů významný vliv. Při lepší disperzi plniva je možné vyrobit ještě dostatečně elektricky vodivou pěnu s nižší hustotou a tím lze také snížit náklady na výrobu.

Při hodnocení výsledků praktické části bakalářské práce jsem dospěl k následujícím závěrům. Hustota kopolymeru EBA/CB roste s vyšším obsahem sazí, přičemž čistý EBA má nižší hustotu, než voda. Pro lehčené vzorky s nižším obsahem sazí byl expanzní poměr přibližně roven 2. U vzorků s vyšším obsahem klesal až na 1,4. Napěněné vzorky s vyšším obsahem sazí už tedy měly poměrně vysokou hustotu, blížíci se nelehčenému EBA/CB s nízkým obsahem sazí.

Z grafu (Obr. 27) závislosti tvrdosti na obsahu sazí pro lehčené vzorky je patrné, že obsah sazí má poměrně výrazný vliv na tvrdost pěnového EBA/CB. S jejich vyšším obsahem se tvrdost zvyšuje. Průběh závislosti tvrdosti na obsahu sazí má obecný charakter, nelze ho popsat žádnou jednoduchou funkcí. Určitý vliv zde má i expanzní poměr, který je pro vzorky s vyšším obsahem sazí menší. Tvrdost nelehčených vzorků není na obsahu sazí téměř vůbec závislá, je zde patrný jen opravdu nepatrný nárůst. Lehčením kompozitu EBA/CB dochází k celkovému poklesu tvrdosti. Výraznější snížení tvrdosti jsem však naměřil pouze u vzorků s nižším obsahem sazí a větším expanzním poměrem. Pro vzorky obsahující více sazí a zároveň s menším expanzním poměrem není tento pokles tak výrazný.

Odrazová pružnost R je poměr vrácené energie k energii vynaložené na deformaci zkušebního tělesa. Udává se v %. Z naměřených hodnot a grafu (Obr. 28) nelze jednoznačně definovat závislost odrazové pružnosti na obsahu sazí ve vzorcích. Je zde pozorovatelný jen její zcela nepatrný pokles se zvyšujícím se obsahem sazí. A to jak pro nelehčené, tak pro lehčené vzorky. Obecně jsem naměřil odrazovou pružnost lehčených vzorků přibližně o 10 % nižší, než pro nelehčené.

Při fyzikálním lehčení EBA/CB a měření elektrické vodivosti nedošlo k efektu snížení perkolačního prahu a celkové vodivosti, jako v některých případech popsanych v literární rešerši. V tomto případě došlo u pěnového kompozitu k celkovému poklesu elektrické vodivosti a ke zvýšení perkolačního prahu. Ale např. Marcelo A. a kol. ve své studii dosáhli chemickým lehčením kompozitu s uhlíkovými nanovlákný snížení perkolačního prahu z šesti na pět hm. procent. Rozdílné výsledky mohly být způsobeny použitým typem plniva, ale klíčovou roli zde hraje zřejmě způsob lehčení. Fyzikální způsob lehčení pomocí scCO₂ použitý na vzorcích EBA/CB pravděpodobně neovlivnil redistribuci plniva a nevedl k efektivnějšímu vytváření elektricky vodivých cest. Pro dosažení požadované vodivosti je tedy potřeba větší koncentrace plniva, než u nelehčených vzorků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1.vydání. Praha: SNTL, 1987. 308 s.
- [2] MACHEK, Václav a Jaromír SODOMKA. *Nauka o materiálu*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008, 86 s. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [3] *Introduction to Polymer Composites*. [Online]. [Cit. 18. 11. 2012]. Dostupné z: <http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527326243_c01.pdf>
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [5] LEE, S a Dieter P SCHOLZ. *Polymeric foams: technology and developments in regulation, process, and products*. Boca Raton: CRC Press, c2009, xviii, 307 p. Polymeric foams series. ISBN 14-200-6125-9.
- [6] BOUDENNE, Abderrahim. *Handbook of multiphase polymer systems*. Hoboken, NJ: Wiley, 2011, 2 v. (xxiv, 1010 p.). ISBN 11-199-7202-7.
- [7] LEE, S., RAMESH, N. *Polymeric foams: mechanisms and materials*. Boca Raton: CRC Press, c2004, 336 p. ISBN 08-493-1728-2.
- [8] MILLS, N. *Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide*. 1st ed. Boston: Butterworth Heinemann, 2007, xxv, 535 p. ISBN 07-506-8069-5.
- [9] EAVES, David. *Handbook of polymer foams*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: Rapra Technology, 2004, x, 290 p. ISBN 18-595-7388-6.

- [10] Kořínek, Z.: *Definice, rozdělení, historie a použití kompozitních materiálů u lodí a letadel*. [Online]. [Cit. 2. 12. 2012]. Dostupný z:
<<http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>>
- [11] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*. 1. vyd. Brno: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, 2003, 81 s. ISBN 80-903-3860-7.
- [12] EDITOR, Marino Xanthos. *Functional fillers for plastics*. 2nd updated and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-352-7323-616.
- [13] *Polymerní kompozity*. [Online]. [Cit. 8. 1. 2013]. Dostupné z:
<www.ums.zcu.cz/files/NPV/ppt/Foller_Materialy.pdf>
- [14] Kořínek, Z.: *Polymerní matrice*. [Online]. [Cit. 8. 1. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf>>
- [15] *MNT Network - Nanotechnology for more efficient wind energy*. [Online]. [Cit. 8. 1. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.nano.org.uk/members/MembersReports/WindPower.pdf>>
- [16] *Matrice vláknových kompozitů*. [Online]. [Cit. 18. 1. 2013]. Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Matrice_vl%C3%A1knov%C3%BDch_kompozit%C5%AF#Reaktoplastov.C3.A9_matrice>
- [17] KATZ, H. S., MILEWSKI, J. V. *Handbook of fillers for plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold Co., c1987, x, 467 p. ISBN 04-422-6024-5.
- [18] STRAMPLER, R. a J. GLATZ-REICHENBACH. Conducting Polymer Composites. *Journal of Electroceramics*. 1999, roč. 3, č. 4, s. 329-346. ISSN 13853449. DOI: 10.1023/A:1009909812823

- [19] *Conductive filler types*. [Online]. [Cit. 24. 1. 2013]. Dostupné z:
<http://www.shielding-solutions.com/pages/products/conductive_fillers_2.shtml>
- [20] HEO, S. I., J. C. YUN, K. S. OH a K. S. HAN. Influence of particle size and shape on electrical and mechanical properties of graphite reinforced conductive polymer composites for the bipolar plate of PEM fuel cells. *Advanced Composite Materials*. 2006, roč. 15, č. 1, s. 115-126. ISSN 0924-3046.
DOI:10.1163/156855106776829356.
- [21] XU, X. B., Z. M. LI, L. SHI, X. Ch. BIAN a Z. D. XIANG. Ultralight Conductive Carbon-nanotube-polymer Composite. *Small nano micro*. 2007. roč. 3, č. 3, s. 408-411. ISSN: 1613-6829.
- [22] ANTUNES, Marcelo, Miguel MUDARRA a Jose Ignacio VELASCO. Broad-band electrical conductivity of carbon nanofibre-reinforced polypropylene foams. *Carbon*. 2011, roč. 49, č. 2, s. 708-717. ISSN 00086223.
DOI: 10.1016/j.carbon.2010.10.032
- [23] YAN, Ding-Xiang, Peng-Gang REN, Huan PANG, Qiang FU, Ming-Bo YANG a Zhong-Ming LI. Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, roč. 22, č. 36, s. 18772-. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/c2jm32692b.
- [24] ZHANG, Hao-Bin, Wen-Ge ZHENG, Zhixian HE a Zhong-Zhen YU. Tough Graphene - Polymer Microcellular Foams for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Applied Materials*. 2011-03-23, roč. 3, č. 3, s. 918-924. ISSN 1944-8244.
DOI: 10.1021/am200021v.
- [25] YANG, Yonglai, Mool C. GUPTA, Kenneth L. DUDLEY a Roland W. LAWRENCE. Novel Carbon Nanotube - Polystyrene Foam Composites for Electromagnetic Interference Shielding. *Nano Letters*. 2005, roč. 5, č. 11, s. 2131-2134. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/nl051375r. Dostupné z:
<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl051375r>>

- [26] KUTA, Antonín. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999, 203 s. ISBN 80-708-0367-3.
- [27] M.C. GUPTA, M.C.A. *Polymer composite*. 1st ed., repr. New Delhi, India: New Age International (P) Ltd, 2005. ISBN 81-224-1503-2.
- [28] WANG, Na, Qinghong FANG, Yawei SHAO a Jing ZHANG. Microstructure and properties of polypropylene composites filled with co-incorporation of MCM-41(with template) and OMMT nanoparticles prepared by melt-compounding. *Materials Science and Engineering: A*. 2009, roč. 512, 1-2, s. 32-38. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2009.01.027. Dostupné z:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509309000355>>
- [29] *Difference between open and close cell*. [Online]. [Cit. 24. 1. 2013]. Dostupné z:
<http://www.foam-tech.com/products/urethane_foam/open_closed_cell.htm>
- [30] *PowerWiki - Elektroenergetika*. [Online]. [Cit. 24. 1. 2013]. Dostupné z:
<http://www.powerwiki.cz/attach/VNZ/VNZ_2.pdf>
- [32] *CS CABOT – Proces výroby sazí*. [Online]. [Cit. 28. 1. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.cabot.cz/cs/vyrobky/proces-vyroby-sazi>>
- [33] *Electron Microscopy of Polymer Cholesteric Liquid Crystal Flakes*. [Online]. [Cit. 28. 1. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.optics.rochester.edu/workgroups/cml/opt307/spr09/cathy/index.htm>>
- [34] *Era Polymers – High Pressure Foam Machine*. [Online]. [Cit. 5. 2. 2013]. Dostupné z:
<http://www.spec-net.com.au/press/1110/era_171110.htm>

- [35] ZHANG, Wei, Abbas A. DEHGHANI-SANIJ a Richard S. BLACKBURN. Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science*. 2007-5-18, roč. 42, č. 10, s. 3408-3418. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-007-1688-5. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s10853-007-1688-5>>
- [36] ROTHON, R. *Particulate fillers for polymers*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2002, roč. 12, č. 9. ISSN 0889-3144.
- [37] BALTOPOULOS, A., N. ATHANASOPOULOS, M. MATZAKOU, A. VAVOULIOTIS a V. KOSTOPOULOS. Polymer foams with tailored electrical conductivity using multiwall carbon nanotubes. *Plastic Research online*. Society of Plastic Engineers, 2012, s. 4. DOI: 10.2417/spepro.004333. Dostupné z: <<http://www.4spepro.org/view.php?article=004333-2012-07-17>>
- [38] *ECTA – Etylen-butylakrylát-kopolymer*. [Online]. [Cit. 25. 2. 2013]. Dostupné z: <<http://www.ecta-gmbh.de/czech/eba1.html>>
- [39] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie: 3. Přířady*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, s. 17.
- [40] *SKW Piesteritz – Acetylenové saze*. [Online]. [Cit. 7. 3. 2013]. Dostupné z: <http://www.skwp.de/%C4%8De%C5%A1tina/main-nav/v%C3%BDrobky/pr%C5%AFmyslov%C3%A1_chemie/acetylenov%C3%A9_saze_-_typy.htm>
- [41] *QRBIZ – Acetylene carbon black*. [Online]. [Cit. 7. 3. 2013]. Dostupné z: <<http://www.qrbiz.com/product/2197659/Acetylene-carbon-black.html>>

- [42] LIŠKOVÁ, Marcela. *Syntézy za neklasických podmínek - E-Learningový kurs* [online]. 2008 [cit. 2013-03-13]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Pavel Pazdera. str. 133 - 134. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/>
- [43] *Carbon dioxide pressure-temperature phase diagram*. [Online]. [Cit. 10. 3. 2013]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_pressure-temperature_phase_diagram.svg>
- [44] HUANG, Shirong, Guozhong WU a Shimou CHEN. Preparation of open cellular PMMA microspheres by supercritical carbon dioxide foaming. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2007, roč. 40, č. 2, s. 323-329. ISSN 08968446. DOI: 10.1016/j.supflu.2006.06.005. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844606001604>>
- [45] PETIT, Pierre a Annick LOISEAU. Carbon nanotubes: from science to applications. *Comptes Rendus Physique*. 2003, roč. 4, č. 9, s. 967-974. ISSN 16310705. DOI: 10.1016/j.crhy.2003.10.021. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631070503001610>>
- [46] Panorama 21. století: *Budoucnost lidstva se jmenuje grafen*, str. 53 - 59, č. 2, Duben 2012, Vydavatelství RF hobby, s. r. o.
- [47] Panorama 21. století: *Tam dole je spousta místa*, str. 10, č. 2, Duben 2010, Vydavatelství RF hobby, s. r. o.
- [48] ASTM D792 - 08. *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. June 15, 2008.

- [49] BARTOŇ, Stanislav, Ivo KŘIVÁNEK a Libor SEVERA. *Fyzika: laboratorní cvičení*. Vyd. 1. V Brně: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2005, str. 55. ISBN 80-7157-843-6.
- [50] ČSN EN ISO 868 (64 0624). *Plasty a ebonit: Stanovení tvrdosti vtačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Český normalizační institut, Říjen 2003.
- [51] ČSN 62 1480. *Pryž: Stanovení odrazové pružnosti pryže*. Praha: Český normalizační institut, Listopad 1992.
- [52] *Aldebaran Bulletin*. [Online]. [Cit. 10. 5. 2013]. Dostupné z:
<http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_32_mic.php>
- [53] *Vidět znamená vědět - elektronová mikroskopie*. [Online]. [Cit. 10. 5. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet>>
- [54] *Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů - skenovací elektronová mikroskopie*. [Online]. [Cit. 10. 5. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.rcptm.com/cs/o-projektu/infrastructure/current-instrumental-equipment/microscopy-technics/skenovac%C3%AD-elektronov%C3%BD-mikroskop/>>
- [55] *Elektronová mikroskopie - úvod*. [Online]. [Cit. 10. 5. 2013]. Dostupné z:
<<http://www.paru.cas.cz/lem/bak/>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APA	Rozšířené polymerní slitiny (Advanced polymer alloys)
PP	Polypropylen
PE	Polyetylen
PET	Polyetylen tereftalát
PBT	Polybutylen tereftalát
PES	Polyester
PA	Polyamid
PU	Polyuretan
PPS	Polyfenylen sulfid
LDPE	Nízkohustotní polyetylen (Low density polyethylene)
HDPE	Vysokohustotní polyetylen (High density polyethylene)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (Transmission electron microscopy)
EPP	Extrudovaný polypropylen
EBA	Polyetylen-butylakrylát kopolymer
EBA/CB	Polyetylen-butylakrylát kopolymer plněný acetylenovými uhlíkovými sazemí
Ag	Stříbro
Al	Hliník
Cu	Měď
Fe	Železo
EBA	Etylen butylakrylát kopolymer
CO ₂	Oxid uhličitý
scCO ₂	Superkritický oxid uhličitý
U	Elektrické napětí

I	Elektrický proud
R_p	Odpor elektrody
R_c	Přechodový odpor
R_{sp}	Rozptylový odpor
R_T	Celkový odpor mezi elektrodami
R_s	Skutečný odpor vzorku
ρ	Měrný elektrický odpor
γ	Měrná elektrická vodivost
a	Šířka měřeného vzorku
b	Výška měřeného vzorku
z	Vzdálenost napěťových elektrod

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. TEM snímek kompozitního PP s 10 hm.% Ag a 2.0 hm.% víceštěnými nanotrubicemi [28].</i>	14
<i>Obr. 2. Lehký 3D akrobatický model vyrobený z extrudovaného polypropylenu (EPP).</i>	16
<i>Obr. 3. Moderní vysokotlaký stroj na výrobu polymerní pěny The Cannon A-Basic [34].</i>	17
<i>Obr. 4. Otevřená buňka PU pěny o hustotě 28 kg.m^{-3} [8].</i>	20
<i>Obr. 5. Uzavřená buňka nízkohustotního pěnového polyetyleny (LDPE) o hustotě 24 kg.m^{-3} [8].</i>	20
<i>Obr. 6. Kompresní křivka namáhání [9].</i>	21
<i>Obr. 7. Obecná schématická závislost elektrické vodivosti na koncentraci plniva [6].</i>	24
<i>Obr. 8. SEM fotografie částice saze bez tepelného zpracování [33].</i>	25
<i>Obr. 9. SEM fotografie částice saze po intenzivním tepelném zpracování při teplotě 2700°C [6].</i>	25
<i>Obr. 10. Chladič vyrobený vstřikováním ze směsi obsahující hliníkové vločky [18].</i>	27
<i>Obr. 11. Řez kompozitem vyrobeným z HDPE prášku smíchaného se sazemí lisováním a spékáním [18].</i>	28
<i>Obr. 12. Srovnání kulovitých grafitových částic různých velikostí [20].</i>	29
<i>Obr. 13. Dvourozměrná statistická distribuce a) plniv ve formě prášku b) vláknových plniv s poměrem stran 200:1 [18].</i>	29
<i>Obr. 14. TEM fotografie ukazující typickou distribuci uhlíkových nanovláken v a) pevných a b) pěnových kompozitech [22].</i>	30
<i>Obr. 15. SEM fotografie řezu buněčnou stěnou PU kompozitu o hustotě $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ plněného uhlíkovými nanotrubičkami [21].</i>	31
<i>Obr. 16. SEM fotografie řezu PU kompozitem o hustotě 0.03 g.cm^{-3} plněným uhlíkovými nanotrubičkami. Některé defekty ve vzpěrách buněk jsou označeny šipkami [21].</i>	32
<i>Obr. 17. Schéma strukturálních změn PU kompozitní pěny plněné uhlíkovými nanotrubičkami s poklesem hustoty [21].</i>	33
<i>Obr. 18. Chemická struktura EBA.</i>	35
<i>Obr. 19. Fázový diagram CO_2 s vyznačením superkritické oblasti [43].</i>	37

<i>Obr. 20. Schéma zařízení pro lehčení kompozitu pomocí scCO₂: (1) láhev s CO₂; (2) chladič; (3) chladicí jednotka; (4) pumpa; (5) vyrovnávací nádrž; (6) tlaková nádoba; (7) zpětný tlakový ventil; (8) indikátor teploty; (9) manometr; (10) odvzdušňovací ventil; (11) vzorek; (12) topný plášť; (13) ventil [44].</i>	38
<i>Obr. 21. Tvrdoměr ZM Electronic.</i>	41
<i>Obr. 22. Přístroj pro měření odrazové pružnosti typu Schob.</i>	42
<i>Obr. 23. Měřicí elektroda [6].</i>	43
<i>Obr. 24. Konfigurace elektrod pro dvoubodovou metodu [6].</i>	44
<i>Obr. 25. Sestava elektrod čtyřbodové metody [6].</i>	44
<i>Obr. 26. Měření vzorku ve tvaru proužku [6].</i>	45
<i>Obr. 27. Tvrdost nelehčených a lehčených vzorků</i>	49
<i>Obr. 28. Odrazová pružnost nelehčených a lehčených vzorků</i>	49
<i>Obr. 29. Závislost elektrické vodivosti na koncentraci sazí pro nelehčené i lehčené vzorky EBA/CB</i>	50
<i>Obr. 30. SEM fotografie nelehčeného kompozitu EBA/CB s obsahem sazí 10 hm.% v 300-násobném zvětšení.</i>	51
<i>Obr. 31. SEM fotografie lehčeného kompozitu EBA/CB (vzorek 328) s obsahem sazí 28,34 hm.% v 500-násobném zvětšení.</i>	52

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Kritické hodnoty CO₂.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 2. Obsah sazí, naměřené hustoty a expanzní poměr vzorků</i>	<i>47</i>
<i>Tab. 3. Tvrdost, Odrazová pružnost a měrná elektrická vodivost nelehčených vzorků.....</i>	<i>48</i>
<i>Tab. 4. Tvrdost, Odrazová pružnost a měrná elektrická vodivost lehčených vzorků</i>	<i>48</i>