

Kompozity na bázi uhlíku a jejich vodivost

Tibor Tikl

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tibor Tikl**
Osobní číslo: **T12228**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Kompozity na bázi uhlíku a jejich vodivost**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce se zabývá kompozity s plnivem na bázi uhlíku, jejich popisem, přípravou a jejich vodivostí (elektrickou i tepelnou). Součástí je i nastínění výhod a nevýhod těchto plniv a jejich aplikačních možností v rámci zkoumané vodivosti. Jedná se o rešeršní práci. U studenta se předpokládá znalost anglického jazyka.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1) J. D. Buckley; **Carbon-Carbon Materials and Composites**; Noyes Publications; New Jersey 1993; ISBN 0-8155-1324-0

2) A. Pantano ; **Carbon Nanotube Based Composites - Processing, Properties, Modelling and Application**; Smithers Rapra Technology Ltd; United Kingdom 2012; ISBN 978-1-84735-585-0, ebook ISBN 978-84735-587-4

3) **Impaktované zdroje z odborných časopisů**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Barbora Šafaříková
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

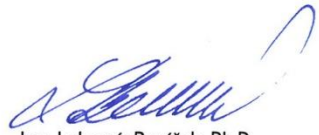
Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:TIKL TIBOR.....

Obor:CHTM.....

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 Zlíně11.5.2015.....



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 nevýdělečně 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 vzdělávacímu 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na elektrické a tepelné vlastnosti kompozitních materiálů s plnivou na bázi uhlíku. Úvodní kapitola popisuje historii kompozitu a přibližuje princip jeho funkčnosti. Následující kapitoly nás seznamují ze všeobecnějším rozdělením plniv podle jejich tvarů a rozměrů a popisují jejich vlastnosti. Konkrétní plniva na bázi uhlíku charakterizujeme v další části, kde nastíníme metody jejich výroby s přiblížením k jejich vodivostním vlastnostem a použití. Se samotnou vodivostí kompozitních materiálu jsme seznámeni při další kapitole popisující perkolační teorii elektrické vodivosti polymeru, jejich tepelné a izolační vlastnosti a nastíníme nové metody zvýšení jejich vodivosti. V závěrečné kapitole pak shrneme výhody, nevýhody a aplikační využití těchto plniv.

Klíčová slova: kompozit, plnivo, elektrická vodivost, tepelná vodivost, dielektrikum

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on electrical and thermal properties of the carbon-based composite materials. The opening chapter describes history of composites and explain functional principles. The following parts describe fillers dividing according to their shape, size and properties. Concrete fillers based on carbon characterize next section, with outlining of methods their production, conductivity properties and applications. Actual conductivity in composite is approach in next chapter describing percolation theory, electric, thermal and isolator properties, included new conductivity increasing methods. Final chapter will recapitulate advantages, disadvantages and application methods of this fillers.

Keywords: composite, filler, electric conductivity, thermal conductivity, dielectricum

Na tomto místě by sem chtěl vyjádřit své poděkování především mé vedoucí bakalářské práce Ing. Barboře Šafaříkové za veškerou pomoc, aktivní vedení, cenné rady a věnovaný čas. V neposlední řadě bych se chtěl poděkovat celé své rodině, přátelům a přítelkyni za jejich podporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 11.5.2015

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	10
1 HISTORIE	11
1.1 KOMPOZITY V MINULOSTI	11
1.2 KOMPOZITY SOUČASNOSTI	12
2 CO JE TO KOMPOZIT?	13
2.1 CHARAKTERISTIKA MATRICE.....	13
2.2 CHARAKTERISTIKA VÝZTUŽE	14
2.2.1 Částicové	14
2.2.1.1 Disperze částic	16
2.2.2 Vlákna	17
2.2.3 Skeletové	18
2.3 CHARAKTERISTIKA PLNIVA DLE JEHO ROZMĚRŮ	19
2.3.1 Makrokompozity	19
2.3.2 Mikrokompozity.....	19
2.3.3 Nanokompozity	20
3 PLNIVA NA BÁZI UHLÍKU	21
3.1 UHLÍK	21
3.1.1 Výskyt	21
3.2 GRAFIT	22
3.2.1 Vlastnosti a použití.....	22
3.2.2 Výroba.....	23
3.3 SAZE	23
3.3.1 Vlastnosti a použití.....	24
3.3.2 Výroba.....	24
3.4 FULLEREN	25
3.4.1 Vlastnosti a použití.....	25
3.4.2 Výroba.....	26
3.5 UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY	27
3.5.1 Vlastnosti a použití.....	27
3.5.2 Rozdělení (CNT).....	27
3.5.2.1 Vícevrstvé nanotrubičky (MWCNT- multi walled carbon nanotubes)	27
3.5.2.2 Jednovrstvé nanotrubičky (SWCNT- single walled carbon nanotubes)	28
3.5.2.3 Dvouvrstvé nanotrubičky (DWCNT- dual walled carbon nanotubes)	28
3.5.2.4 Speciální nanotrubičky	28
3.5.3 Výroba.....	29
3.5.4 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček.....	30
3.6 UHLÍKOVÉ VLÁKNA.....	30
3.6.1 Vlastnosti a použití.....	31
3.6.2 Výroba.....	31
3.6.2.1 Výroba vláken na bázi PAN	32
3.6.2.2 Výroba vláken na bázi smol.....	32
3.6.3 Typy vláken.....	33

3.7	FUNKČNÍ PLNIVA	33
4	VODIVOST.....	34
4.1	ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	34
4.1.1	Dopování	34
4.1.2	Teorie perkolace	35
4.2	DIELEKTRIKUM	36
4.3	TEPELNÁ VODIVOST	37
4.3.1	Vedení tepla (kondukce)	37
4.4	IZOLANT.....	38
4.5	SOUČASNÝ VÝZKUM V ÚPRAVĚ VODIVOSTI	39
4.5.1	Vliv uhlíkových plniv na vlastnosti polymerních kompozitů	39
4.5.2	Model elektrické perkolace smíšených uhlíkových plniv v polymerních směsích.....	40
4.5.3	Vztahy mezi mechanickou deformací a elektrickou vodivostí kompozitu.....	41
4.5.4	Vyhodnocení efektivní tepelné vodivosti polymerního kompozitu vyztužených vícevrstevnými uhlíkovými nanotrubicemi s využitím metody konečných prvků a kontinuum modelu	43
5	VÝHODY A NEVÝHODY TĚCHTO PLNIV	44
	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM TABULEK.....	55

ÚVOD

Kompozity ve všeobecném měřítku charakterizujeme jako to materiál tvořený kombinací různých prvků nebo částí. Při konkrétnějším popisu ho definujeme jako materiál skládající se ze dvou a více materiálů či složek, které se výrazně liší fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Tyto materiály či složky poté tvoří jednotnou heterogenní soustavu. Díky spojení těchto složek vznikne zcela nový materiál se specifickými vlastnostmi, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou samostatně. [1]

Tento jev nazýváme synergický efekt a vyjadřuje vzájemné působení materiálů, kdy účinnost současně působících složek je větší než jen souhrn účinků jednotlivých složek. [3]

Z počátku bylo hlavním důvodem pro mísení materiálu s různými plnivy, snížení jejich ceny, případně zmenšení hmotnosti. Později, když byly zjištěny jejich pozitivní vlastnosti, se toho začalo využívat pro výrobu nových kompozitních materiálů. Jako příklad může posloužit příměs sazí do polymeru. Dříve se saze používali jako barvivo, dnes jsou pro svou elektrickou vodivost používány do antistatických podlah v laboratořích, nebo v prostorech s citlivou elektronikou. Jejich další velmi důležité využití najdeme v pneumatikách, kde zvyšují jejich odolnost a houževnatost. Tyto vlastnosti sazí v pneumatikách se využívají od jejich objevení v roce 1891 (André a Edouard Gebrüder Michelin) a používají se až do dnes. [3,9]

1 HISTORIE

Existence kompozitu není zcela nová. Slovo "kompozitní" se stalo velmi populární v posledních čtyřech desetiletích v důsledku použití moderních kompozitních materiálů v různých aplikacích.

1.1 Kompozity v minulosti

Kompozity existovaly již 10.000 let před naším letopočtem, používané jako stavební materiál, kdy se užívalo kompozitů při výrobě cihel ze slámy a hlíny. Další kompozitní aplikace lze vidět například u Mongolů již v době 1200 před naším letopočtem. Mongolové vynalezli tzv "moderní" kompozitní luk. Luk využívá vlastnostmi odlišné materiály jako je dřevo, šlachy, kůže, bambus a paroh. Mongolové tyto materiály kombinovali tak, že výsledné luky byly tak silné, že by byly schopny vystřelit šíp až do vzdálenosti 1,5 kilometru. Jednou z nejdůležitějších a nejznámějších aplikací kompozitních materiálů ve stavebnictví je železobeton. Jedná se o kompozit z ocelových drátů a betonu, kdy beton můžeme vlastně také považovat za kompozit, protože se jedná o kompozit z kameniva a cementu. [4]

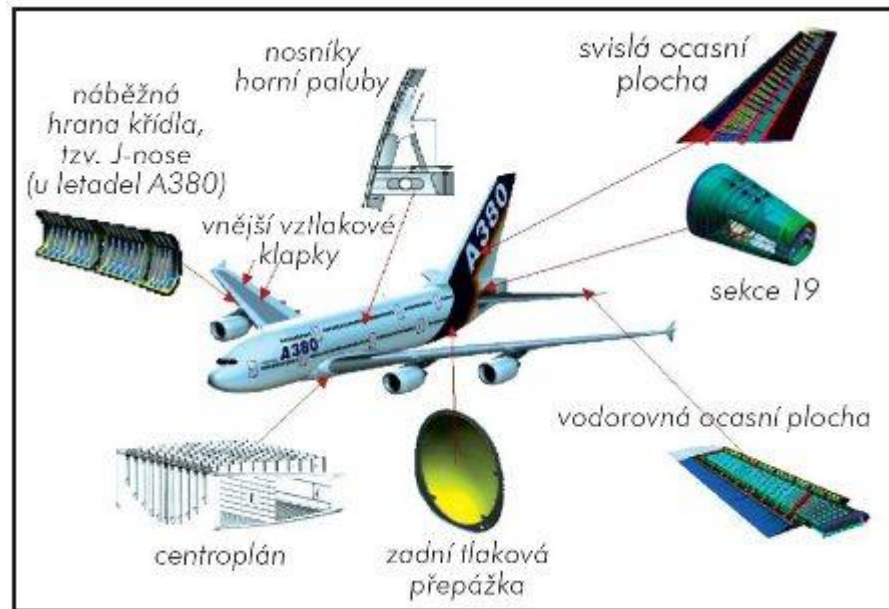
Polymerní kompozity vznikaly během druhé světové války v důsledku nedostatku kovových materiálů, a to zejména ve vojenských aplikacích. Například použití kompozitních laminátů pro letouny, kde jako matrice byla použita fenolová pryskyřice a jako výztuž skelná vlákna. Během této doby byly stíhačky nejmodernější nástroje války.

V letech 1950-1970 byly kompozity téměř zcela výhradně využívány ve strategických průmyslových oblastech - vojenské technice, kosmonautice a letectví.

Vývoj vláken na konci 1960 vedl k výrobě vláken z polyetylenu s ultra vysokou molekulovou hmotností UHMW-PE. Pokrok těchto vyspělých vláken, se projevil v různých odvětvích průmyslu, například ve výrobě leteckých dílů, sportovních potřeb, zdravotnických zařízení, a mnoho dalších aplikací. Nové, vylepšené pryskyřice a jejich vyšší teplotní odolnost a odolnost vůči agresivnímu prostředí dále vedly k expanzi kompozitů na trhu s materiály. [4]

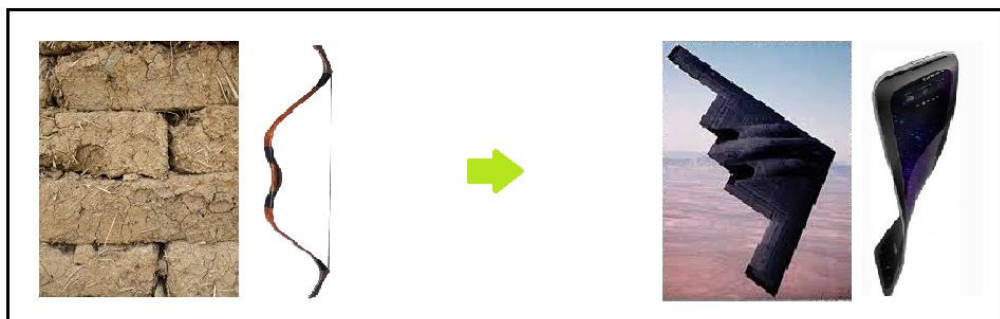
1.2 Kompozity současnosti

S novými procesy výroby a technologiemi nacházejí kompozitní materiály v současnosti využití ve velkém množství průmyslových odvětví a výrobních oblastech. Nejvíce se uplatňují v silniční, námořní a významně se podílejí také na letecké dopravě.



Obr. (1) Využití kompozitních materiálů v případě Airbus A380 [4]

Kompozitní výzkum přitahuje granty od vlád, výrobců a vysokých škol. Cílem těchto investic je snaha najít jak nové výztuže, tak matrice za účelem vytvoření nových a lepších aplikací. [4,5]



Obr. (2) Časová os kompozitních materiálů [7]

2 CO JE TO KOMPOZIT?

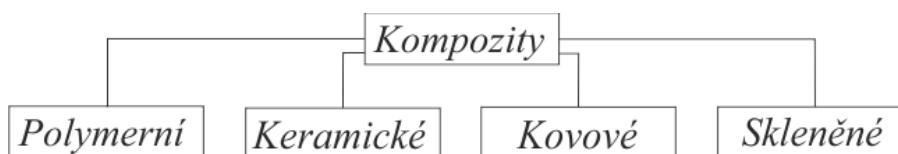
Poddajnější složka, která zastává funkci pojiva, se nazývá se matrice. Tvrďší, tužší a pevnější nespojitá složka (fáze) se označuje jako výztuž. Minimální podíl výztuže na kompozitních materiálech by měl být 5 %, i když podle posledních zjištění může být tento poměr konkrétně u nanokompozitů i nižší, a přesto dosahují velmi dobrých mechanických vlastností. Dále se v kompozitu můžou nacházet různá aditiva k ovlivnění nebo získání určité vlastnosti. Nejčastěji jsou to pigmenty, stabilizátory, separační činidla a plniva. [2,9]

2.1 Charakteristika matrice

Hlavním úkolem matrice je spojovat výztuž a zajistit její správné rozmístění tak, aby byly zajištěny dobré mechanické vlastnosti. Mimoto splňují také funkci ochrany výztuže proti vlivu vnějšího prostředí, nebo mechanickému porušení.

Druh matrice určuje vlastnosti kompozitu, jako je odolnost proti korozi, elektroizolační vlastnosti, odolnost proti teplotě a ohni. [6]

Podle použité matrice rozdělujeme kompozity na polymerní, keramické, kovové a skleněné.



Obr. (3) Rozdělení kompozitu podle matrice [7]

Mezi nejvíce používané se řadí polymerní matrice, které se dále dělí na matrice na bázi termoplastů, reaktoplastů a v menší míře na matrice z elastomeru. Z tohoto rozdělení připadá asi 90 % na matrice na bázi reaktoplastů. [6,8]

- Matrice na bázi reaktoplastů - asi jako nepoužívanější polymery na výrobu matric jsou nenasycené polyestery (UP), vinyllestery (VE) a v neposlední řadě epoxidové matrice (EP). Vyznačují se vysokou tepelnou tvarovou stálostí a z hlediska jejich výborným mechanickým vlastnostem se používají především v konstrukčním od-

větví například na výrobu dílu v automobilovém, leteckém, vojenském nebo kosmonautickém odvětví. [2]

- Matrice na bázi termoplastů - její funkční oblast pro speciální použití je omezena nižší teplotou, při které ztrácí kompaktnost a však dá se svářet a dodatečně tvarovat. Asi 73 % z celkového objemu výroby představuje jen 5 druhů termoplastů a to polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polyester (PS) a polyethylentereftalát (PET). [2,10]

2.2 Charakteristika výztuže

Její hlavní úkol v kompozitním materiálu je především zajistit jeho mechanické vlastnosti, jako je tuhost a pevnost. Další, ne však méně důležité vlastnosti, které výztuž může poskytovat a ovlivňovat, je izolační, elektrický, teplotní a elektromagnetický charakter kompozitu. [9]

Výztuže v kompozitních materiálech rozdělujeme podle typu na částicové, vláknové a skeletové.

2.2.1 Částicové

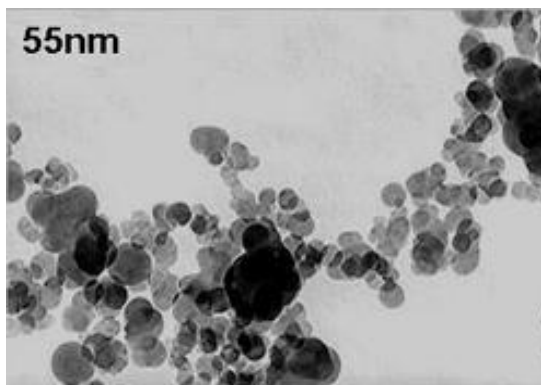
Výztuž se vyskytuje ve formě částic, které jsou velké řádově několik mikrometrů. Částice se obvykle přidávají pro zvýšení modulu pružnosti a snížení tažnosti materiálu matrice. Jejich využití najdeme například v automobilovém průmyslu v podobě sazí, jako výztuž materiálu pro pneumatiky. Nebo při využití jejich vodivostních vlastností k docílení požadované vodivosti.

Jestliže jsou částice o rozměru od 1 do 100 nm, mluvíme o nanoplňvech, po kterých zájem neustále roste. Hlavní rozdíl oproti mikro je v nanometrických fázových rozhraních, při kterých se částice začne chovat jako by byla tvořena jen povrchem a materiál tak dosahuje lepších vlastností. Příkladem tohoto materiálu je jílový minerál, který díky své ceně, ekologické nezávadnosti a výborných vlastností nachází velké aplikační využití. [10,15]

Dále je dělíme podle tvaru:

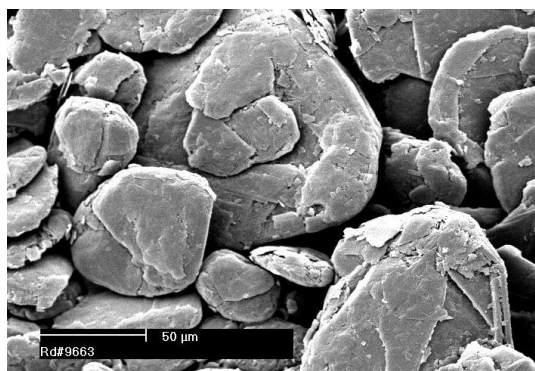
- Kuličky - mezi výztuž kulového tvaru patří například duté kuličky vyrobené z oxidu křemičitého. Využívají se v první řadě ke snížení hustoty licí hmoty a ve vyšších

dávkách jsou rovněž používány k výrobě tixotropní (tekoucí pouze v aplikačním stavu) pryskyřice. V malých dávkách se duté skleněné kuličky používají ke zlepšení tekutosti pryskyřice (efekt kuličkového ložiska). [10,13]



Obr. (4) Znáznornění částicové výztuže [10]

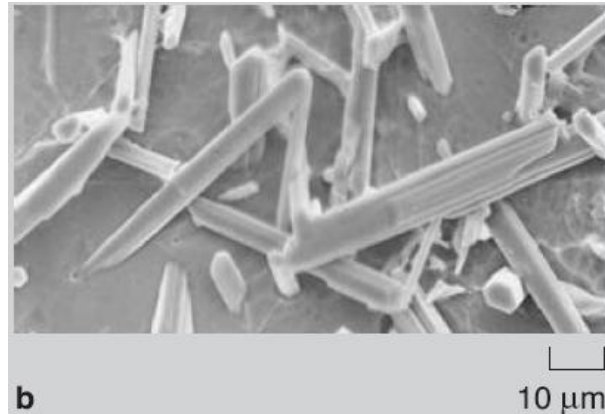
- Vločky - jsou to malé, ploché, tenkostěnné materiály. Jako levná a efektivní výztuž částicových polymerních kompozitů se užívají například slídové vločky. Vyznačují se vlastnostmi jako je chemická netečnost, vynikající elektrické a tepelně izolační vlastnosti a vysoká tepelná stabilita. Mají velké odrazecí plochy pro snížení propustnosti kapalin a plynů. Protáhlé částice snižují smrštění. [11]



Obr. (5) Znáznornění vločkové výztuže [10]

- Whiskery - jedná se o téměř perfektní monokrystalická vlákna, která jsou krátká, diskontinuální a polygonální v průřezu. Whisker je vlákno z materiálu, který je jako jediný strukturován bez defektu krystalu. Jsou známé pro jejich velmi vysokou

pevnost v tahu (v řádu 10 až 20 GPa). Používají se jen pro speciální kompozity, vzhledem k tomu, že jejich výroba je dost náročná a nákladná. [11,13]



Obr. (6) Znárodnění whisker výztuže [14]

Podle uspořádaní částic je rozdělujeme na:

- Orientované - částice jsou v matrici uloženy v jednom směru,
- Nahodile orientované - částice jsou uspořádané nahodile do všech směrů. [11]

orientované částice



neorientované částice



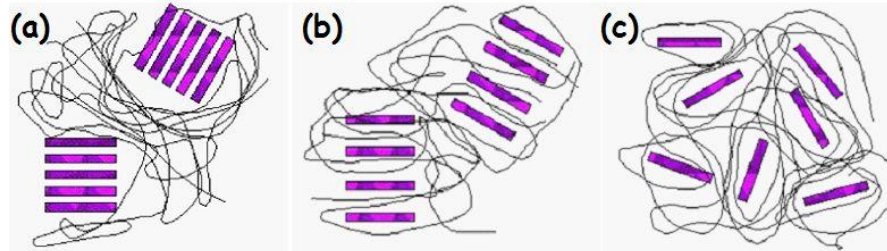
Obr. (7) Znárodnění orientace vláknové výztuže [14]

2.2.1.1 Disperze částic

Disperze částic v polymeru je klíčová pro přípravu kvalitního kompozitu a tedy k vytvoření struktury bez defektů. Za defekty jsou považovány místa oslabující strukturu, jako například agregace částic v matrici, nebo prázdné pórovité oblasti obsahující vzduch. Dalším důležitým faktorem některých plniv, jako jsou například vrstvené silikáty, je stupeň dispergace, podle kterého rozdělujeme kompozity:

- Fázově separované mikrokompozity - kde struktura destičky zůstává zachována v matrici

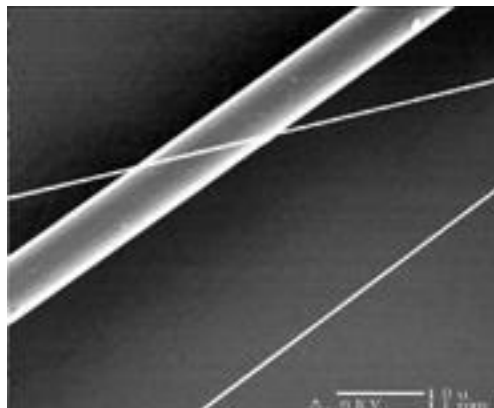
- Interkalovaný nanokompozit - v případě kterého se molekuly polymeru dostávají mezi jednotlivé vrstvy destiček, ale pořád zůstávají v celku
- Exfoliovaný nanokompozit - kde jsou jednotlivé vrstvy zcela odděleny a nahodile orientovány v polymerní matici. [15]



Obr. (8) Typy dispergace: a) fázově separované mikrokompozity, b) interkalovaný nanokompozit, c) exfoliovaný nanokompozit [15]

2.2.2 Vlákna

Vyznačují se výbornými mechanickými vlastnostmi a také rozsáhlými možnostmi modifikace struktury, což umožňuje dosáhnout unikátní výslednou pevnost kompozitních materiálů. [16]



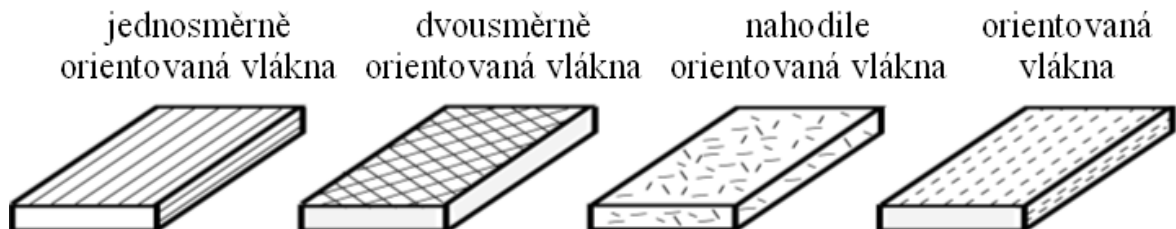
Obr. (9) Znárodnění vláknové výztuže [16]

Pro rozdílné aplikace a mechanické vlastnosti s nimi spojené, vláknové výztuže dále rozdělujeme dle délky:

- Kontinuální vlákna - o kontinuálních vláknech hovoříme, pokud jsou velmi dlouhé, neporušené. Zátěž na kompozit je přenášena na celou délku vláken v matrici.
- Dlouhá vlákna - větší délka vláknité výztuže zvyšuje ve výrobcích jejich tuhost - modul pružnosti, zejména při zvýšených teplotách a zvyšuje rázovou houževnatost při nízkých teplotách. [15]
- Krátká / sekaná vlákna - vlákna jsou nasekaná na malé kousky. Na rozdíl od kompozitů se spojitou vláknovou výztuží je u krátkovláknových kompozitů zatížení působící na kompozit rozděleno mezi vlákna a matrici a z části je také přenášeno na rozhraní vlákno-matrice. (U dlouhovláknových kompozitů se většina zatížení přenáší z matrice jen na vlákna). [15,17]

Dalším důležitým rozdělením vláknových kompozitů, stejně jako u částicové výztuže, je podle uspořádání vláken v matrici:

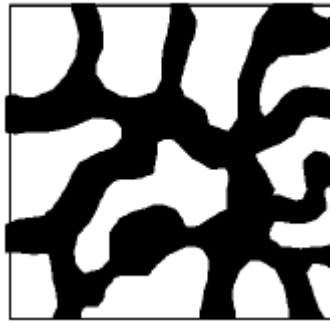
- Orientované - vlákna jsou v matrici uloženy v jednom směru.
- Nahodile orientované - vlákna jsou uspořádána nahodile do všech směrů. [17]



Obr. (10) Znárodnění orientace vláknové výztuže [14]

2.2.3 Skeletové

Kompozitní materiál je tvořený pórovitou matricí s prostým souvislým nosným skeletem. [18]



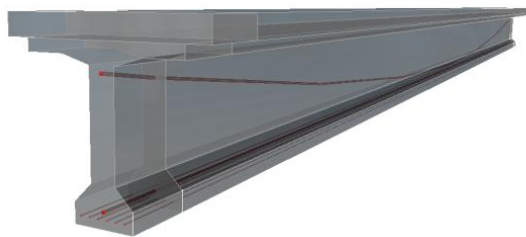
Obr. (11) Skeletová výztuž [18]

2.3 Charakteristika plniva dle jeho rozměrů

Kompozitní materiál může obsahovat vyztužující plniva různých rozměrů. Podle toho je dále rozdělujeme na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity.

2.3.1 Makrokompozity

Mohou obsahovat výztuž o velikosti příčného rozměru až desítky mm a jsou používány především ve stavebnictví (železobeton, tj. beton zpevněný ocelovými lany nebo pruhy, polymerbetony obsahující drcené kamenivo a pryskyřici). Za makrokompozity lze považovat i plátované kovy, vícevrstvé materiály a konstrukce (např. chodníky a vozovky). [20]



Obr. (12) Železobetonový pilíř [21]

2.3.2 Mikrokompozity

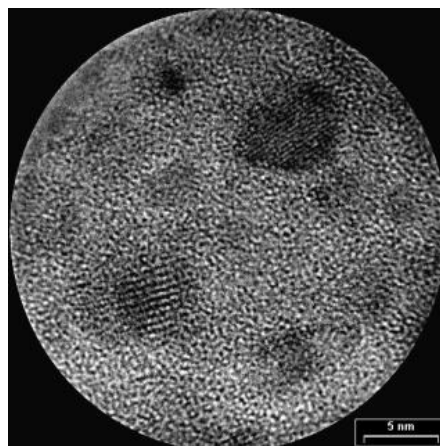
V průmyslu mají největší význam. Jsou to materiály, u kterých nejmenší rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou od 10^{-6} m. Oproti kovům a jejich slitinám mají mikrokompozitní materiály menší hustotu a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti k hustotě, tj. dosahují velké měrné pevnosti a měrného modulu. [22]



Obr. (13) Tkanina z krátkých vláken [23]

2.3.3 Nanokompozity

Jsou kompozitní materiály s charakterizovaným rozměry výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) od 1 do 100 nm. „Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky (tj. látky s magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi) rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí od složení, velikosti částic, jejich uspořádání a morfologie. Jejich použití je velmi široké, například ukládání informací, magnetické chlazení, ferrofluidy, zobrazovací metody v medicíně, různé senzory, elektromechanické a magnetomechanické měniče a mnohé další.“ [24,25]



Obr. (14) Nanokompozit ZnFe_2O_4 v matici SiO_2 . Pruhy na dvou částicích zobrazují mříž krystalu. [25]

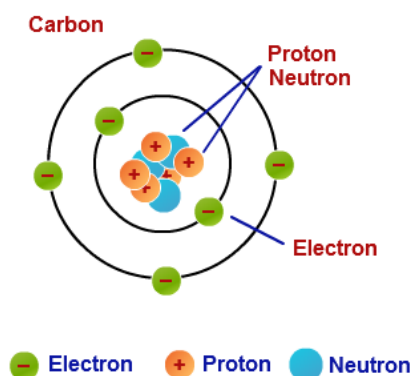
3 PLNIVA NA BÁZI UHLÍKU

Jejich uplatnění se nachází téměř ve všech oblastech lidské činnosti již od 16. století, kdy byl grafit poprvé použit jako tuha do tužky. Jeho neustálý vývoj přispěl k objevu nových forem uhlíku s unikátními mechanickými i elektrickými vlastnostmi, kterých se začalo využívat jako plniv v kompozitních materiálech a díky novým modifikacím je jeho použití pořád větší. [26]

3.1 Uhlík

Uhlík (lat. Carboneum), označovaný písmenem C. Je 6. prvek periodické soustavy prvků, což znamená, že má 6 protonů.

značka	C
protonové číslo	6
relativní atomová hmotnost	12,0107
Paulingova elektronegativita	2,55
elektronová konfigurace	[He] 2s ² 2p ² >> rozepsat
teplota tání	3800 K, 3527°C
teplota varu	4300 K, 4027°C
skupina	14 (IV.A)
perioda	2
skupenství (při 20°C)	pevné
oxidační čísla ve sloučeninách	-4, +2, +4



Tab. (1) Vlastnosti elementárního prvku uhlíku [27]

Obr. (15) Znárodnění atomu uhlíku [28]

3.1.1 Výskyt

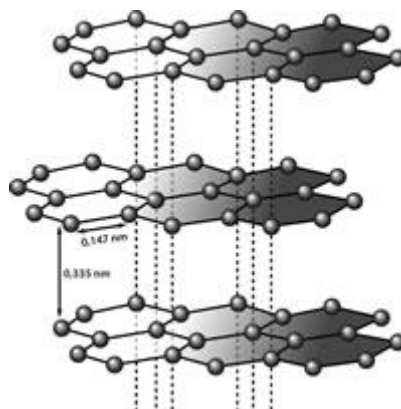
Je základním prvkem biosféry a nepostradatelnou součástí všech organických sloučenin a tím i všech živých organismů na planetě. V přírodě se uhlík vyskytuje většinou ve formě sloučenin, v karbonátových horninách, ve vzduchu jako oxid uhličitý, ve fosilních palivech, uhlí a zemním plynu. Jeho sloučeniny tvoří základ světové energetiky. V přírodě se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích: diamant, grafit.

O uhlíku mluvíme jako o multifunkčních plnivech do kompozitních materiálů, protože se vyznačují množstvím různých podružných funkcí, kterými ovlivňují jejich výsledné vlastnosti. Při částicových plnivech je to například úprava elektrických a magnetických

vlastností, nebo zlepšení zpracovatelských a povrchových modifikací. Vlákenné plniva se zase vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi. [29]

3.2 Grafit

Nachází se běžně v přírodě, kde vzniká při přeměně usazených hornin ze zbytku organických látek do tvaru vloček. Krystaly grafitu jsou tvořeny z vrstev atomů s hexagonálním uspořádáním. Mezi vrstvami jsou slabé přitažlivé Van der Waalsovy síly, proto je grafit měkký a vrstvy se po sobě lehce posouvají, čehož se využívá jako mazací schopnosti grafitu, nebo při výrobě tužek. [30]



Obr. (16) Rovinná struktura grafitu [33]

3.2.1 Vlastnosti a použití

Krom jiného má grafit díky svým vlastnostem mnohem větší využití jako například elektrody do pecí, tavicí nádoby, plniva, el. kontakty, maziva. Použitím jako plniva v kompozitních materiálech se nijak zvlášť neprojeví na mechanických vlastnostech, avšak výrazně zvyšuje jeho elektrickou vodivost. Příčinou je vrstevnatá struktura tvořena šestiuhelníky se společnými hranami, kde vrstva představuje jednu molekulu. Každý uhlík je spojen s okolními třemi sigma-vazbami s hybridizací sp^2 a čtvrtá vazba typu π je delokalizovaná po celé vrstvě molekuly. Právě tyto delokalizované π -vazby jsou důvodem elektrické vodivosti. Kolmo na tyto grafitické roviny grafit se chová jako izolátor. Obdobně se projevuje tepelná vodivost, kdy ve směru rovin se považuje za dobrý vodič, ale ve směru kolmém na roviny působí jako izolant. [30,31]

3.2.2 Výroba

Mimo přírodního grafitu, který těžíme v grafitových dolech, ho získáváme i v čistější formě a to synteticky, metodou nazývanou pyrolýza.

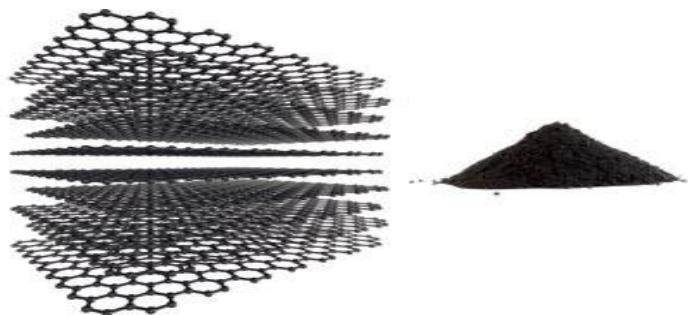
Pyrolýza je proces, kdy při vysokých teplotách pomocí termického rozkladu organických sloučenin, jako jsou ropa, uhlí a uhlovodíky, vznikají částičky grafitu. Buď se jedná o vysokoteplotní proces, kde teplota 2000 °C vede ke vzniku kompaktních rozptýlených agregátů grafitu. Nebo nízkoteplotním procesem, kdy při postupném zvyšování teplot dochází k měknutí a následnému zkapalnění, kterému se nazývá koksování. Může nastat situace, kdy při nízkoteplotním procesu materiál měkne, ale nezkapalňuje se – tehdy mluvíme o karbonizaci. [31,32]

Grafitace je proces, při kterém v důsledku vysokých teplot dochází k eliminaci defektu na rovinách vzniklých při pyrolýze. Během pyrolýzy vznikají z atomů uspořádaných do hexagonální struktury lamely, tvořící agregáty, které následně vytvářejí krystaly o velikosti několika setin mikrometrů. Tato struktura obsahuje větší mezilamelární vzdálenosti a nedokonalé uspořádání vrstev, které se označuje jako turbostratické. Vystavením těchto struktur teplotám až 3000 °C dochází k poklesu mezilamelárních vzdáleností a k pravidelnějšímu uspořádání rovin ve struktuře. [31,33]

Synteticky vyrobené grafity se vyznačují vysokou čistotou, vodivostí a chemickou odolností, lepší adhezí k polymeru a nižším koeficientem tření.

3.3 Saze

Jsou pokládány za nejpoužívanější plnivo. V roce 1912 bylo poprvé zjištěno, že saze mají posilující účinek pro kaučuky a postupně se stali nepostradatelnou surovinou gumárenského průmyslu. Vznikají neúplným spalováním těžkých produktů petrochemie nebo uhelného dehtu. Je to forma amorfního uhlíku, který má velký povrch vzhledem na svůj objem. [34,35]



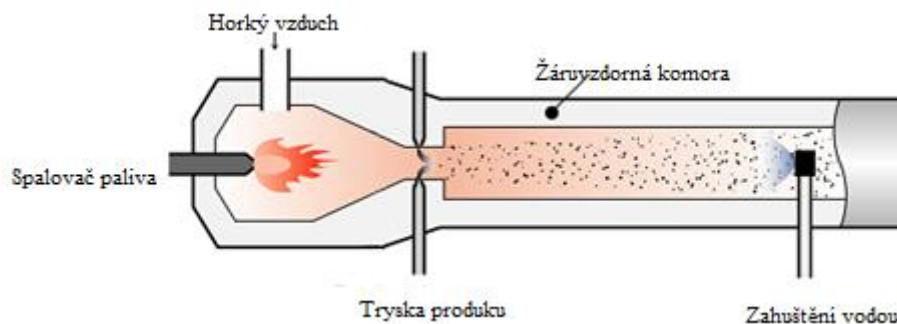
Obr. (17) Struktura sazí [35]

3.3.1 Vlastnosti a použití

Největší využití našli jako zpevňující plnivo zejména v pneumatikách, díky velké odolnosti vůči oděru, opotřebení, hmotnosti a mechanické pevnosti v tahu. Dále se používají například jako plniva do různých pryžových součástek, nebo jako pigment. Saze jsou nejlehčí ze všech plniv ($1,8 \cdot 10^3 - 2,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), přičemž jejich částice mají velmi malé rozměry. Z chemického hlediska se jedná téměř o čistý uhlík (90-99 %), z ostatních prvků je významný jen obsah vodíku (0,3-0,6 %) a kyslíku (0,1-3,5 %). Množství vodíku a kyslíku určuje pH sazí, které ovlivňuje stupeň a rychlost vulkanizace. Na povrchu obsahují různé funkční skupiny, které mají významnou roli při reakcích sazí s kaučukem v pneumatikách. Jsou to například skupiny obsahující kyslík, které mají velký vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je přijímání vlhkosti, elektrická a chemická reaktivita. Primární částice sazí představují složitou a nepravidelnou strukturu grafitových rovin a jsou velikostí řádu nanometrů (30-50 nm), ale jejich schopnost rychle aglomerovat vede k formování částic větších. Proces aglomerace je ve své podstatě koloidně chemický jev, který je výrazně ovlivněn přítomností iontů, které jsou do sazí dodávány při výrobě. [35,36]

3.3.2 Výroba

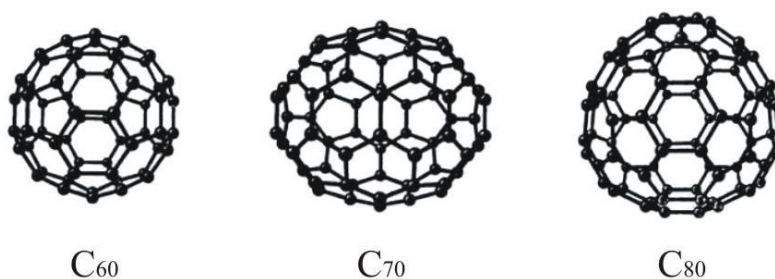
Průmyslově se vyrábí ve válcových reaktorech, kde v důsledku tepelného rozkladu organických látek (těžkého topného oleje) a předehřátého vzduchu, vzniká jemná hmota - fluffý-, která se dále zahušťuje, obvykle mokrou cestou přidáním vody v poměru 1:1 a intenzivním mícháním v žáruvzdorné komoře se dosáhne vzniku granulí s minimálním obsahem nežádoucího prachového podílu. Vlivem vysoké teploty se rozkládají až na uhlíkové radikály, které se zpětně shlukují na sazové částice. V průběhu výroby se primární částice, kterých velikost je 8-300 nm, shlukují do agregátů. Ty jsou podobně jako u grafitu drženy slabými Van der Waalsovými silami. [36,37]



Obr. (18) Válcový reaktor pro výrobu sazí [37]

3.4 Fulleren

První fulleren byl objeven v roce 1985 ve výzkumném centru Rice University v USA a pojmenovaný byl po architektovi Robertovi Buckminsterovi Fullerovi, který byl známí konstrukcemi podobnými tvaru prvního fullerenu. CAS (Central Abstract Service) definuje fullereny jako sudo-početné struktury atomů uhlíku, které jsou v prostoru uspořádané do tvaru koule, nebo její deformace. Současně se uvádí, že atomy mají koordinační číslo 3. Vytvořené struktury mají minimálně 12 pentagonálních a 10 hexagonálních ploch. Takto můžeme získat struktury s obsahem od 20 až po 1620 (a víc) atomů uhlíku. [38,39]

Obr. (19) Struktura fullerenů C_{60} , C_{70} , C_{80} [39]

3.4.1 Vlastnosti a použití

Nejzajímavější vlastností fullerenu je jejich vysoká tvrdost. Nejznámější typ, vytvrzený fulleren C_{60} , svou tvrdostí překonává i diamant a je tak nejtvrdším známým materiálem na světě. Jeho hustota v porovnání s diamantem je jenom o 0,3 % větší. Fullereny do-

pované alkalickými kovy mají výborné elektrické vlastnosti a mohou být použity jako supravodiče. Díky své jedinečné struktuře a pozoruhodným vlastnostem jsou fullereny stále v popředí zájmu materiálových inženýrů, fyziků, chemiků a biologů. Velké využití nacházejí v mikro- a nano-elektronice jako supravodiče, baterie, tranzistory, vodivé spoje. Fullereny a jejich deriváty nemají žádné toxické účinky na lidský organizmus, jsou silné antioxidanty, které lehce reagují s volnými radikály, jež poškozují organizmus (100× účinnější antioxidant než vitamín E). Nesmírné využití je i v materiálovém inženýrství, kde se využívá hlavně jejich vysoká pevnost a tvrdost při přípravě kompozitních materiálů. [39,40,41]

3.4.2 Výroba

I když jsou fullereny připravovány zásadně syntetickou cestou, byly dokázány i ve volné přírodě, v místě zásahu blesku, nebo meteoritu. Uměle se vyrábějí 4 metodami:

- Metoda vypařování grafitu - za vysokých teplot v elektrickém oblouku v atmosféře inertního plynu, použitím vysokoenergetického laserového louče. Tento způsob je nejpoužívanější. [41]
- Oblouková metoda - praktický a jednoduchý způsob, při kterém jsou dvě grafitové tyčinky zapojené do elektrického obvodu jako elektrody, přiblížené k sobě natolik, aby mezi nimi začal protékat proud. V okamžiku kdy je mezi nimi vytvořený vodivý můstek, začnou se elektrony od sebe vzdalovat až na úroveň několik milimetrů a vytvoří se elektrický oblouk (plazma). Elektroda, která je zapojená jako anoda se začne odpařovat, vzniklé uhlíkové páry následně začínají kondenzovat na katodě a mění se na grafitové saze, v kterých se nachází podíl fullerenu. Celý proces probíhá v inertní atmosféře v přítomnosti Héliu při tlaku 0,013 až 0,026 MPa. Fullereny se nakonec ze sazí extrahují pomocí vhodného organického roztoku. Výsledkem této metody je fulleren C₆₀ s čistotou víc jak 99 %. [39,42,43]
- Metoda nedokonalého spalování grafitu v benzenovém plamenu - nedosahuje se však čistoty fullerenu jako při obloukové metodě.
- Pyrolýzou - málo používaná metoda, při které vzniká fulleren termickým sloučením aromatických sloučenin, bez přítomnosti plamene. [44]

3.5 Uhlíkové nanotrubičky

Poprvé byly zpozorovány v roce 1991 Sumio Iijimou, při přípravě fullerenu obloukovým výbojem. Jejich objev způsobil ve vědeckém světě stejné nadšení, jako předtím objev fullerenu a je pořád v popředí zkoumání různých vědeckých prací. [45]

3.5.1 Vlastnosti a použití

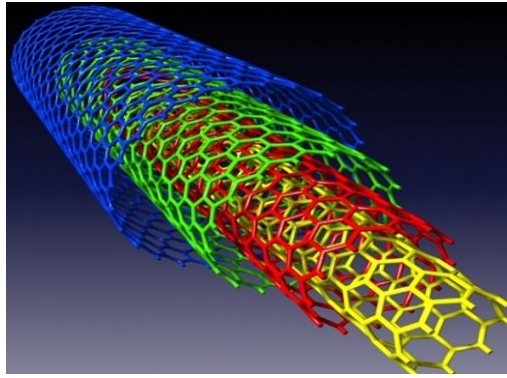
Stavebními částicemi nanomateriálů jsou nanočástice s definovanými vlastnostmi: rozměr, tvar, atomová struktura, krystalová mřížka, mezifázové rozhraní, resp. nehomogenní a chemické složení. Rozměry jsou limitované v oblasti od molekul k pevným částicím menším jako 100 nm. Tyto stavební jednotky jsou uspořádané v makroskopických multiklastrových strukturách s rozdílným topologickým pořádkem. Prvé aplikace nanomateriálů se objevily v systémech, jako jsou kompozity, ve kterých mohou být použity jako prášek bez zhutnění.

Nanokompozity jsou hybridní materiály, které mohou být v různých kombinacích. Nové strukturní aplikace mohou mít rozměr 1-D (jednodimenziální): hliníko-křemíkaté nanodestičky, 2-D (dvoudimenziální): povlaky, filmy, uhlíkové trubice a nanovlákna, nebo 3-D (trojdimenziální): používané pro výrobu objemových částic. Kompozitní materiály vyztužené mikro, nebo nanovlákny vedou ke zvýšení pevnosti a lomové houževnatosti, odolnosti proti opotřebení a únavě, vysoké tepelné odolnosti a má dobré antikorozi vlastnosti. Vývoj kompozitních materiálů zpevněných nanotrubičkami (CNT) stoupá díky výborným vlastnostem plniva velmi rychle. [45,46]

3.5.2 Rozdělení (CNT)

3.5.2.1 Vícevrstvé nanotrubičky (MWCNT- multi walled carbon nanotubes)

Byly prvními objevenými zkoumanými nanotrubičkami. Jsou složeny ze dvou, nebo více grafitových vrstev vzdálených od sebe 0,34 nm, stejně jako u grafitu. Tyto vrstvy jsou stočeny do válce, přičemž vnitřní část tvoří volný prostor. Průměr MWNT se pohybuje mezi 2-2,5 nm, vnitřní otvor má průměr 1-8 nm a délka se pohybuje v desítkách nanometrů. U MWCNT jsou konce ukončeny jistým počtem pěti-uhelníků, které mají za následek zakřivení plochy - vznik fullerenovité „čepičky“. [47]



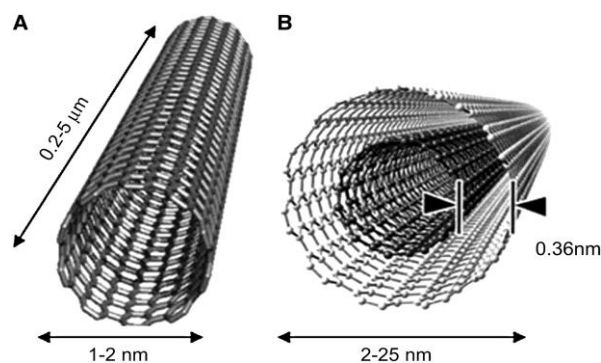
Obr. (20) Vícevrstvé nanotrubičky [47]

3.5.2.2 Jednovrstvé nanotrubičky (SWCNT- single walled carbon nanotubes)

Jedná se jen o jednu vrstvu grafitu stočenou do válce, s průměrem 1-2 nm a možnou délkou až několik μm . Jejich konce můžou a nemusí být otevřeny. Typ SWCNT vykazuje vyšší mechanické vlastnosti než MWCNT, Yongův modul pružnosti 0,3 až 1 TPa a pevnost 10 až 60 GPa. [47,48]

3.5.2.3 Dvouvrstvé nanotrubičky (DWCNT- dual walled carbon nanotubes)

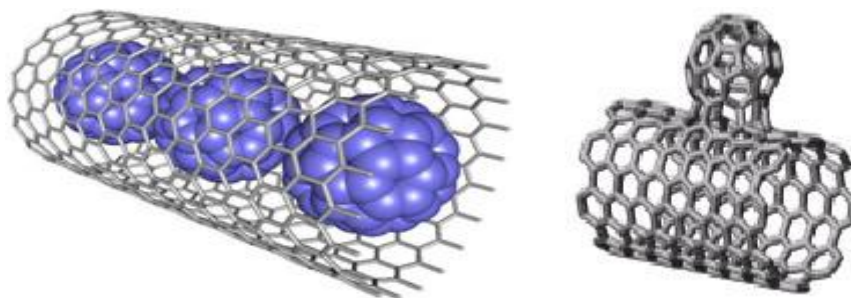
Obsahují dvě vrstvy grafitových rovin stočených do válce.



Obr. (21) Jedno a dvouvrstvé nanotrubičky [48]

3.5.2.4 Speciální nanotrubičky

Jsou dalším specifickým typem nanotrubiček, tvořené rovněž do válce stočenou vrstvou grafitu, avšak s různými tvary a kombinací více nanotubic, nebo uvnitř plněné neuhlíkovými atomy, nebo ionty. [50]



Obr. (22) Speciální typy nanotrubic [49]

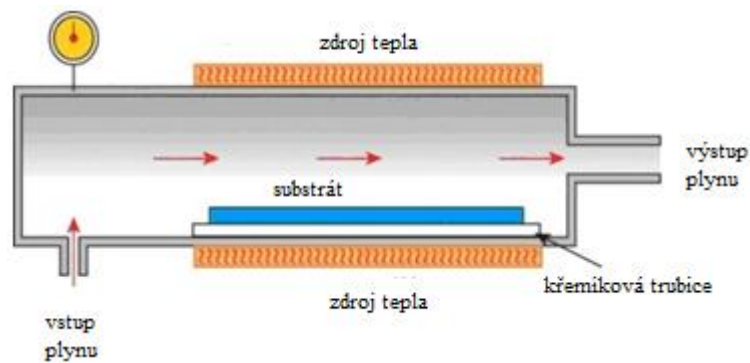
3.5.3 Výroba

Obloukový výboj (Arc Discharge) – metoda, při které byly poprvé vyrobeny z uhlíkových sazí během obloukového výboje s použitím proudu 100 A, určeným pro přípravu fullerenu. Vzhledem k jednoduchosti je to nejpoužívanější metoda pro výrobu jak jednovrstvových, tak dvouvrstvových nanotrubiček. Reaktor pro syntézu uhlíkových nanotrubiček se skládá z komory, ve které se nacházejí dvě elektrody- anoda a katoda, vzdálené mezi sebou několik mm. Anoda se v důsledku oblouku vypařuje a během procesu musí být posouvána k pevně uchycené katodě. Zdroj napájení je jednosměrný proud s napětím v rozsahu od 0 do 48 V a proudem od 50 do 120 A. Reaktor je naplněn inertním plynem (He,Ar) pod tlakem 50 až 700 mbar. Kvalita a kvantita nanotrubiček záleží od uspořádání systému v reaktoru: velikosti proudu, tlaku a teploty.

Laserovým ozařováním (Laser Ablation) - metoda ozařování kapalin, nebo pevných látek loučemi laseru, kdy se materiál zahřívá absorbovaným teplem, následně se začíná odpařovat a nakonec sublimovat. Při vyšších výkonech laseru materiál přechází do plazmového skupenství. Nevýhodou této metody, jako i metody obloukové, je množství produkovaných materiálů, které zdaleka nedosahují množství potřebného pro průmyslovou výrobu.

Chemické nanášení par (CVD- Chemical Vapor Deposition) - jako substrát se při této metodě používají uhlovodany a katalyzátory na bázi kovových iontů. Touto metodou se dá připravit o mnoho větší množství nanotrubiček než v porovnání s předcházejícími metodami. Slabou stránkou je nečistota a nepravidelnost hexagonální

mřížky. Jednou z příčin je nízká teplota nanášení par. (CVD- cca1000 °C a AD, LA cca 2000 °C). [45,51]



Obr. (23) Chemické nanášení par [51]

3.5.4 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubiček

Mimo extrémně vysokých pevnostních charakteristik se uhlíkové nanotrubičky vyznačují extrémní odolností vůči smáčení. Špatná smáčitelnost nanotrubic polymerní matricí proto představuje největší technologický problém při přípravě nanokompozitů. Modifikace (funkcionalizace) je v porovnání s modifikací uhlíkových vláken podstatně komplikovanější a technologicky náročnější. Modifikace uhlíkových nanotrubiček se uskutečňuje v disperzním prostředí, sloučením obsahujících funkčních skupin. Během procesu se modifikátor absorbuje na povrch uhlíkových nanotrubiček, v optimálním případě dojde k chemickému navázání modifikátoru na povrch CNT prostřednictvím slabších Van der Waalsových vazeb. Protože nanotrubice jsou zakončeny podstatně reaktivnějšími fullerenovými molekulami, navázání funkčních skupin dochází přednostně na koncích uhlíkových nanotrubic. [45,46]

3.6 Uhlíkové vlákna

První uhlíkové vlákno vyrobil v roce 1880 T. A. Edison do žárovky z bambusové dřeviny. Dnes se vyrábí více metodami a ročně se jejich vyprodukuje víc jak 45 tisíc tun.



Obr. (24) Spletené uhlíkové vlákna [52]

3.6.1 Vlastnosti a použití

Průměrná hustota vláken je 1750 g/cm^3 a jejich průměr 5-10 μm . V porovnání s textilními vlákny jsou méně pružné a v porovnání s lamináty jsou víc křehké. Při zahřívání se vlákno zkracuje. V podélném směru mají velmi malý odpor, čehož se využívá hlavně pro dosažení větší vodivosti materiálu, například v kompozitních materiálech. Kompozity zpevněné uhlíkovými vlákny nabízejí větší tuhost a pevnost než kterékoli ostatní kompozity, jsou však o mnoho dražší než např. kompozity zpevněné skleněnými vlákny. Uhlíkové vlákno je složeno hlavně z uhlíku v různých modifikacích. Jeho atomy jsou spojené do mikroskopických krystalů, paralelně orientovaných k dlouhé ose vlákna. Průměr vlákna je 5-8 μm . Krystalové uspořádání způsobuje, že vlákno je na svůj průměr velmi pevné. Jeho strukturu, a tedy i vlastnosti, ovlivňuje hlavně prekurzor použitý při výrobě. [52,53]

3.6.2 Výroba

V současné době se jako prekurzory používají textilní tkaniny. Jako prekurzor prvních uměle vyráběných uhlíkových vláken byla použita viskóza, vlákna vyrobená z celulózy. Nevýhodou této metody bylo vniklé množství odpadu, asi 75 %. V dneš době se nejčastěji, až 90 % uhlíkových vláken, vyrábí z polyakrylonitrilu (PAN). Dalším způsobem je příprava z ropného odpadu- smoly. Jejich výhodou je vyšší tepelná vodivost a lepší pružnost.

3.6.2.1 Výroba vláken na bázi PAN

Vyrábějí se s širokou škálou vlastností a tvoří nejvýznamnější část produkce uhlíkových vláken. Celý proces přípravy probíhá v 5ti fázích:

- Příprava prekurzoru - nejdřív probíhá úprava reaktantu. Ta se děje buď tavným zvláknováním, nebo zvláknováním v roztoku. Tak se dosáhne požadovaná jemnost vlákna.
- Stabilizace - před zuhelněním je potřebné, aby vznikla tepelně stabilní, sesíťovaná struktura. Ta se z prekurzoru získává zahřáním na 200-400 °C během 20 až 30 minut za přítomnosti vzduchu. Vybrané vlákno tak sbírá ze vzduchu molekuly kyslíku a mění se jeho chemická struktura. V této fázi ve vlákně vzniká teplo, které musí být kontrolované, aby nedošlo k jeho přehřívání.
- Karbonizace - v této fázi dochází k samotné přeměně prekurzorového vlákna na uhlíkové. Probíhá v dusíkové atmosféře při teplotách 1000-2000 °C. Zde je nutné zabránit přístupu kyslíku z důvodu, aby vlákno nezačalo hořet. Na místo toho vysoká teplota rozkmitá atomy natolik, že ty neuhlíkové jednoduše z vlákna vypadnou. Výsledné vlákno obsahuje 85 až 95 % uhlíku.
- Grafitace - jde o fázi, ve které se zvyšuje koncentrace uhlíku ve vlákně až nad 99 %. Realizuje se opět v dusíkové atmosféře při teplotách od 2400 až po 3000 °C. Vzniká tak uspořádaná vrstvená struktura.
- Povrchová úprava - povrch ideálního vlákna se neváže na materiály, které jsou používány do kompozitu, proto se jeho povrch mírně oxiduje. Oxidace povrchu probíhá na vzduchu, nebo ponořením do chlornanu sodného, resp. kyseliny dusičné. Někdy se vlákno pokrývá ochrannou vrstvou proti poškození při dalším zpracování.

3.6.2.2 Výroba vláken na bázi smol

Jako prekurzor jsou tu použité ropné smoly, ale i pyrolytické smoly vyrobené termickým rozkladem aromatických sloučenin jako je např. naftalen, nebo PVC. Výroba je v podstatě stejná jako u PAN, rozdíl je jenom v přípravě prekurzoru. Smola musí být zbavena všech nečistot a minerálních příměsí, přičemž se udržuje pracovní teplota 300 až 450 °C. Poté se může provádět zvláknování a ostatní fáze přípravy jako u PAN. [53,54]

3.6.3 Typy vláken

- uhlíková vlákna nižších parametrů - pevnost v tahu 1000 MPa, modul pružnosti v tahu 100 GPa. Obvykle jsou připravována do textilní formy (např. tkanin, pásů). Jako prekurzor se používají izotropní smoly. Používají se jako elektrické izolace, stínění. [54]
- uhlíková vlákna s vysokými mechanickými parametry - pevnost v tahu 3,5- 7 GPa, modul pružnosti 230 až 930 GPa. Tyto vlákna jsou připravována převážně z akrylonitrilu, mezofázových smol a vlákna charakteru whiskerů připravených katalytickým rozkladem plynných uhlovodíků. Tato skupina vláken je dále podle konkrétních mechanických vlastností dělena na:
 - vysoce pevná vlákna (HT- high tensile),
 - vysoko modulová (HM- high modulus),
 - středně modulová vlákna (IM- intermediate modulus),
 - vlákna s ultra vysokým modulem (UHM- ultrahigh modulus). [54]

3.7 Funkční plniva

Jestliže plniva v matrici neplní jen funkci ekonomickou, jako náhradu materiálu pro snížení nákladů, ale výrazně ovlivňují i různé vlastnosti materiálu, hovoříme o nich jako o funkčních. Jejich následné vlastnosti, kterými potlačují, nebo posilňují vlastnosti matrice, jsou dána zejména jeho koncentrací, strukturou, tvarem a rozměry. U uhlíkových plniv jsou jako vynikající funkční plnivo považovány nantrubičky, které poskytují materiálu výborné mechanické a elektrické vlastnosti už při nízkých koncentracích. Uhlíkové vlákna jsou doprovázeny dobrou tuhostí a pevností materiálu a částicové plniva podporují hlavně vodivost. Při hybridních kompozitech, kde kombinujeme vlastnosti jednotlivých plniv, výsledný materiál dosahuje až synergických účinků. [53]

4 VODIVOST

Polymerní materiály byly v minulosti považovány za izolátory. Změnilo se to začátkem 70tých let, kdy došlo k objevení poměrně vysoké elektrické vodivosti částečně oxidovaných polymerů (PPy), metodou dopování jódem. Tento objev byl začátkem vzniku nové vědecké oblasti zkoumání a v roce 2000 byl oceněn Nobelovou cenou za chemii. Od jejich objevu se časem vyvíjely nové polymery s lepšími elektrickými a tepelnými vlastnostmi s vysokou stabilitou. [55]

4.1 Elektrická vodivost

Aby v polymeru došlo k vniku elektrické vodivosti, musí splňovat dvě podmínky. První je konjugace, což znamená pravidelné střídání dvojných a jednoduchých vazeb ve struktuře. A druhá nezbytná podmínka je přítomnost nositelů náboje pro přenos po řetězci. Tyto nositelé vznikají procesem nazývaným dopování. [55]

4.1.1 Dopování

Aby látky přešly z neutrálního stavu do stavu, kdy budou tvořit elektrické vodiče, je zapotřebí do materiálu vnést nosiče náboje ve formě elektronů a děr, podobně jako u anorganických materiálu za vzniku polovodičů typu n a p. Rozdíl mezi anorganickým a organickým dopováním je v množství dopované látky. Zatímco pro ovlivnění vodivosti polovodičů stačí jen stopové množství látky, pro polymery je toto množství podstatně vyšší, řádově jednotky až desítky procent. [55,56]

Dopování může probíhat dvěma procesy:

- Oxidačně redukčními procesy -
 - Oxidační: reakce polymeru s oxidačním činidlem např.: I_2 , K, Li (p- dopování)
 - Redukční: reakce polymeru s redukčním činidlem např.: alkalické kovy (n- dopování)
- Elektrochemické dopování - pracovní elektroda ponořená v elektrolytu, ve kterém je polymer nerozpustný. Rozdíl elektrického potenciálu mezi pracovní a referenční

elektrodou způsobí vstup náboje a odpovídajícího iontu do molekuly polymeru ve formě přidání elektronu (n- dopování), nebo odebrání elektronu (p- dopování).

4.1.2 Teorie perkolace

Je to matematická teorie, která popisuje chování spojených shluků v náhodných grafech. Struktury jako například shluky molekul jsou popsány tzv. perkolační mřížkou. Jednotlivé místa v mřížce mohou být buď obsazené, nebo neobsazené. V případě že jsou obsazené sousední místa, vytváří shluk. Jestliže takový shluk propojí protilehlé konce mřížky, mluvíme o nekonečném shluku s konečným počtem částic. K jeho vytvoření dochází, když koncentrace částic ve struktuře překoná kritickou mez (perkolační práh). Kritická mez udává kritický objem, při kterém dojde k vodivému spojení. Mimo počtu částic je vodivost závislá taky od jejich velikosti, tvaru a poměru stran, kterými je možné perkolační práh ovlivňovat. Popsání statických modelů vodivosti částic v matici, v závislosti od jejich koncentrace, vychází ze vztahů:

- Vodivost pod perkolačním prahem – při koncentraci plniva pod oblastí perkolačního prahu je hodnota vodivosti rovna vodivosti matrice.

$$\sigma_c = \sigma_m (V_{krit} - V_f)^{-s} \quad (1)$$

kde σ_c značí vodivost plniva v matici, σ_m je vodivost matrice, V_f je objemový podíl plniva, V_{krit} je objemový podíl plniva, při kterém nastane překročení prahu perkolace a velikost exponentu $-s$, je závislá na počtu dimenzí mřížky pod oblastí perkolačního prahu.

- Vodivost na prahu perkolace - dalším zvyšování koncentrace plniva v matici dojdeme k hodnotě perkolačního prahu, kde vodivost materiálu skokem vzroste na vodivost čistého plniva.

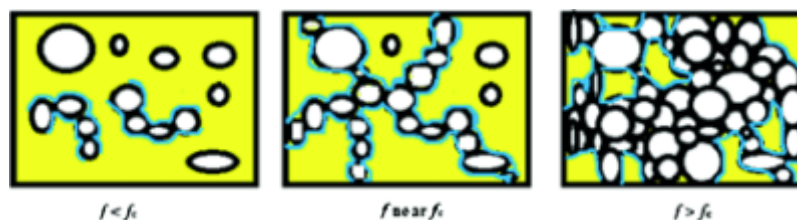
$$\sigma_c = \sigma_f \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_f} \right)^t \quad (2)$$

kde σ_f je vodivost plniva a velikost exponentu t , je závislá na počtu dimenzí mřížky pro oblast perkolačního prahu.

- Vodivost nad prahem perkolace

$$\sigma_c = \sigma_f (V_f - V_{krit})^m \quad (3)$$

kde velikost exponentu m , je závislá na počtu dimenzí mřížky nad oblastí perkolačního prahu. [56]

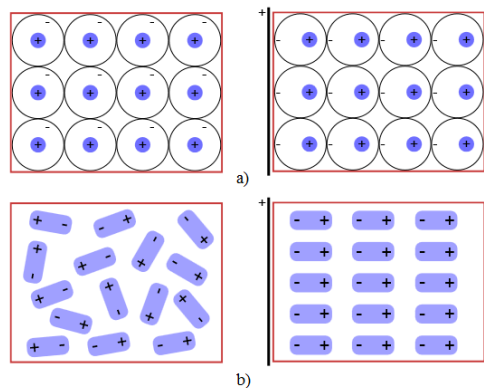


Obr. (25) Koncentrace částic pod, na a nad perkolačním prahem [57]

4.2 Dielektrikum

Za dielektrikum je považována látka, která se jeví jako izolant, avšak po vložení do elektrického pole, se jeho vlivem posunou nosiče nábojů ve směru jeho působení a dochází k vzniku orientovaných dipólových momentů. Tento jev nazýváme polarizace dielektrika. Následným odstraněním pole polarizace zaniká. Z makroskopického hlediska se polarizace projeví jako vázaný náboj na povrchu dielektrika, uvnitř se náboje vzájemně ruší. Tento vázný náboj je součástí atomů respektive molekul, nedá se změřit ani odebrat a výsledkem je, že v dielektriku je menší pole, než to co ho vyvolalo. Podle struktury a způsobu jakým se chovají v elektrickém poli, rozdělujeme dielektrika na:

- Nepolární dielektrika - u kterých při polarizaci dochází k vzájemnému posunu nábojů uvnitř atomu, nebo molekul a vytvoří dipól. Takováto polarizace se nazývá atomová.
- Polární dielektrika - jako je například voda, která dipóly obsahuje i bez přítomnosti vnějšího pole, avšak jejich směr je chaotický a teda výsledný elektrický dipólový moment je rovný nule. Orientace u nich nastane až po vložení do magnetického pole, které se snaží dipól natočit ve směru intenzity. Tuto polarizaci nazýváme orientační, nebo taky iontovou. [58,59]



Obr. (26) Polarizace: a) nepolárního, b) polárního dielektrika [59]

Speciálním druhem jsou dielektrika, u kterých může dojít k polarizaci i bez působení elektrického pole. Polarizace nastává v případě pružné deformace- piezoelektrika, změnou teploty- pyroelektrika, nebo u některých materiálu může nastat spontánní polarizace- feroelektrika. [58]

4.3 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je charakterizována jako schopnost látky přijímat nebo odevzdávat tepelnou energii, vzájemně mezi látkami, nebo mezi látkou a okolím, za předpokladu, že je mezi nimi teplotní rozdíl. Způsob šíření tepelné energie může probíhat:

4.3.1 Vedení tepla (kondukcce)

Částice látky v prostoru s vyšší teplotou předávají část své energie prostřednictvím vzájemných srážek částicím do prostoru s teplotou nižší. Přenos energie se neprojevuje volným pohybem elektronu jako u kovů, ale jejich kmitavým pohybem kolem svých rovnovážných poloh. Šíření tepla prostřednictvím vedení je nejběžnější pro pevné látky, vztahuje se tedy i na kompozitní materiály. Podle Fourierova zákona vedení tepla, definujeme tepelnou vodivost vztahem:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad}T \quad (4)$$

kde q je intenzita toku tepla [Wm^{-2}], $-\lambda$ je tepelná vodivost [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] a $\text{grad}T$ je gradient teploty [Km^{-1}].

Vedení tepelné energie v kompozitních materiálech závisí na mnoha faktorech, jako je například struktura a složení materiálu, interakce fází (polymer/plnivo), vlhkost, způsob zpracování, přítomnost aditiv, defektů a přítomnost vzduchu, který rovněž velmi přispívá velkým podílem. [58,60]

Při praktických aplikacích plastů je nutné znát tepelné vlastnosti, které jsou pro každý materiál rozdílné:

- Teplotní rozsah použitelnosti plastů - pod teplotu zeskenění T_g , maximální teplotu je potřebné zvolit podle doby a způsobu namáhání.
- Zpracovatelské teploty - teploty pro výroby produktu (vstřikování, vytlačování).
- Teplota tepelného rozkladu - při rozkladu polymeru dochází k uvolnění plynů, které je za přístupu vzduchu možné zapálit. Chování plamene po zapálení napomáhá při určování teploty vzplanutí, zapálení, samovznícení a hoření.
- Teplotní vodivost - schopnost materiálu přenášet tepelnou energii
- Měrné teplo – udává, kolik tepla látka musí přijmout, aby se její teplota zvýšila na požadovanou hodnotu. [59]

4.4 Izolant

Ve všeobecném měřítku to je látka, která izoluje, brání jakékoli výměně energií mezi materiály, nebo okolím. Podle vlastností izolantu mohou být použity na izolaci například tepla, vlhkosti, zvuku, vibrací, plynů a mnoho dalších.

- Elektrický izolant - Podle teorie zakázaných pásů, vysvětlujeme vodivost materiálu přechodem elektronu z valenční oblasti do oblasti vodivostní přes oblast zakázaných pásů. Jestliže je vzdálenost valenčních a vodivostních oblastí tak veliká, že aby elektron mohl vykonat přesun, vyžaduje dodání velké množství energie, jedná se o elektrický izolant. Hodnota energie, která charakterizuje tento materiál je nad 3 eV, pod tuto hodnotu, se jedná o polovodič.
- Tepelný izolant - Tepelný izolant se vyznačuje velmi nízkou teplotní vodivostí a tedy špatně vede teplo. Hlavním důvodem špatných vodivostních vlastností je

struktura materiálu a vzduch obsažený v něm. Z polymerů se vyznačují výbornými tepelně izolačními vlastnostmi napěněné polystyreny nebo polyuretany. [58]

4.5 Současný výzkum v úpravě vodivosti

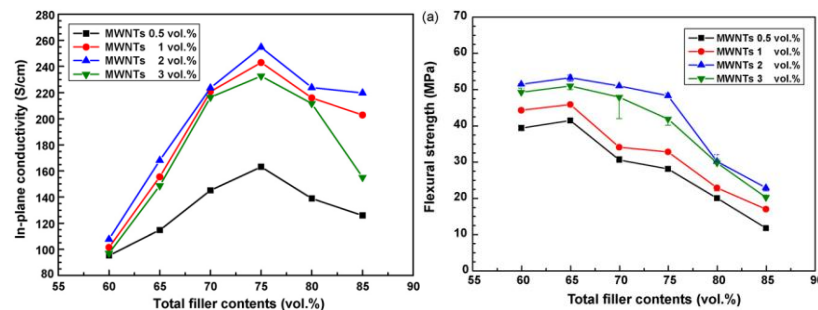
Současný výzkum a vývoj hledá stále nové způsoby a možnosti, jak docílit a zlepšit vlastnosti materiálu v oblasti kompozitních materiálů.

4.5.1 Vliv uhlíkových plniv na vlastnosti polymerních kompozitů

Tímto zkoumáním se zabíral tým vědců pod vedením Joong Hee Lee-ho, který pozoroval vliv různých plniv kompozitu na elektrickou vodivost a zároveň na jeho mechanické vlastnosti. Na testování byly vyrobeny vzorky s matricí z epoxidové pryskyřice s různým objemem grafitu (Timrex KS-150), uhlíkových vícevrstevných nanotrubiček (MWNT-CM-95), uhlíkových vláken (CF-S-231) a malým objemem sazí (CB-EC-600JD). Elektrický odpor(ρ) a vodivost(σ) se počítala použitím vztahu:

$$\rho = \frac{RWT}{L}, \quad \sigma = \frac{L}{RWT} \quad (5,6)$$

kde R je naměřený odpor a L,W,T jsou délka, výška a šířka vzorku.



Obr. (27) Elektrická vodivost kompozitů s různým obsahem MWNT v grafitu a jejich závislost na mechanickém ohybu [61]

Z výsledků vyplívá, že použitím vláknitého plniva (MWNT,CF) se elektrická vodivost a mechanické vlastnosti materiálu zvýší, obsah plniv však nemůže překročit jistý poměr. Stejná situace je pozorována při použití částicových plniv jako je grafit a saze, kdy se vodivost s přírůstkem plniva zvyšuje, ale po dosažení jistého obsahu se začnou snižovat ohybové vlastnosti vzorku. Kombinace rozdílných druhů plniva (např. saze, MWNT) se ukázala jako dobrá cesta k docílení kompozitu s vysokou vodivostí a lepšími mechanickými vlastnostmi. Proto byl použit hybridní systém, složený z vláken a částic plniva. Měření ukázalo, že elektrická vodivost roste do obsahu plniva 75 % a ohybové vlastnosti klesají při překročení objemu 65 %. Maximální hodnotu elektrické vodivosti $254,7 \text{ S.cm}^{-1}$ v kompozitu dosáhneme složením ze 73 % grafitu, 2 % MWNT a 25 % epoxidové pryskyřice. [61]

4.5.2 Model elektrické perkolace smíšených uhlíkových plniv v polymerních směsích

Jeden typ uhlíkového plniva v jedné matrici už byl modelován vícekrát. Tým vědců pod vedením Xiong Zhuo-Yue, zkoumal model, podle kterého by byli schopni určit elektrické vlastnosti materiálu smíšených uhlíkových plniv ve směsi polymerů. Výsledné vlastnosti materiálu by tak měli mít výhody obou. Rovnice je odvozena z modelu předpovídající elektrickou perkolaci směsi uhlíkových plniv v single polymerní matrici doplněnou o teorii vyloučeného objemu. Ta spočívá v úpravě jednotky objemu, odečtením objemového podílu neuhlíkaté, plnivo obsahující polymerní fáze. Spolehlivost rovnice je testována a srovnána s experimentálními daty. Jako matrice na vzorky byly použity kombinace směsí polykarbonátu (PC-FN2500A), styren-akrylonitrilu (SAN), akrylonitril-butadien-styrenu (ABS), polybutylentereftalátu (PBT-301G20), polyoximetylen (POM-F2002) a jako plnivo nanotrubičky (MWCNT) a saze (CB-VXC-605). Byl odvozený vztah:

$$\frac{m_A}{P_{c,A}} + \frac{m_B}{P_{c,B}} = X = \frac{P'_{c,A}}{P_{c,A}} = \frac{P'_{c,B}}{P_{c,B}} \quad (7)$$

kde m_A a m_B jsou hmotnosti jednotlivých plniv, $P_{c,A}$ a $P_{c,B}$ jsou perkolační koncentrace, $P'_{c,A}$ a $P'_{c,B}$ perkolační koncentrace jednotlivých plniv v jedné matrici a X je objem podílu polymerní fáze.

Tab. (2) Porovnání experimentálních a teoretických hodnot [62]

Table 1 – Percolation thresholds of single carbon fillers in polymer blends (P') and in the corresponding matrix polymers (P) as well as the measured and calculated X values.

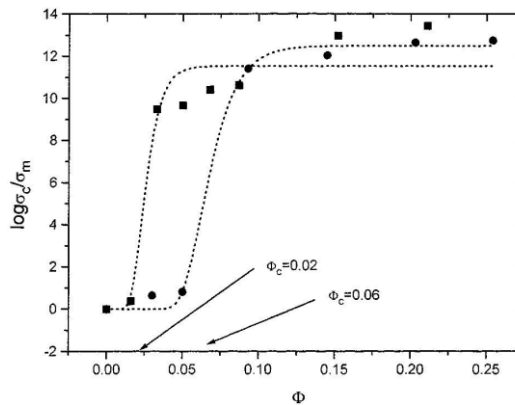
Polymer blend	Filler	P' (wt.%)	P (wt.%)	X_m	\bar{X}_m	X_c	\bar{X}_m/X_c
PBT/SAN (7:3)	CNT	0.54	0.97	0.56	0.55	0.66	83%
	CB	3.96	7.28	0.54			
PC/SAN (7:3)	CNT	0.56	0.93	0.60	0.62	0.68	91%
	CB	6.76	10.64	0.64			
PC/ABS (7:3)	CNT	0.44	0.93	0.47	0.45	0.67	67%
	CB	4.48	10.64	0.42			
POM/20 wt.% GF	CNT	0.74	0.96	0.77	0.79	0.87	91%
	CB	5.40	6.74	0.80			

^a $X_m = P'/P$, \bar{X}_m is the average value of X_m , and X_c is the theoretical value calculated using excluded volume theory.

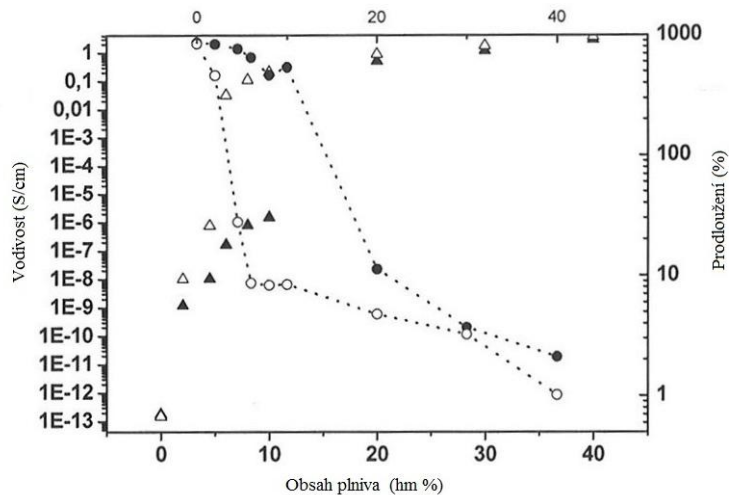
Výsledkem je model elektrické perkolace, založený na teorii vyloučené objemu navrhnutý pro dvě vodivá uhlíková plniva v polymerní směsi. Model a rovnice jsou všeobecně aplikovatelné pro jakýkoliv vícesložkový systém, který obsahuje 2 typy vodivých uhlíkových plniv tak dlouho, dokud disperze a lokalizace jednoho typu plniva není ovlivněna druhým a většina vodivého plniva není selektivně lokalizována v jedné kontinuální polymerní fázi. Tato práce může poskytnout důležitý teoretický základ pro navrhování konstrukcí a předpovídání elektrických vlastností vodivých polymerních kompozitů. [62]

4.5.3 Vztahy mezi mechanickou deformací a elektrickou vodivostí kompozitu

Autoři příspěvku se zaměřili na vliv deformací způsobených tahem, tlakem a smykem v závislosti na elektrické vodivosti. Znalost struktury je podstatná pro určení chování materiálu v rozličných podmínkách a hlavně při možných modifikacích s cílem úpravy vlastností. Zaměřili se rovněž na výslednou elektrickou vodivost kompozitu při zpracování. Pro jednotlivé vzorky byli použité různé druhy polymeru, například polyolefiny (PP, HDPE, LDPE) a jako plnivo použili uhlíkové saze (CB).



Obr. (28) Změny hodnot elektrických vodivostí (σ_c/σ_m) pro LDPE a HDPE v závislosti od množství sazí, kde nastavitelný parametr nahradil hodnotu stanovenou ze závislosti prodloužení při přetržení. [63]



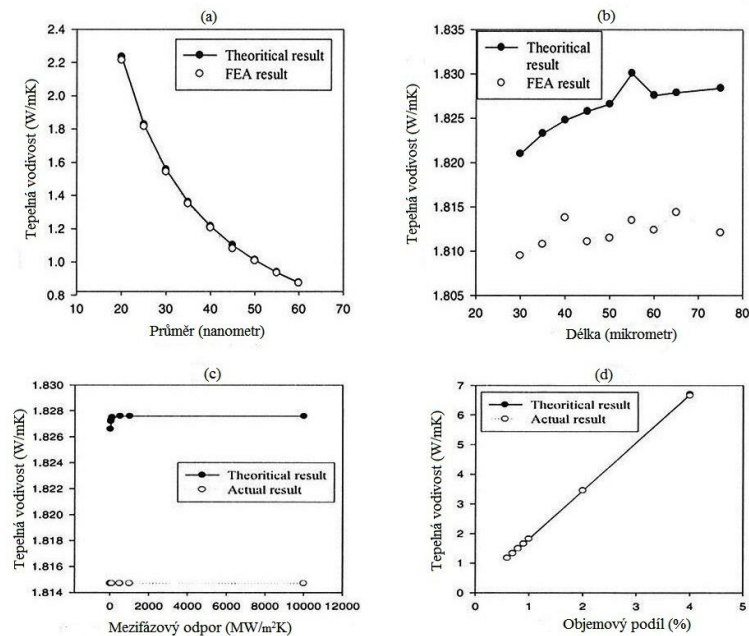
Obr. (29) Závislost prodĺoužení při přetržení (kroužky) a elektrické vodivosti (trojúhelníky) pro kompozit PP/CB, připravený lisováním (bílé body) a vstřikováním (černé body).

[63]

Ze závěrů pokusů je zřejmé, že existuje poměrně jednoznačná souvislost mezi elektrickou vodivostí a mechanickými vlastnosti kompozitů s polymerní matricí plněnou vodivým plnivem. Tato souvislost se sice navenek projevuje v rozdílných případech rozličně, ale pořád zodpovídá stavu vytvořené fyzikální síti plniva, která zabezpečuje jak vodivost, tak i zhutnění materiálu z hlediska mechanických vlastností. [63]

4.5.4 Vyhodnocení efektivní tepelné vodivosti polymerního kompozitu vyztužených vícevrstevnými uhlíkovými nanotrubicemi s využitím metody konečných prvků a kontinuum modelu

Tým vědců pod vedením Sharif Ahmeda zkoumal závislost efektivního pole působení tepelné vodivosti nanotrubic (MWNT), na jejich struktuře a rozměrech. Hlavní parametry mající vliv na tepelné vlastnosti kompozitu jsou objemový zlomek, orientace, poměr stran, adheze a tepelné vlastnosti fázového rozhraní. Efektivní tepelná vodivost vícevrstevných nanotrubic byla hodnocena metodou čtvercového reprezentativního elementárního objemu (RVE) a metodou konečných prvků (MKP). Naměřené hodnoty byly následně porovnány s teoretickým výpočtem.



Obr. (30) Vztahy mezi tepelnou vodivostí a a) délkou, b) průměrem, c) mezifázovou odolností, d) objemovým podílem CNT [64]

Podle analýzy RVE pro geometrické parametry bylo zjištěno, že účinná tepelná vodivost nanokompozitů s MWNT narůstá, zvětšením poměru stran plniva, oproti tomu nárůst tepelné vodivosti zvětšením délky MWNT, tak zásadní není. Závěrem studie je to, že rovnoměrnost a konzistence některých parametrů, jako délky a průměru, může výrazně ovlivnit tepelnou vodivost, zatímco mezifázové odpory nejsou primární pro výslednou vodivost. [64]

5 VÝHODY A NEVÝHODY TĚCHTO PLNIV

Jejich použití ve všech směrech lidské činnosti a průmyslu napovídá o obrovských výhodách s nimi spojených či už v oblasti mechanických (pro výrobu super lehkých a pevných materiálů), tak i fyzikálních, využívajících jejich vodivostních vlastností.

Uhlík jako prvek se vyznačuje velkou tepelnou odolností a odolností vůči teplotním šokům, čehož se využívá pro celou řadu aplikací například jako materiál pro slévací pece, lící nádoby, žáruvzdorné izolace, elektrody a mnohé jiné. S každou další modifikací uhlíku získává nové aplikační uplatnění.

Příkladem mohou být vodivostní vlastnosti sazí, které se dají využít u většiny typů polymerních materiálů již při relativně malém množství. Toho se využívá při různých modifikacích od antistatických podložek až po úpravu samotné vodivosti polymeru. V některých polymerních matricích je pro dosažení požadované vyšší vodivosti zapotřebí velkého množství plniva a tím roste i hmotnost celkového kompozitu, což je velká nevýhoda. Naproti tomu výhodou je jejich nízká cena. Vyznačují se rovněž vysokou schopností absorpce UV záření a viditelného spektra, což vytváří novou možnost aplikace jako UV stabilizátoru.

Významné vodivostní vlastnosti je možné pozorovat u fullerenů, které při některých jeho sloučeninách ($C_{53}C_{60}$), vykazují supravodivost. V současné době je supravodivost fullerenu pořád předmětem výzkumu, avšak podle aktuálních informací, byla pozorována již při 117 K.

Očekávaným velkým přínosem jsou uhlíkové nanotrubičky, které se svojí molekulární strukturou a vlastnostmi uhlíku vyznačují výjimečnými elektrickými a tepelnými vlastnostmi. Jejich silné vazby uhlík- uhlík, zapříčiňují dokonce vyšší tepelnou vodivost než má diamant, čehož se využívá při aplikacích s dobrým odvodem tepla, jako je například chlazení horkého procesoru u počítače. Jejich vodivostní vlastnosti poskytují široké využití v celé oblasti elektroniky.

Nevýhody plniv jako je fullerén, nanotrubička a uhlíkové vlákna i přes jejich unikátní vlastnosti, je náročnost jejich přípravy a případná disperze plniva v matrici. S touto problematikou jsou analogicky spojeny i vysoké náklady, což je asi největší nevýhodou.

ZÁVĚR

Bakalářská práce seznamuje s elektrickými a teplotními vlastnostmi uhlíkových plniv v kompozitních materiálech. V úvodu popisuje krátké nahlédnutí do historie kompozitu, vyjadřující význam pro lidstvo už od dávných dob a charakterizuje kompozit jako materiál, kterého funkčnost a vlastnosti splňují nároky současnosti. Z konstrukčního hlediska je definován v další části. Poskytuje stručné rozdělení kompozitu podle charakteru matrice a plniv, na základě jejich tvaru, rozměrů a orientace výztuže v matrici. Plniva na bázi uhlíku jsou přiblížena charakterizací samotného prvku C a následně jednotlivě podle jejich struktury. Současně jsou popsány různé postupy jejich výroby a modifikace, které jim dávají konkrétní vlastnosti, ať mechanické nebo fyzikální a předurčují jejich následné použití.

Vodivost jako hlavní téma této práce je popsána v další kapitole, definující její elektrický a teplotní charakter. Zároveň popisuje materiály podle jejich vodivostních vlastností a způsobu jejich šíření. Současný výzkum obsahující tuto kapitolu seznamuje s nejnovějším vývojem v této oblasti a popisuje možnosti zvýšení jejich požadovaných vlastností. Závěrečná kapitole shrnuje informace o výhodách a nevýhodách jednotlivých plniv a nastiňuje jejich praktické i teoretické aplikační využití.

Využití této bakalářské práce by se mohlo nacházet v použití, jako základ pro další studii elektrické a teplotní vodivosti kompozitních materiálů na bázi uhlíkových plniv a následně tak přispět do výzkumu při jejich další úpravě.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ethrenstein Gottfried W. 2006. Překlad Doleček K., Padovecký J., Kabelka J. Polymerní Kompozitní materiály, s351, V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, ISBN 978-80-86960-29-6.
- [2] Kořínek Z, Definice a historie kompozitů, 1996-2013, dostupné online z: <http://mujweb.cz/zkorinek/>
- [3] Synergie, dostupné online z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Synergie>
- [4] Premix; Why Composites?; 2012, dostupné online z: <http://www.premix.com/why-composites/history-composites.php>
- [5] Strong, A. Brent, Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications (2nd Edition). s. 1-18, Society of Manufacturing Engineers (SME), 2008, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFCMMAE5/fundamentals-composites/fundamentals-composites>
- [6] Bareš R.A.: Kompozitní materiály, Praha SNTL, 1988, učební texty
- [7] Obr. (2,3) Rozdělení kompozitu podle matrice, časová os kompozitu dostupné z: [samospravování](#)
- [8] Stoklasa K., Makromolekulární chemie II, učební texty na Ft UTB ve Zlíně
- [9] Chawla K.K.: Composite Materials Science and Engineering, 2nd Edition, Springer, New York, 1998, OSBN 978-1-4419-3124-5
- [10] Bhattacharyya D. Stoyko F., Synthetic Polymer-Polymer Composites, s. 118-141, Hanser Publishers, 2012, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSPPC0007/synthetic-polymer-polymer/synthetic-polymer-polymer>, ISBN1569905258
- [11] Agarwal Bhagwan D. a L. Broutman L., Vláknové kompozity, s.294, 1. vyd. Přeložil Sodomka. Praha: SNTL, 1987
- [12] Znázornění whisker výztuže, dostupné online z: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0405/chandran-0405.html>

[13] Kratochvíl B., Švorčík V. a Vojtěch D. Úvod do studia materiálů, s.190, Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, ISBN 80-7080-568-4

[14] Znázornění orientace částic a vláken, dostupné online z: <http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf>

[15] Zeman L., Composites with thermoplastic matrix and the automotive industry, part 1-2, 2014, dostupné online z: <http://www.plasticportal.eu/en/composites-with-thermoplastic-matrix-and-the-automotive-industry-part-2/c/2653>

[16] Havránek L., Nanomateriály pro elektroniku, ZUVP, 2012, diplomová práce

[17] Bhattacharyya D. Stoyko F., Synthetic Polymer-Polymer Composites, s. 118-141, Hanser Publishers, 2012, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSPPC0007/synthetic-polymer-polymer/synthetic-polymer-polymer>, ISBN1569905258

[18] Vrka J., Mechanika kompozitů, VUTB, studijní materiál, 2008, dostupné online z: http://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340

[19] Nezbedová E., Pospíšil L., Polymer institute Brno, dostupné online z: http://www.csm-kompozity.wz.cz/Vyvoj_kompozitu.pdf

[20] Kořínek Z, Definice a historie kompozitů, 1996-2013, dostupné online z: <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>

[21] Železobetonový pilíř, dostupné online z: <http://bobrujsk.all.biz/cs/>

[22] Laš V., Mechanika kompozitních materiálů, s. 156, 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2004, 156 s. ISBN 80-704-3273-X.

[23] Tkanina z krátkých vláken, dostupné online z: http://bahia.all.biz/cs/tkaniny-filtracni-ze-skleneneho-vlakna-g110658#.VUpVgZPp9_k

[24] Paul D., Roberson L., Polymer nanotechnology: Nanocomposites, s.3187-3204, 2008, dostupné online z: http://ac.els-cdn.com/S0032386108003157/1-s2.0-S0032386108003157-main.pdf?_tid=142c630a-f670-11e4-a40c-00000aab0f02&acdnat=1431192376_95b86a9e72bb7a306fd3fb93ac9070f8

[25] Nanokompozit $ZnFe_2O_4$ v matrici SiO_2 . Pruhy na dvou částicích zobrazují mříž krystalu, dostupné online z: <http://www.kompozity.info/index.php?pr=15>

[26] Online zdroj, dostupné online z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk>

- [27] Vlastnosti elementárního prvku uhlíku, dostupné online z:
http://amapro.cz/datove_zdroje/stranky/chemicke_prvky/chemicprvek_6.php
- [28] Obr. (12) Znázornění atomu uhlíku, dostupné online z:
<http://www.universetoday.com/56469/atom-diagram/>
- [29] Perspektivní materiály, Masarykova univerzita v Brně, učební texty, dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet4.htm>
- [30] Dostupné online z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>
- [31] Pierson, H.O., Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications. s. 43-70, William Andrew Publishing/Noyes, 1993, dostupné online z:
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHCGDFPP1/handbook-carbon-graphite/handbook-carbon-graphite>, ISBN-978-0-8155-1339-1
- [32] Phan, A. N., Ryu, C.H., Sharifi, V. N., Swithenbank, J.: Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production, s. 403-408, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008,
- [33] Novoselov S.K., Grafén: materiály v plochem světě, odborný článek, 2010, dostupné online z: http://www.cscasfyz.fzu.cz/pdf/2012/1/12-1_28-38_Novoselov_Grafen-materialy%20v%20plochem%20svete.pdf
- [34] Carbon black, 2005, internetový zdroj, dostupné online z:
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93-6.pdf>
- [35] Beniska, J., Kyselá, G., Rosner, P.: Výroba a spracovanie kaučukov a gumy, edičné stredisko SVŠT, Bratislava, 2010, ISBN 978-80-227-3324-3
- [36] Lipták J., Bouda V., Vliv elektrického pole a náboje na uspořádání sazových částic v kompozitech polystyren- saze, ČVUT Praha, 2009, dostupné online z:
http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/039.pdf
- [37] Asahi carbon co., LDT, Carbon black manufacturing, internetový zdroj, 2013, dostupný online z:
http://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb/manufacturing.html
- [38] Godly E.W., Taylor R.: Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary survey, s. 1411 – 1434, In Pure & Appl. Chem., 1997, ISSN1364-3075
- [39] Girman V., Fulereny a kvázifullerény, internetový zdroj, 2009, dostupné online z: <http://www.materialing.com/fullereny>

- [40] Langa F., François J., Fullerenes- Principles and Applications (2nd Edition), s. 389-402. Royal Society of Chemistry, 2012, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPAE0003/fullerenes-principles/fullerenes-principles>, ISBN 978-1-84973-136-2
- [41] Oriňáková R.: Úvod do chémie materiálov, Vysokoškolské učebné texty prírodovedeckej fakulty UPJŠ, Košice, 2006, ISBN 80-7097-650-0.
- [42] Oxtoby D. W., Nachtrieb N.H.: Principles of Modern Chemistry. 3rd edition, Saunders College Publishing, USA, 1996, ISBN 0-03-005904-6.
- [43] Langa F., François J., Fullerenes - Principles and Applications (2nd Edition). s. 162-192, Royal Society of Chemistry, 2012, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPAE0003/fullerenes-principles/fullerenes-principles>, ISBN 978-1-84973-136-2
- [44] Andreony W. et al.: The physics of fullerene – based and fullerene – related materials. Kluwer Academic Publisher, 2000, ISBN 978-0-7923-6234-0
- [45] Uhlíkové nanotrubicе- materiál pre budúcnosť, 2011, dostupné online z: https://www.google.sk/?gws_rd=ssl#q=UHL%C3%8DKOV%C3%89+NANOTRUBICE+MATERI%C3%81L+PRE+BUD%C3%9ACNOS%C5%A4
- [46] McNally, Pötschke T., Polymer-Carbon Nanotube Composites - Preparation, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2011, dostupné online z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCNCPPA2/polymer-carbon-nanotube/polymer-carbon-nanotube>, ISBN 978-1-84569-761-7
- [47] Nanotubes and Buckyballs, 2015, dostupné online z: <http://www.nanotech-now.com/nanotube-buckyball-sites.htm>
- [48] Carbon Nanotubes: Potential benefits and risks of Nanotechnology, internetový zdroj, 2015, dostupné online z: <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039.full.pdf+html>
- [49] Obr. (19) Speciální typy nanotrubic, dostupné online z: <http://eltamiz.com/2008/02/20/nanotubos-de-carbono/>
- [50] Saurabh N., Carbon Nanotubes, Education seminar, 2014, dostupné online z: <http://www.slideshare.net/saurabhnanandy007/carbon-nanotube-report>, ISSN 0161-5505
- [51] Obr. (22) Chemické nanášení par, dostupné online z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3427>

- [52] Carbon fiber, online zdroj, dostupné online z:
http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_%28fiber%29
- [53] Pastier D., Uhlíkové vlákna, Gymnázium J.A.Raymana, Prešov, 2011, dostupné online z: <http://www.gjar-po.sk/~pastier8b/vlakna.pdf>
- [54] Grégr J., Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken, FP TU v Liberci, učební text, 2014
- [55] Chování polymerů v elektrických a magnetických polích, dostupné online z:
<http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/14%20KAPITOLA%2012.pdf>
- [56] Maloňová K., Elektrická vodivost uhlíkových nanokompozitů, UTB FT, Zlín, bakalářská práce
- [57] Obr. (24) Koncentrace částic pod, na a nad perlokačním prahem, dostupné online z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201203389/abstract>
- [58] Janáček Z., Ponižil P., Úvod do fyziky pevných látek, VUT v Brně, studijní texty, 1995
- [59] Lenfeld P., Tepelné vlastnosti plastů, 2013, dostupné online z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/odolnost.pdf
- [60] Volf I.,Jarešová J., Ouhřabka M., Přenos tepla, studijní text, dostupné online z:
<http://fyzikalniolympiada.cz/texty/texttz.pdf>
- [61] Lee H.J., Jang Y.K.,Hong E.Ch., Effect of carbon fillers on properties of polymer composite plates of fuel cells, s.523-529, Journal of Power Sources, 2009
- [62] Xiong Z., Zhang B., Wang L., Modeling the electrical perlocation of mixed carbon fillers in polymer blends, s. 233-240, Journal of Carbon, 2014
- [63] Krajci J.,Chodak,I., Vzťahy medzi mechanickou deformáciou a eletrickou vodivosťou kompozitov, s646-652, Ústav polymérov, SAV- Dúbravka, 2014
- [64] Ahmed S., Masud A., Evaluation of effective thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube reinforced polymer composites using finite element method and continuum model, s. 129-135, Prodecia engineering, 2014

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UHMW-PE	Polyetylen s ultra vysokou molekulovou hmotností
UP	Nasyčený polyester
VE	Vinylester
EP	Epoxidová pryskyřice
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PVC	Polyvinylchlorid
PS	Polystyren
PET	Polyetyléntereftalát
C	Uhlík
CAS	Central Abstract Service
1D	Jednodimenziální
2D	Dvoudimenziální
3D	Trojdimenziální
CNT	Carbon nanotubes
MWCNT	Multi walled carbon nano tubes
SWCNT	Single walled carbon nanotubes
DWCNT	Dual walled carbon nanotubes
AC	Arc discharge
LA	Laser ablation
CVD	Chemical Vapor Deposition
PAN	Polyakrylonitril
HT	High tensile
HM	High modulus

IM	Intermediate modulus
UHM	Ultrahigh modulus
CB	Carbon black
CF	Carbon fiber
SAN	Styren-akrylonitril
ABS	Akrylonitril-butadien-styren
PC	Polykarbonát
PBT	Polybutylentereftalát
POM	Polyoximetylén
HDPE	Vysokohustotní polyetylén
LDPE	Nízkohustotný polyetylén
RVE	Representative elementary volume
MKP	Finite element method

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. (1) Využití kompozitních materiálů v případě Airbus A380 [4]	12
Obr. (2) Časová os kompozitních materiálů [7]	12
Obr. (3) Rozdělení kompozitu podle matrice [7]	13
Obr. (4) Znázornění částicové výztuže [10]	15
Obr. (5) Znázornění vločkové výztuže [10]	15
Obr. (6) Znázornění whisker výztuže [14]	16
Obr. (7) Znázornění orientace vláknové výztuže [14]	16
Obr. (8) Typy dispergace: a) fázově separované mikrokompozity, b) interkalovaný nanokompozit, c) exfoliovaný nanokompozit [15]	17
Obr. (9) Znázornění vláknové výztuže [16]	17
Obr. (10) Znázornění orientace vláknové výztuže [14]	18
Obr. (11) Skeletová výztuž [18]	19
Obr. (12) Železobetonový pilíř [21]	19
Obr. (13) Tkanina z krátkých vláken [23]	20
Obr. (14) Nanokompozit $ZnFe_2O_4$ v matrici SiO_2 . Pruhy na dvou částicích zobrazují mříž krystalu. [25]	20
Obr. (15) Znázornění atomu uhlíku [28]	21
Obr. (16) Rovinná struktura grafitu [33]	22
Obr. (17) Struktura sazí [35]	24
Obr. (18) Válcový reaktor pro výrobu sazí [37]	25
Obr. (19) Struktura fullerenu C_{60} , C_{70} , C_{80} [39]	25
Obr. (20) Vícevrstvé nanotrubičky [47]	28
Obr. (21) Jedno a dvouvrstvé nanotrubičky [48]	28
Obr. (22) Speciální typy nanotubic [49]	29
Obr. (23) Chemické nanášení par [51]	30
Obr. (24) Spletené uhlíkové vlákna [52]	31
Obr. (25) Koncentrace částic pod, na a nad perkolačním prahem [57]	36
Obr. (26) Polarizace: a) nepolárního, b) polárního dielektrika [59]	37
Obr. (27) Elektrická vodivost kompozitů s různým obsahem MWNT v grafitu a jejich závislost na mechanický ohyb [61]	39

- Obr. (28) Změny hodnot elektrických vodivostí (σ_c/σ_m) pro LDPE a HDPE v závislosti od množství sazí, kde nastavitelný parametr nahradil hodnotu stanovenou ze závislosti prodloužení při přetržení. [63]..... 42
- Obr. (29) Závislost prodloužení při přetržení (kroužky) a elektrické vodivosti (trojúhelníky) pro kompozit PP/CB, připravený lisováním (bílé body) a vstřikováním (černé body). [63]..... 42
- Obr. (30) Vztahy mezi tepelnou vodivostí a a) délkou, b) průměrem, c) mezifázovou odolností, d) objemovým podílem CNT [64]..... 43

SEZNAM TABULEK

Tab. (1) Vlastnosti elementárního prvku uhlíku [27]	21
Tab. (2) Porovnání experimentálních a teoretických hodnot [62]	41