

# **Studium dielektrických a mechanických vlastností kompozitů s epoxidovou matricí**

Bc. Tomáš Urbásek

---

Diplomová práce  
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Tomáš Urbásek  
Osobní číslo: T19394  
Studijní program: N0722A130001 Inženýrství polymerů  
Studijní obor: Inženýrství polymerů  
Forma studia: Prezenční  
Téma práce: Studium dielektrických a mechanických vlastností kompozitů s epoxidovou maticí

### Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma – jak snížit křehkost epoxidové pryskyřice s pomocí nano a mikro částic siliky ( $\text{SiO}_2$ ).
2. Modifikujte částice siliky s využitím silanů a připravte kompozity s různou koncentrací plniva.
3. Sledujte vliv koncentrace a typu silanu na mechanické vlastnosti.
4. Připravte elektrovedivé kompozity s uhlíkovým plnivem v epoxidové matici.
5. Zaměřte se na studium elektrické vodivosti systémů epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo s cílem snížit elektrovedivý perkolační práh.
6. Získaná data přehledně zpracujte a diskutujte s ohledem na zvýšení houževnatosti a snížení perkolačního prahu kompozitních materiálů.

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

**Seznam doporučené literatury:**

1. Sabu Thomas: Handbook of Multiphase polymer systems. Print ISBN:9780470714201 Online ISBN:9781119972020 |DOI:10.1002/9781119972020, 2011.
2. Clayton May, Epoxy resins, Chemistry and Technology, Second edition, Publisher CRC Press, (1987) ISBN 9780824776909 .
3. Vilčáková, J. et al, Enhanced Charpy impact strength of epoxy resin modified with vinyl terminated polydimethylsiloxane. Journal of Applied Polymer Science, 2017, DOI 10.1002/app.45720.
4. Charef Harrats, Multiphase Polymer Based Materials, An Atlas of Phase Morphology at the Nano and Micro Scale, Publisher CRC Press (2009), ISBN 9781420062175.
5. Ehrenstein Gottfried W, Polymerní kompozitní materiály. 1.vyd. V ČR, ISBN 9788086960296, 2009.
6. Knižní a časopisecké a zdroje dostupné prostřednictvím knihovny UTB ve Zlině.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlině dne 1. dubna 2021

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## ABSTRAKT

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací kompozitů na bázi epoxidové matrice s cílem dosáhnout lepších dielektrických a mechanických vlastností výsledného materiálu. Za tímto účelem byla epoxidová matrice naplněna saze nebo uhlíkovými nanotrubicemi, čímž byly získány elektrovodivé systémy. Pro tyto kompozity byla určena stejnosměrná i střídavá elektrická vodivost a reálná i imaginární složka permitivity. Ze zjištěných údajů byl pro každý typ plniva určen elektrický perkolační práh. Pro snížení křehkosti epoxidové pryskyřice byla použita silika s různou velikostí částic (60 nm až 5  $\mu\text{m}$ ) a funkcionalizací povrchu pomocí dvou organosilanů. Měření rázové houževnatosti prokázalo, že silika zlepšuje mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice, v případě modifikované siliky je zpevňující účinek ještě vyšší. Přínosem funkcionalizace siliky je pravděpodobně potlačení agregace a zvýšení smáčivosti epoxidovou matricí. Dále bylo zjištěno, že hybridní systém epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo vykazuje nižší perkolační práh než kompozit obsahující pouze uhlíkové plnivo. Výše uvedená zjištění mohou být použita při vývoji stínících materiálů proti elektromagnetickému záření nebo antistatických materiálů s vyšší houževnatostí.

Klíčová slova: kompozitní materiály, saze, uhlíkové nanotrubice, silika, epoxidová pryskyřice, organosilany, perkolační teorie, elektrická vodivost, rázová houževnatost

## **ABSTRACT**

This thesis is concerned with the preparation and characterization of composites based on epoxy matrix in order to achieve better dielectric and mechanical properties in the resulting material. For this purpose, the epoxy matrix was filled with carbon black or carbon nanotubes, creating electrically conductive systems. DC and AC electrical conductivities, as well as real and imaginary permittivity components were determined for the composites. The electric percolation threshold was determined for each type of filler from the obtained data. To make the epoxy resin less brittle, silica with differing particle sizes (60 nm – 5  $\mu$ m) and surface functionalization with two organosilanes was used. Measuring its impact strength has shown that the silica improves the mechanical properties of the epoxy resin, the effect being even stronger in the case of modified silica. The benefit of the silica functionalization is probably suppressing aggregation and creating a stronger interface with the epoxy matrix. Furthermore, it has been found that epoxy matrix / silica / carbon filler hybrid systems exhibit a lower percolation threshold than composites containing only carbon filler. The aforementioned findings can be used in the development of shielding materials against electromagnetic radiation or antistatic materials with higher toughness.

Keywords: composite materials, carbon black, carbon nanotubes, silica, epoxy resin, organosilanes, percolation theory, electrical conductivity, impact toughness

Touto cestou bych rád poděkoval své vedoucí doc. Ing. Jarmile Vilčákové PhD. za odborné vedení, cenné rady a notnou dávku trpělivosti při vzniku této práce. Dále děkuji Ing. Marku Jurčovi za vedení v laboratořích a pomoc s vyhodnocováním výsledků a se získáním teoretických základů.

Velký dík patří také mé rodině a blízkým, kteří mě podporovali během celého studia.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>12</b>
1.1 MATRICE .....	13
1.1.1 Epoxidová matrice .....	14
1.2 PLNIVA .....	16
1.2.1 Saze .....	16
1.2.2 Uhlíkové nanotrubičky .....	18
1.2.3 Silika .....	19
<b>2 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI</b> .....	<b>22</b>
2.1 ZÁKLADNÍ VZTAHY .....	22
2.2 POLARIZACE DIELEKTRIKA .....	23
2.3 PERKOLAČNÍ TEORIE .....	25
2.3.1 Význam konfigurace plniva a matrice .....	27
<b>3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI</b> .....	<b>29</b>
3.1 HOUŽEVNATOST REAKTOPLASTŮ .....	30
3.1.1 Úprava houževnatosti reaktoplastů pomocí částic siliky .....	31
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
<b>4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>38</b>
<b>5 MATERIÁLY A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA</b> .....	<b>39</b>
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	39
5.1.1 Matrice .....	39
5.1.2 Plniva.....	39
5.2 PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ .....	40
5.2.1 Příprava systémů epoxidová matrice/uhlíkové plnivo .....	40
5.2.2 Příprava systémů epoxidová matrice/silika.....	41
5.2.3 Příprava systémů epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo .....	41
5.2.4 Úprava vzorků před měřením.....	42
5.3 MĚŘÍCÍ TECHNIKA .....	42
5.3.1 V-A charakteristika .....	42
5.3.2 Měření dielektrických vlastností .....	44
5.3.3 Měření rázové houževnatosti .....	44
5.3.4 Skenovací elektronový mikroskop .....	44
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>46</b>
6.1 STRUKTURNÍ ANALÝZA .....	46
6.1.1 SEM morfologie .....	46
6.1.2 FTIR spektra.....	50



6.2	DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI SYSTÉMŮ EPOXIDOVÁ MATRICE/UHLÍKOVÉ PLNIVO .....	52
6.2.1	V-A charakteristika .....	52
6.2.2	Měření dielektrických parametrů .....	55
6.3	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST SYSTÉMŮ EPOXIDOVÁ MATRICE/SILIKA .....	61
6.4	DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI SYSTÉMŮ EPOXIDOVÁ MATRICE/SILIKA/UHLÍKOVÉ PLNIVO .....	66
6.4.1	V-A charakteristika .....	66
6.4.2	Měření dielektrických parametrů .....	67
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>72</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>74</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>79</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>81</b>

## ÚVOD

Epoxidové pryskyřice jsou reaktoplastické polymery nacházející uplatnění v široké škále aplikací jako je letectví, automobilový průmysl, elektronika či stavebnictví. Příkladem těžko nahraditelného využití epoxidů je oblast elektrické izolace, což je způsobeno jejich snadnou zpracovatelností, schopností vytvářet složité tvary a nízkými náklady. Proto se epoxidy staly spolehlivým a levným izolačním materiálem v elektrotechnickém průmyslu.

Dopravní prostředky, jako letadla nebo automobily, čím dál častěji obsahují elektronická zařízení, u nichž je nutné zajistit stínění proti elektrickým a magnetickým polím. Stínění má za úkol zvýšit elektromagnetickou odolnost od vnějších zdrojů a zároveň snížit rušivé vyzařování, aby zařízení neblaze neovlivňovala vlastním zářením své okolí. Dříve se ke stínění používaly kovy, ovšem jejich vysoká hmotnost a odrazivost elektromagnetických vln vedly ke snaze je nahradit lehčími materiály se schopností záření pohlcovat. Pozornost se proto upřela na reaktoplastické matrice, které v kombinaci s elektricky vodivými nebo magnetickými plnivými vytváří vhodné kompozitní materiály pro stínící konstrukce a nátěry.

Navzdory mnoha výhodám mají epoxidové pryskyřice zásadní nedostatek, a tím je jejich velká křehkost. Ta mnohdy představuje limitaci v jejich použití, proto je vynakládáno nemalé úsilí ve snaze zlepšit jejich mechanické vlastnosti. Přispět k tomu mohou anorganická plniva, jako je silika, která mohou rázovou houževnatost zvýšit. Lepšího zpevňujícího účinku lze také dosáhnout modifikací povrchu plniva, což může vést k vyšší mezifázové adhezi a minimalizaci tvorby agregátů, čímž dochází k lepším mechanickým vlastnostem kompozitu.

Jedním z cílů této práce bylo sledovat dielektrické vlastnosti kompozitních systémů epoxidová matrice/uhlíkové plnivo v závislosti na typu a koncentraci plniva. Dále byl zkoumán účinek siliky na rázovou houževnatost kompozitů při využití různých koncentrací, velikostí částic a povrchových modifikací plniva pomocí organosilanů. Poté byly studovány dielektrické vlastnosti hybridních systémů obsahujících uhlíkové plnivo i siliku s cílem zjistit, zda dojde k poklesu elektrického perkolačního prahu.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**



Samotné plnivo může být částicového nebo vláknitého tvaru. V případě vláknitých plniv lze při správné orientaci v matici dosáhnout rozdílných vlastností v různých směrech. Tomuto jevu se říká *anizotropie*. To znamená, že ve směru orientace vlákna lze očekávat podstatně vyšší pevnost, kdežto v ostatních směrech je pevnost nižší. Proto při jednoosém zatížení se používají kompozity s jednosměrnou orientací vláken, ovšem při složitějším zatížení je vhodné použít více vrstev s různou orientací [1].

## 1.1 Matrice

Hlavním úkolem matrice je zajištění celistvosti kompozitní struktury, tedy vytvoření vnějšího tvaru a dokonalého spojení nosné části. Ke správné fixaci výztuže je nutné zajistit dobrou adhezi, čímž dochází ke vzniku rozhraní mezi plnivem a maticí. Ve výsledku jsou tak vlákna (či částice) spojena v kompaktní celek. Dále matrice zajišťuje přenos napětí na vlákna při vnějším zatížení, při nerovnoměrném zatížení vláken nebo při přerušení vláken. V neposlední řadě vytváří vnější funkční povrch tělesa a estetický vzhled [1].

Polymerní matrici mohou tvořit:

- reaktoplasty
- termoplasty
- elastomery.

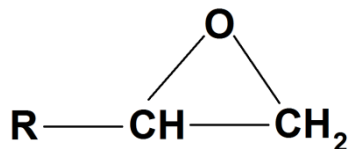
Mimo polymery se může jednat též o matrice kovové, keramické, skleněné nebo uhlíkové.

Důležitá je také volba technologie zpracování matrice. Ta závisí na způsobu použití kompozitu, objemu výroby nebo geometrii vyráběných dílů. Mezi nejvýznamnější patří:

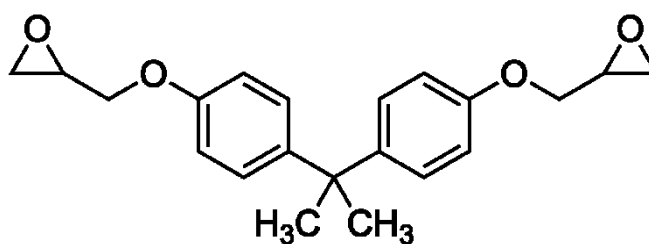
- Ruční kladení (*Hand Lay-up*)
- Stříkání (*Fiber Spray-up*)
- Kladení prepregů s následným vytvrzením (*Prepreg Lay-up*)
- Vakuová infuze (*Vakuum Infusion*)
- Lisování se vstříkem (*Resin Transfer Moulding*)
- Navíjení (*Filament Winding*)
- Pultruze [2].

### 1.1.1 Epoxidová matrice

Pojmem epoxidy jsou myšleny sloučeniny, které ve své struktuře obsahují alespoň jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu (*Obr.2*). Tato skupina je velice reaktivní, čehož se využívá při vytvrzovacích reakcích makromolekulárních látek.

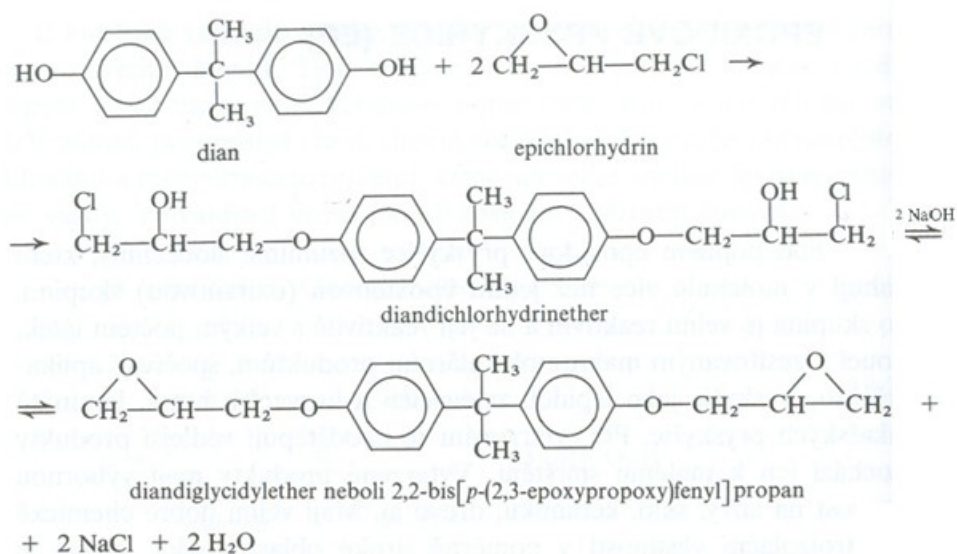


*Obr.2: Epoxidová skupina.*



*Obr.3: Molekula pryskyřice DGEBA.*

Během mé práce byla využívána pryskyřice diandiglycidylether (neboli 2,2-bis[*p*-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan), zkráceně DGEBA (*Obr.3*). Ta patří mezi nejpoužívanější typy epoxidové pryskyřice, první její syntéza byla provedena již ve 30. letech minulého století. Přípravuje se alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanem známým též jako bisfenol A (*Obr.4*) [2].



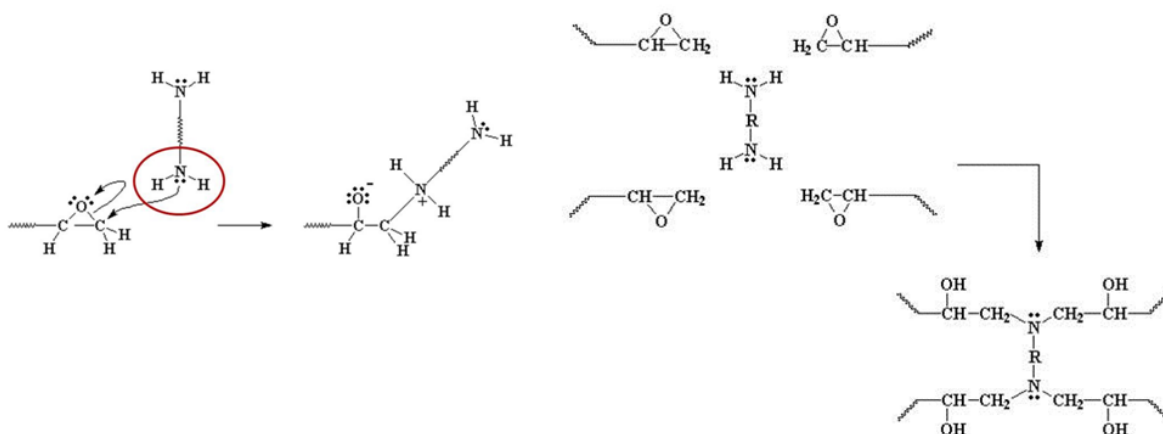
*Obr.4: Syntéza epoxidu DGEBA [2].*

Sítování epoxidových pryskyřic se provádí pomocí *tvrdidel*, což jsou látky schopné reagovat s epoxidovou skupinou, čímž se stávají součástí nově vzniklé sítě. Mimo to mohou tvrdidla pouze iniciovat polymeraci epoxidových skupin za vzniku sítě složené ze segmentů epoxidové pryskyřice [2].

Mezi nejběžnější tvrdidla patří:

- alifatické polyaminy (DETA – diethylentriamin, TETA – triethyltetraamin)
- aromatické polyaminy
- versamidy (kondenzační produkty polyaminů s nenasyc. mastnými kyselinami)
- anhydridy karboxylových kyselin

Samotné sítování probíhá pomocí adice na epoxidovou skupinu, k čemuž je nezbytné, aby sítovací činidlo mělo kyselý vodík. Samotný mechanismus reakce můžeme vidět na *Obr.5*, kde je znázorněno, jak elektrony diaminu atakují na elektrofilní uhlík v epoxidové skupině, čímž vzniká záporný náboj na kyslíku a kladný náboj na uhlíku. Následně volný elektronový pár oddělí vodík z amonného dusíku a vytvoří OH skupinu a aminovou skupinu [2].



*Obr.5: Průběh reakce epoxidové skupiny s diaminem [2].*

Výhodou epoxidových pryskyřic je fakt, že během vytvrzování se neuvolňuje žádný vedlejší produkt a dochází jen k malému smrštění (ve srovnání například s nenasycenými polyestery). Navíc vynikají i svou dobrou adhezí, což je způsobeno přítomností hydroxylových skupin uvnitř řetězce.

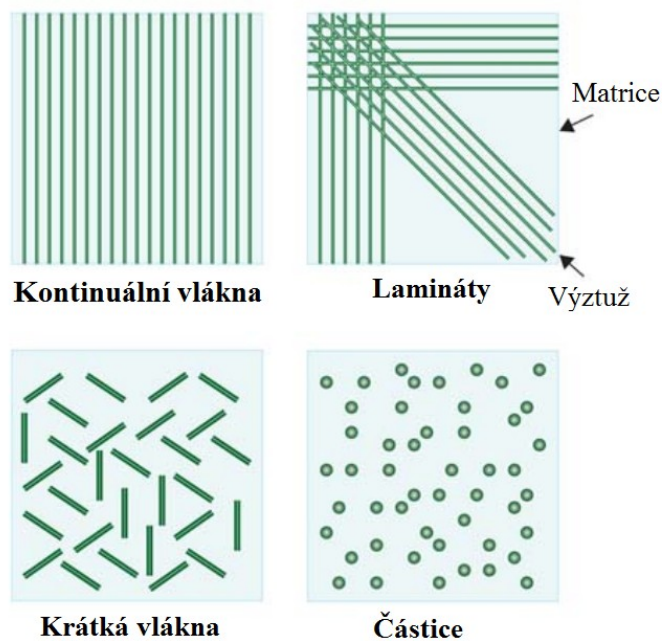
## 1.2 Plniva

Plniva nemusí sloužit pouze ke zlepšení mechanických vlastností, může se pomocí nich modifikovat i tepelná či elektrická vodivost. Mezi důležité vlastnosti patří jejich tvar, velikost, hustota, plocha povrchu či kompatibilita plnivo-matrice.

Podle tvaru je můžeme rozdělit na:

- částicové - kulovité
  - destičkovité
  - jehličkovité
- vláknité - krátká vlákna
  - dlouhá vlákna
  - kontinuální vlákna.

Vláknitá plniva se mohou použít pro přípravu *laminátů*, což je druh kompozitu tvořený několika vrstvami stejného nebo různého materiálu, kde může být různá orientace výztuže.



Obr.6: Náčrt typů plniv v matrici [34].

### 1.2.1 Saze

Saze (*CB – carbon black*) patří mezi nejběžnější typ plniva, nejčastěji jsou používány v pneumatikách. Mimo zlepšení mechanických vlastností se využívají jako UV absorbéry, čímž chrání výrobky před degradací slunečním zářením. Mimo to je lze využít i pro zvýšení elektrické vodivosti. Saze jsou složeny převážně z amorfního a krystalického



(grafitického) uhlíku. Díky moderním postupům výroby jsme schopni přizpůsobit vlastnosti sazí dle požadavků dané aplikace. Vyrábí se nedokonalým spalováním organických látek v plynné fázi. V závislosti na procesních podmínkách (použité suroviny, přísady, teploty) lze připravit různé typy sazí s různou velikostí částic a morfologií agregátů [3].

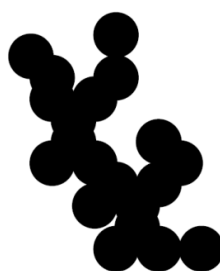
### 1.2.1.1 Výroba sazí

Nejběžnějším typem vyráběných sazí jsou *retortové saze* připravované kontinuální částečnou oxidací (směs zemního plynu, odpadních olejů a dehtu). Surovina je predehřátá a vstříknuta do plamene, kde je obsah kyslíku natolik nízký, že dochází převážně jen k oxidaci vodíku v molekulách a uhlík zůstává ve formě sazí. Rozklad probíhá při teplotě 1200 °C až 1800 °C, přičemž s rostoucí teplotou klesá velikost primárních částic [3].

Jinou metodikou lze vyrobit *termické saze*, u kterých probíhá termický rozklad zemního plynu za nepřítomnosti vzduchu ve dvou komorách. Tyto saze se vyznačují menším měrným povrchem (okolo 6 m<sup>2</sup>/g) [3].

### 1.2.1.2 Mechanismus vzniku sazí

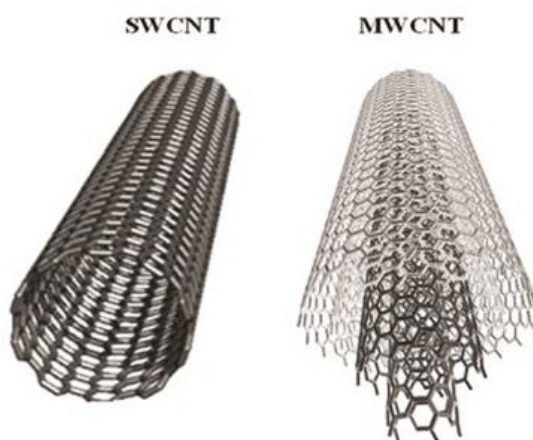
Předpokládá se, že termickým rozkladem vznikají radikály C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, které následně vytváří cyklické struktury v kapalném stavu. Výchozí kapičky (2 až 5 nm) se postupně spojují ve větší a stabilnější kapalně částice (10 až 20 nm), ve kterých vlivem dehydrogenace uhlíkových struktur roste viskozita kapaliny a dochází k následnému vzájemnému spékání těchto kulových primárních částic do *agregátů* (Obr. 7). Agregáty mohou být uspořádány do různých tvarů s různým počtem primárních částic. Velikost primárních částic, tvar a rozdělení velikostí agregátů se nazývá *primární struktura*. Působením tlaku se agregáty spojují do větších útvarů, *aglomerátů*. Jejich tvorba je pro aplikace nežádoucí, proto se je snažíme dispergovat na menší jednotky, přičemž agregát je nejmenší útvar, na který lze aglomerát rozbít [3].



Obr. 7: Schéma sazového agregátu [3].

### 1.2.2 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (*CNT – carbon nanotube*) jsou protáhlé duté útvary, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíků. V průměru mohou mít 1 až 100 nm a na délku až 100  $\mu\text{m}$ . Jejich první příprava byla realizována v 90. letech minulého století, dle jejich struktury je můžeme rozdělit na jednostěnné (*SWCNT – singlewall carbon nanotube*) a mnohostěnné (*MWCNT – multiwall carbon nanotube*). CNT se vyznačují svou vysokou chemickou stabilitou a elektrickou vodivostí. Tyto vlastnosti jsou způsobeny vysokým poměrem délky k průměru a přítomností  $\pi$ - $\pi$  vazeb mezi sousedními uhlíky [4].



Obr.8: Schéma uhlíkových nanotrubiček [5].

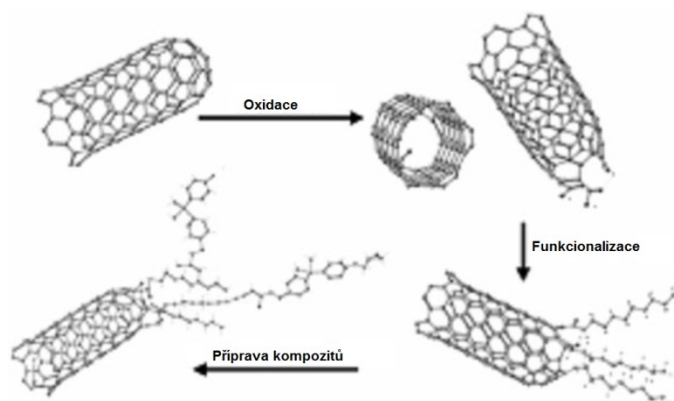
Jako u většiny nanoplňiv podléhají CNT nežádoucí aglomeraci. Aby byl plně využit jejich potenciál, je třeba řádně provést jejich dispergaci. Ta se provádí buď v rozpouštědle za asistence ultrazvuku, nebo až v polymerní tavenině působením smykového míchání. Je ale třeba brát na vědomí, že energie určená k dispergaci může vést také ke zkracování CNT a tím ke snižování poměru délky stran [6].

#### 1.2.2.1 Výroba uhlíkových nanotrubiček

Pro výrobu uhlíkových nanotrubiček lze využít mnoho různých metod, přičemž výsledné vlastnosti CNT závisí na zvolené metodice a výrobních parametrech. Nejjednodušší a nejlevnější metodou je využití *obloukového výboje*, čímž ale získáme převážně krátké CNT s náhodnými délkami. Dražším způsobem je *laserové vypařování*, během kterého jsme schopni získat nanotrubičky o velké čistotě. K zajištění velkoobjemové výroby slouží *metoda chemické depozice par uhlíku (CVD)*, což představuje levnou produkci nanotrubiček s četnými strukturálními defekty [7].

### 1.2.2.2 Funkcionalizace uhlíkových nanotrubic

Největším problémem při přípravě kompozitních materiálů s CNT je špatná smáčivost trubic polymerní matricí. Jedním z možných řešení je chemická modifikace povrchu plniva. Během funkcionizace se modifikátor s funkčními skupinami adsorbuje na povrch nanotrubic. Zde dochází k jeho chemickému navázání vlivem *Van der Waalsových sil* nebo vznikem *kovalentní vazby*. Jelikož jsou uhlíkové nanotrubice obvykle zakončeny reaktivnějšími fullerénovými molekulami, k navázání modifikátoru dochází přednostně na koncích (Obr.9) [8].



Obr.9: Schéma funkcionizace uhlíkových nanotrubic [8].

### 1.2.3 Silika

Silika je srážený oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ , který se uplatňuje jako ztužující plnivo, převážně v kaučukových směsích pro pneumatiky či podrážky na boty. Silika se obvykle vyrábí kyselým srážením vodného roztoku křemičitanu sodného. Při srážení se tvoří bílé, amorfnní částice (primární částice). Tyto kulovité částice (stejně jako u sazí) následně vytváří agregáty a aglomeráty. Výsledné vlastnosti závisí na struktuře částic, její podoba se dá ovlivnit výrobními parametry jako teplotou, mícháním, koncentrací či pH. Od toho se odvíjí velikost měrného povrchu či prostorové uspořádání primárních částic [3].

Povrch siliky obvykle obsahuje 4 až 8 % adsorbované vody, *siloxanové skupiny*  $\text{Si-O-Si}$  a *silanové skupiny*  $\text{Si-OH}$ . Silanové skupiny jsou velice reaktivní a jsou zásadní při modifikačních reakcích s *organosilany* [3].

### 1.2.3.1 Modifikace povrchu siliky pomocí organosilanů

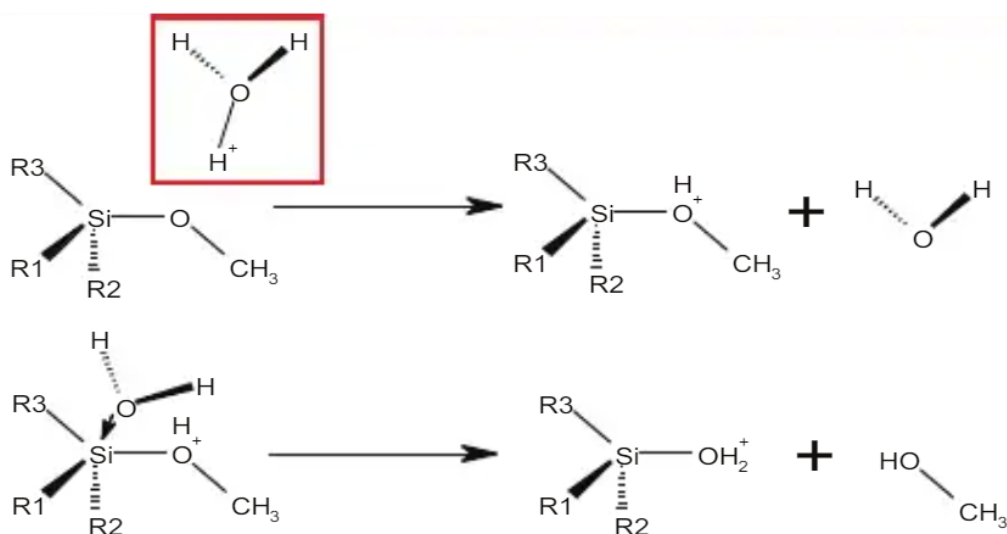
Účelem chemické modifikace siliky je vytvoření pevné vazby mezi anorganickým plnivem a organickou maticí. Využít se k tomu mohou organosilany, což jsou látky obsahující se své struktuře atom křemíku. Na atom křemíku jsou navázány čtyři substituenty, jejichž podoba dává molekule výsledné vlastnosti. Nejčastěji se jedná o tři anorganické reaktivní skupiny (*alkoxy*, *methoxy* nebo *ethoxy* skupiny) a jednu organickou skupinu, i když někdy může obsahovat pouze dvě alkoxy skupiny, přičemž jedna z alkoxy skupin je nahrazena methylovou skupinou. Obecný vzorec organosilanu tedy je [9]:



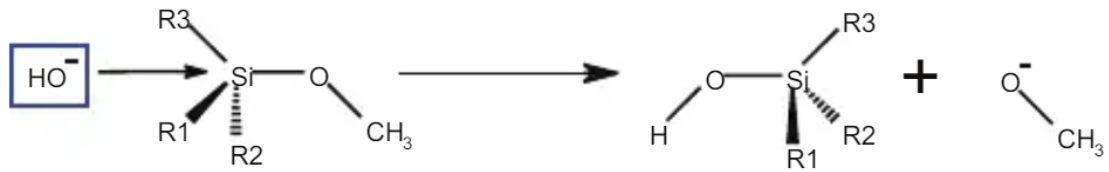
kde:  $x + y = 4$ ;  $R$  je *alkyl*, *aryl* nebo jiná organofunkční skupina (schopná reagovat s polymerem);  $OR'$  je *methoxy* nebo *ethoxy* skupina.

Přítomná organická skupina může být reaktivní (*amino*, *epoxy* či *methakrylátové skupiny*) nebo nereaktivní (*methyl*, *butyl*, *octyl* nebo *fenylové skupiny*). Pro správnou funkčnost organosilanu je nutné nejprve provést jeho hydrolyzu a kondenzační reakci. Jen díky tomu dokáže spojit anorganickou složku (plnivo) s organickou (maticí). Pro hydrolyzu je nutné použít katalyzátor – kyselinu nebo zásadu [9] [10].

Pokud je reakce kyselé katalyzována, dochází na vazbě Si–O k protonaci za vzniku methoxidové skupiny. Následně se sama voda zúčastní reakce, naváže se na vzniklou sloučeninu za odštěpení alkoholu (*Obr. 10*). Pokud reakce probíhá v zásaditém prostředí, na vazbu Si–O atakuje hydroxylový iont, čímž dochází k navázání -OH skupiny na atom křemíku a k odštěpení metoxidového iontu (*Obr. 11*) [10].



Obr.10: Kyselé katalyzovaná hydrolyza organosilanu [10].



Obr.11: Bazicky katalyzovaná hydrolyza organosilanu [10].

Po hydrolyze organosilanů dochází ke vzniku *silanolů*, které následně reagují s anorganickým povrchem za vzniku kovalentních vazeb mezi silanem a anorganickou složkou. Poté dochází na rozhraní obou složek ke kondenzaci silanolů mezi sebou a vzniká zesíťovaná *siloxanová struktura*. Druhým krokem je reakce s organickou složkou (polymerní matricí). Zde je důležitým faktorem, aby silan a polymer měly podobnou reaktivitu. Pokud organosilan obsahuje ve své struktuře epoxy či aminovou skupinu, lze tento modifikátor s výhodou použít při vytvrzování epoxidových (či jiných) pryskyřic [9].

## 2 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

Mezi pevnými látkami existuje skupina látek nazývaných *dielektrika* (izolanty), což jsou látky schopné *polarizace*. Jinými slovy skrz tyto materiály může procházet elektrické pole, ale náboje jsou zde vázány a nemohou se tak vlivem elektrického pole pohybovat jako je tomu u vodičů. K popisu vlastností dielektrik z makroskopického hlediska slouží *permitivita* a *dielektrická susceptibilita*. Z atomového hlediska jsou obě tyto veličiny dány schopností atomů a molekul reagovat na vnější elektrické pole. Tyto atomy (či molekuly):

- a) mají trvalý dipólový moment – *polární látky*
- b) nemají trvalý dipólový moment – *nepolární látky*.

U nepolárních látek dipóly vznikají až v důsledku působení vnějšího pole (bez vnějšího elektrického pole je dipólový moment nulový). Z řad polymerů můžeme mezi polární látky zařadit například *polyvinylalkohol (PVOH)*, *polyvinylchlorid (PVC)* či *polymetylmetakrylát (PMMA)*, jako nepolární látky například *polyolefiny (PE nebo PP)* či *teflon (PTFE)* [11].

### 2.1 Základní vztahy

V soustavě SI pro izotropní systém lze permitivitu a dielektrickou susceptibilitu popsat pomocí vztahu vektorů *elektrického pole*  $\vec{E}$  a *elektrické indukce*  $\vec{D}$  [ $C\ m^{-2}$ ]:

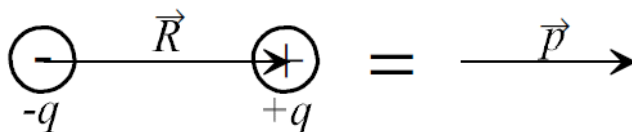
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \eta_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (2)$$

kde:  $\vec{P}$  je vektor polarizace [ $Cm^{-2}$ ], ( $\vec{P} = \varepsilon_0 \eta_e \vec{E}$ );  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua [ $8,8542 \cdot 10^{-12} F/m$ ];  $\eta_e$  je dielektrická susceptibilita [ $1$ ];  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita prostředí [ $1$ ]. V případě anizotropního prostředí nejsou vektory  $\vec{E}$  a  $\vec{D}$  rovnoběžné, tudíž  $\eta_e$  a  $\varepsilon_0$  jsou tenzory [11].

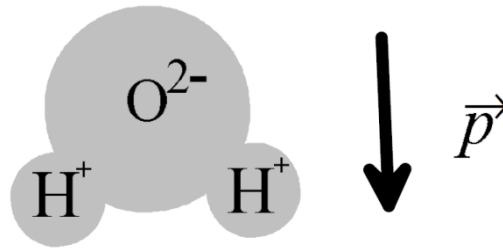
Výsledné dielektrické vlastnosti nejsou určeny izolovanými atomy, ale dipóly, proto je nutné definovat *dipólový moment* dipólu (Obr.12):

$$\vec{p} = q\vec{R} \quad (3)$$

kde:  $q$  je náboj dipólu [ $C$ ] a  $\vec{R}$  je vzdálenost mezi náboji [ $m$ ].



Obr.12: Dipólový moment [11].



Obr.13: Permanentní dipólový moment molekuly vody [11].

Každá asymetrická molekula má trvalý dipólový moment (Obr.13). Celková polarizace  $\vec{P}$  dielektrika je rovna sumě všech dipólových momentů v určité objemové jednotce:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = \sum_i q_i \vec{R}_i \quad (4)$$

## 2.2 Polarizace dielektrika

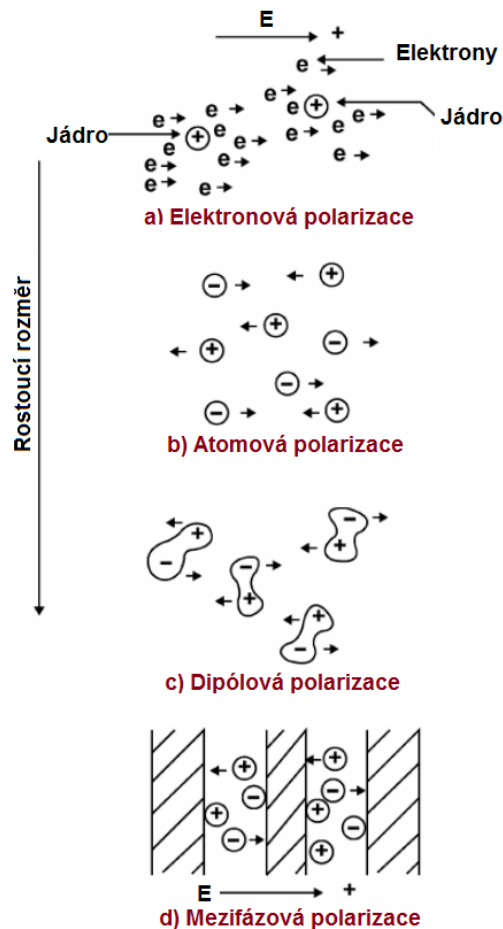
Po umístění dielektrika do elektrického pole dochází k posunu nosičů náboje ve směru pole. Tím vzniká asymetrické rozložení náboje, čímž dochází k indukci dipólového momentu  $\vec{p}$ . Vlivem polarizace můžeme v materiálu pozorovat jevy spojené s dielektrickou konstantou a indexem lomu světla. Samotný pružný pohyb nosičů náboje během polarizace je závislý na mikroskopické struktuře dielektrika. Schopnost polarizace vlivem této mikroskopické struktury popisuje veličina *polarizovatelnost*  $\alpha$  [ $C\ m^2\ V^{-1}$ ]:

$$p = \alpha E_{lok} \quad (5)$$

kde:  $p$  je dipólový moment [ $C\ m$ ];  $E_{lok}$  je lokální elektrické pole [ $V\ m^{-1}$ ].

Polarizovatelnost tedy vyjadřuje míru změny mikrostruktury dielektrika lokálním působením vnějšího elektrického pole. Jinými slovy lze říct, že polarizovatelnost je vlastností atomů (na rozdíl od permitivity, která závisí na způsobu, jakým je materiál z atomů sestaven) [11,12].

Celková polarizace se skládá z několika příspěvků, které neprobíhají okamžitě, ale jsou funkcí času. Nejrychlejšími polarizacemi jsou *elektronová polarizace* ( $\sim 10^{-15}$  s) způsobená posunem vnějších elektronů a *atomová polarizace* ( $\sim 10^{-13}$  s) zapříčiněná pohybem atomů. Tyto dva typy polarizace probíhají u všech látek (polárních i nepolárních). U polárních látek se může uplatnit *dipólová polarizace* vlivem natočení dipólů ve směru elektrického pole a u heterogenních systémů *mezifázová polarizace*, která je ze všech mechanismů polarizace nejpomalejší a je spojená s energetickými ztrátami, ovšem její příspěvek je největší [11,12].



Obr.14: Typy polarizace [12].

V heterogenním systému s trvalými dipóly se mohou projevit všechny mechanismy polarizace, ovšem jak už bylo naznačeno, jejich přírůstek je různý. Pokud jsou změny elektrického pole příliš rychlé, projeví se pouze mechanismus schopný dostatečně rychlé reakce na změny elektrického pole [11].

Pokud je frekvence elektrického pole vysoká, lze permitivitu vnímat jako komplexní veličinu. Reálná část odpovídá polarizaci dielektrika, která se mění ve fázi s přiloženým polem, imaginární část je spojena s dielektrickými ztrátami:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (6)$$

kde:  $\varepsilon'$  je reálná část permitivity;  $\varepsilon''$  je imaginární část permitivity, respektive ztrátové číslo.

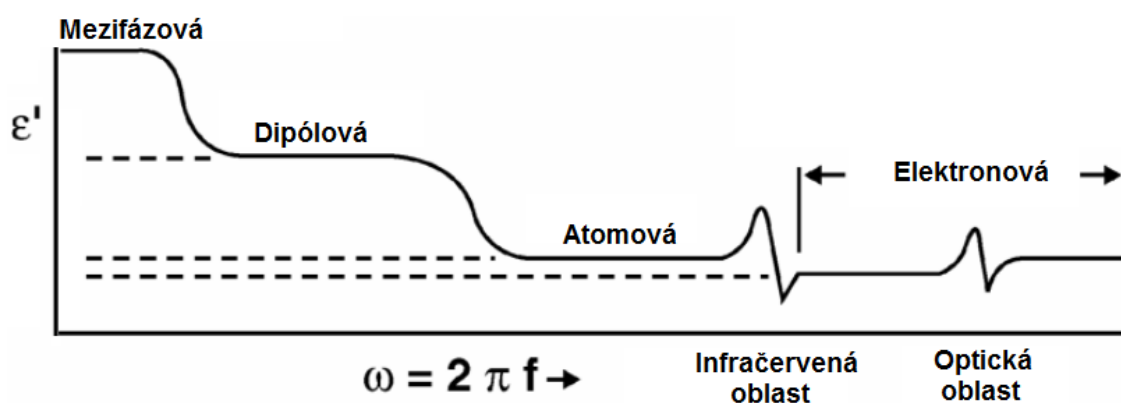
Poměru imaginární a reálné složky odpovídá *ztrátový úhel*  $\text{tg } \delta$ :

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (7)$$



Ztrátový úhel slouží k materiálové klasifikaci, materiály s  $\text{tg } \delta \gg 1$  lze považovat za vodiče, kdežto materiály s  $\text{tg } \delta \ll 1$  se chovají jako izolanty.

Jak lze vidět na *Obr.15*, příspěvek jednotlivých typů polarizace je frekvenční závislostí. Atomová polarizace se projevuje od nejmenších frekvencí až po infračervené frekvence. K dipólové polarizaci dochází až po mikrovlnné frekvence, v závislosti na přítomnosti bipolárních molekul a odporu vůči rotaci molekul, který představuje vnitřní struktura materiálu. Mezifázovou polarizaci je většinou možné pozorovat při nižších frekvencích [12].



*Obr.15: Frekvenční závislost reálné složky permitivity [12].*

### 2.3 Perkolační teorie

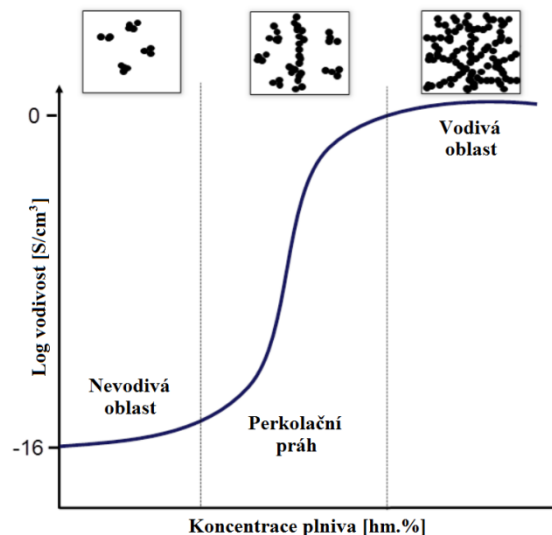
Perkolační teorie představuje statistický model výpočtu pravděpodobnosti vzniku kontinuální cesty ve sledovaném objemu. Pochopit funkčnost této teorie lze při představě vysoce porézního kamene, který je vhozen do vody. Podstatou perkolační teorie je určit pravděpodobnost, že se voda skrz póry dostane až do středu kamene, přičemž sledovanými parametry bude velikost, tvar a četnost dutin. Jiným příkladem může být představa nádoby naplněné kuličkami, přičemž určitý počet náhodných kuliček bude mít jinou barvu. Předmětem perkolační teorie je určit pravděpodobnost, že se barevné kuličky vzájemně dotýkají a vytváří tak kontinuální cestu skrz nádobu. K tomu, aby se tak stalo, je nutné konkrétní minimální množství barevných kuliček, aby se vzájemně dotýkaly. Tento procentuální podíl představuje prahovou hodnotu perkolace, pod touto hraniční hodnotou je vznik kontinuální cesty velice nepravděpodobný. Mimo množství ovlivňují pravděpodobnost propojení systému i jiné faktory, jako je distribuce kuliček v prostoru [35].

Pro perkolační teorii při sledování elektrické vodivosti kompozitních materiálů na bázi vodivého plniva v polymerní matrici je důležitá celá řada vlastností plniv: *tvar*, *velikost*, *plocha povrchu* či *dispergace* plniva. Kritickým faktorem ale zůstává *koncentrace* plniva, která představuje sledovaný parametr pro určení vodivosti  $\sigma$  perkolačního systému [13]:

$$\sigma = \sigma_0(v - v_k)^t \quad (8)$$

kde:  $\sigma_0$  je měrná vodivost vodivé fáze [ $S\ cm^{-1}$ ];  $v$  je koncentrace vodivého plniva [%];  $v_k$  je kritická koncentrace vodivého plniva [%];  $t$  vyjadřuje rychlost změny vodivosti v závislosti na koncentraci vodivé složky.

Kritická koncentrace plniva  $v_k$  představuje minimální podíl nutný ke vzniku souvislého vodivého řetězce makroskopické délky. Proto se tato kritická hodnota nazývá *perkolační práh* (Obr.16) [13].

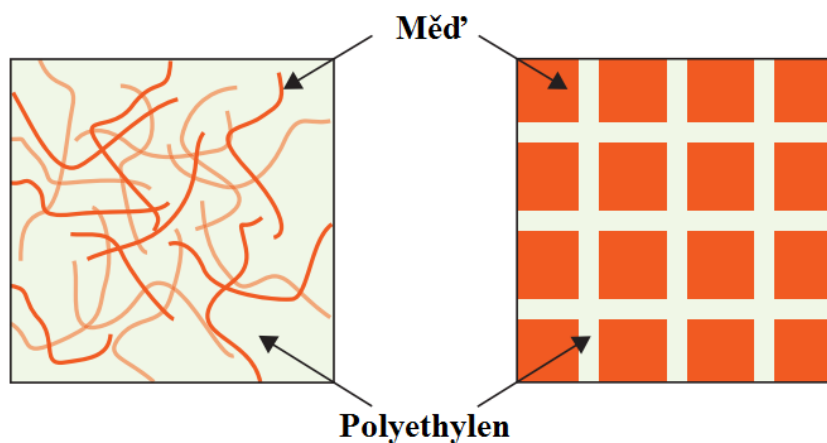


Obr.16: Průběh vodivosti v závislosti na koncentraci plniva [14].

Pokud se pohybujeme v oblasti koncentrací nižších než je prahová hodnota, vodivost s rostoucím podílem plniva roste jen mírně. To je způsobeno příliš velkými vzdálenostmi mezi částicemi, proto není možný větší pohyb náboje. Ve chvíli, kdy koncentrace překročí perkolační práh, vodivost skokově vzroste o několik řádů. To je způsobeno vznikem vodivé cesty v nevodivé matrici, pomocí které může docházet k přenosu náboje. Jinými slovy se z nevodivého materiálu po překročení prahové koncentrace plniva stává materiál vodivý. Ve vodivé oblasti další zvyšování podílu plniva zvyšuje vodivost jen mírně [13].

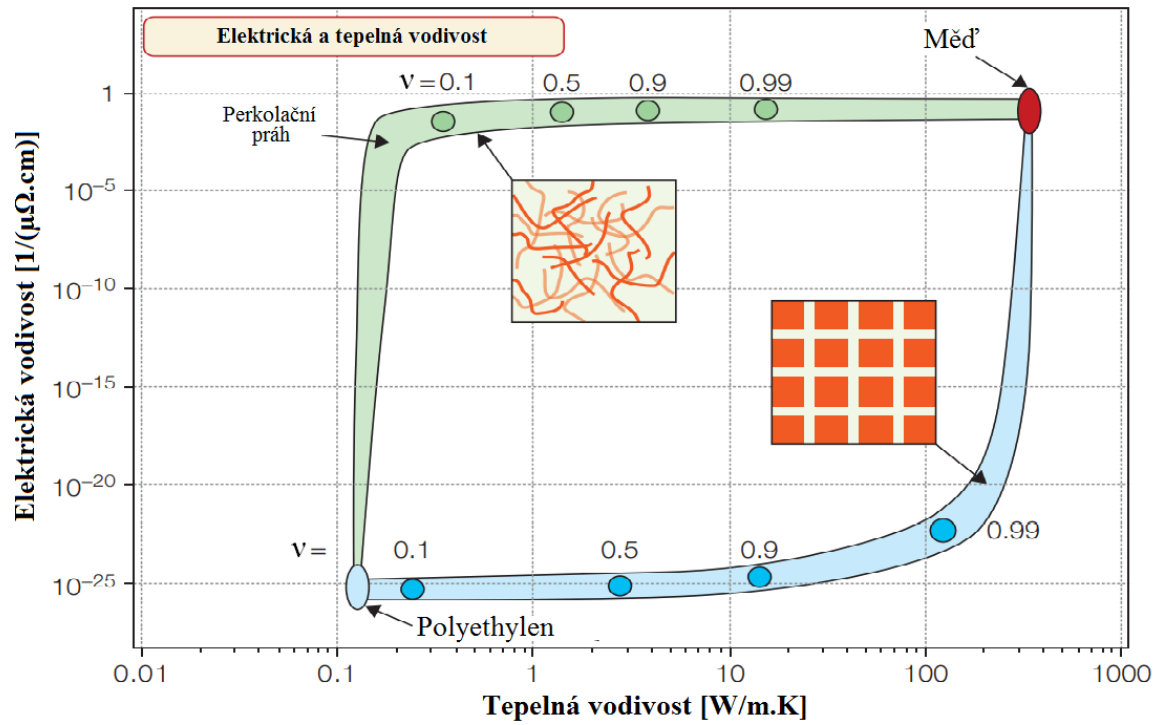
### 2.3.1 Význam konfigurace plniva a matrice

Všeobecně se předpokládá, že materiály, které jsou dobrými elektrickými vodiči, budou také dobrými tepelnými vodiči. V přírodě se téměř nevyskytují materiály s vysokou elektrickou a nízkou tepelnou vodivostí či naopak. Příkladem může být měď, která vyniká jako výborný elektrický i tepelný vodič či naopak čistý PE, který se v obou případech chová jako izolant. Pokud ale tyto dva materiály zkombinujeme, jsme schopni výrazně ovlivňovat výsledné vlastnosti kompozitního systému. Klíčovou úlohu bude hrát geometrie plniva, což znázorňuje *Obr.17*, kde lze vidět dvě zcela odlišné konfigurace. Plnivo v levém kompozitu je ve formě jemných měděných vláken. Pravý kompozit je tvořen několika ortogonálními PE vrstvami oddělující jednotlivé měděné bloky [35].



*Obr.17: Dvě rozdílné konfigurace mědi a polyethylenu [35].*

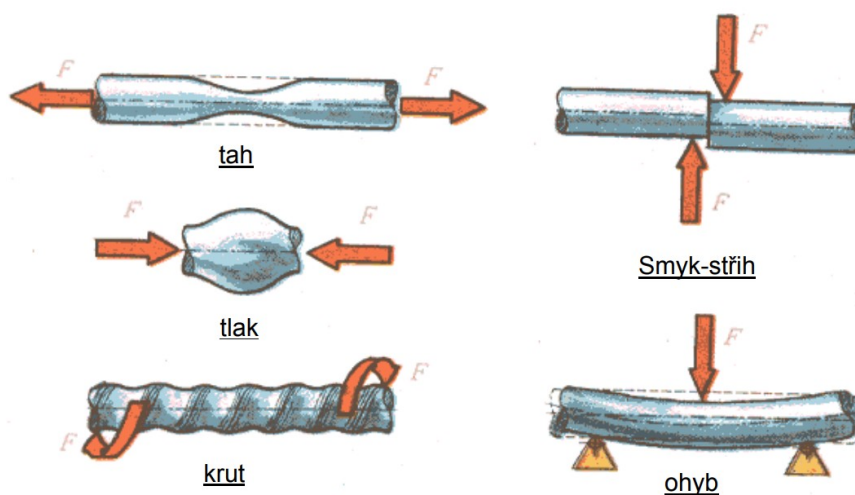
Jaký význam má rozložení plniva-matrice na výsledné vlastnosti lze vidět na *Obr. 18*. Kompozitní systémy s měděnými vlákny vykazují vysokou elektrickou vodivost, ale nízkou tepelnou vodivost, u systému s měděnými bloky to je naopak. Chování obou kompozitů se tak dramaticky liší, což nám umožňuje vytvářet systémy s extrémními kombinacemi vlastností, kterých u homogenních materiálů nedosáhneme. Kompozitní materiály prvního typu se hojně používají k elektrickému stínění počítačových a televizních skříní. Ty druhého typu mohou najít uplatnění jako chladiče výkonové elektroniky, kde by velké elektrické vedení mohlo vést ke zkratu či k elektrickým ztrátám [35].



Obr.18: Odlišné vodivostní vlastnosti dvou kompozitů s rozdílnou konfigurací [35].

### 3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Při výsledné aplikaci mohou být materiály vystaveny různým namáháním, jako je *tah*, *tlak*, *krut*, *smyk* či *ohyb* (Obr.19). Většinou tato zatížení nepůsobí samostatně, ale v různých kombinacích. Nezbytností materiálu, aby těmto namáháním odolal, je mít určité mechanické vlastnosti, jako *pevnost*, *pružnost*, *houževnatost*, *tvrdost* atd. Síla působící zatížení může být *statická* (pozvolné zvětšování zatížení, působí minuty, dny, roky) nebo *rázová* (působení síly nárazově během zlomku vteřiny). Dobrá znalost způsobu zatížení je velice důležitá pro správný návrh kompozitního materiálu pro danou aplikaci. Zásadní je také provozní teplota, která (obzvlášť u polymerů) může výrazně měnit mechanické vlastnosti. [15,16]



Obr.19: Základní druhy namáhání [15].

Pro pružná tělesa vystavena tahovému nebo tlakovému namáhání platí *Hookův zákon*, který popisuje lineární závislost deformace a napětí:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (9)$$

kde:  $\sigma$  je působící napětí [Pa],  $E$  je Youngův modul pružnosti [Pa] a  $\varepsilon$  je způsobená poměrná deformace [1].

Pokud je těleso vystaveno smykovému namáhání, místo *Youngova modulu pružnosti v tahu*  $E$  se uplatňuje *smykový modul pružnosti*  $G$ . Působí-li na materiál tlaková síla, používá se třetí modul: *objemový modul pružnosti*  $K$ . Výsledná deformace (prodloužení, stlačení) způsobená axiální silou bývá spojena s opačnou deformací (kontrakcí nebo expanzí) v bočním směru. Poměr bočního namáhání k podélnému namáhání je čtvrtá konstanta

elastického chování, která se nazývá *Poissonův poměr*  $\nu$ . Pro malé deformace platí pro zmíněné elastické parametry následující korelace [16]:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (10)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (11)$$

kde:  $E$  je modul pružnosti v tahu [Pa],  $G$  je modul pružnosti ve smyku [Pa],  $K$  je modul objemové pružnosti [Pa] a  $\nu$  je Poissonův poměr [1].

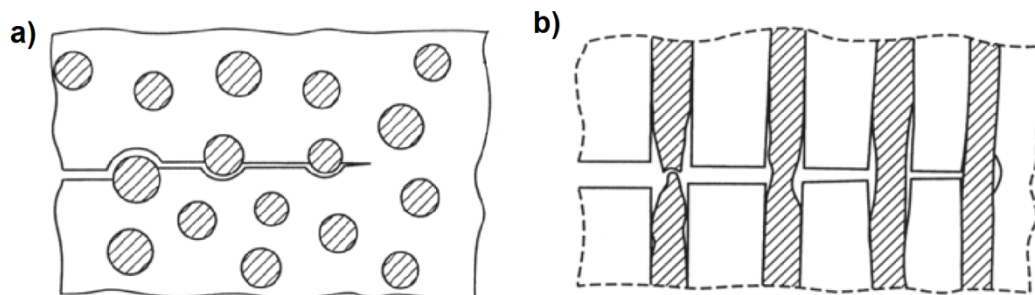
### 3.1 Houževnatost reaktoplastů

Kompozitní materiály na bázi reaktoplastické matrice nabízí díky své sesíťované struktuře mnohé užitečné vlastnosti jako například vysokou pevnost a rozměrovou stálost. Ovšem tyto materiály mohou mít nízkou odolnost vůči vzniku a šíření trhlin. Jinými slovy bývají reaktoplasty vlivem vysoké hustoty příčných vazeb sítě *křehké*. Pokud jsou tyto křehké materiály vystaveny vysokým rázovým zatížením, nedokážou pohltit vzniklou energii a následkem toho dochází ke vzniku trhlin (*lomů*). Vzniklé lomy lze rozdělit na:

- *lomy stabilní* (houževnaté) – pro jejich šíření je nutné dodat energii
- *lomy nestabilní* (křehké) – šíří se účinkem akumulované vnitřní energie.

Křehký lom představuje nebezpečné narušení struktury materiálu, jelikož se dokáže šířit velice rychle při malé spotřebě energie a nepatrné deformaci. Pro zvýšení houževnatosti je nutné do systému vnést mechanismus, který dokáže pohltit energii při mechanickém namáhání. Posloužit k tomu může například [16]:

- přimíchat pružný polymer
- začlenit flexibilní řetězce do struktury sítě
- použít plniva (*Obr.20*)
- snížit hustotu příčných vazeb.



Obr.20: Schéma šíření lomu v matrici vyztužené a) kulovitým plnivem b) tuhými vlákny [17].

### 3.1.1 Úprava houževnatosti reaktoplastů pomocí částic siliky

Reaktoplastické polymery nachází díky svým výjimečným vlastnostem (výborná přilnavost, vysoká pevnost a tvrdost, chemická a tepelná odolnost) celou řadu uplatnění v různých průmyslových aplikacích. Jejich nedostatky (nízká houževnatost, špatná odolnost vůči iniciaci a šíření trhlin) představují limitaci v jejich použití. Proto je v posledních desetiletích vynaloženo velké úsilí při pokusech o zlepšení rázové houževnatosti pomocí různých přísad. Jedním z možných aditiv pro zlepšení rázových vlastností je silika, ať už ve své čisté podobě nebo modifikovaná.

#### 3.1.1.1 Úprava vlastností pomocí čisté siliky

Že lze rázovou houževnatost reaktoplastů zvýšit přidáním siliky dokazuje například studie Lianga a kol. [18]. Zde byly připraveny kompozity použitím nano-siliky o velikosti částic 20 nm a 80 nm v epoxidové pryskyřici DGEBA. Zvyšováním podílu plniva (až do 17,4 obj.%) docházelo ke zlepšení rázových vlastností (až o více než dvojnásobek). Zároveň ale nebylo prokázáno, že by velikost plniva (20 nm nebo 80 nm) měla nějaký vliv na výsledné vlastnosti. Nano-siliku pro zvýšení houževnatosti použil také Ragosta a kol. [19], který toto plnivo (velikost 15 nm) zamíchal do epoxidové pryskyřice *tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethanu* (TGDDM) sesíťované pomocí *diaminodifenylnsulfonu* (DDS), největší připravený podíl siliky činil 10 hm.%. Autoři studie poukazují na důležitost dispergace plniva v matrici a konstatují, že v jejich případě byla příprava vzorků silika/TGDDM/DDS bez aglomerátů do 10 hm.% siliky úspěšná. Dále se jim podařilo pomocí FTIR spektroskopie prokázat, že v kompozitech došlo k chemické reakci epoxidových skupin TGDDM a silanových skupin siliky. Tato reakce pravděpodobně přispěla ke zvýšení mezifázových sil.

Na širší uplatnění nano-siliky se snaží poukázat práce Roennera a kol. [20], která využívá tohoto plniva (o průměru 20 nm) nejen ke zlepšení mechanických vlastností, ale i pro získání nižší hořlavosti epoxidové matrice (pryskyřice DGEBA vytvrzená diaminem). Opět bylo prokázáno, že se vzrůstajícím podílem siliky dochází k výraznému zlepšení rázové houževnatosti (až na dvojnásobnou hodnotu). Maximální plnění kompozitu bylo až 36 hm.% (kvůli sledování retardačních účinků), ovšem při tak vysoké koncentraci došlo k poklesu houževnatosti. Nejvyšších rázových vlastností bylo dosaženo při koncentraci 24 hm.%.

Výše popsané práce dokazují, že existuje celá řada studií zaměřených na experimentální sledování účinků velikosti nebo podílu siliky v matrici na mechanické vlastnosti. Přesto neexistuje jednoznačné vysvětlení účinku plniva na mechanismus lomu, protože se často využívají různé pryskyřice a síťovací činidla či rozdílné velikosti částic plniva (někdy i s chemickou úpravou povrchu). Existuje ale i řada analytických modelů popisujících účinek na lomovou houževnatost kompozitů založených na principu šíření trhlin podél povrchu částic. [21]

Touto problematikou se zabývá práce Adachiho a kol. [21], která se snaží najít korelaci mezi experimentálním měřením změny houževnatosti za použití siliky (s různou velikostí a koncentrací) a vytvořeným matematickým modelem. Laboratorní testy prokázaly až dvojnásobný nárůst houževnatosti s rostoucím podílem plniva (až 35 hm.%) a s klesající velikostí částic (rozmezí 1,56  $\mu\text{m}$  až 240 nm). Obecným pravidlem, které z výsledků vyplývá, je, že v kompozitech s nízkým podílem plniva byl rozhodujícím faktorem pro rázovou houževnatost koncentrace plniva, kdežto v kompozitech s vysokým podílem plniva je rozhodujícím faktorem velikost plniva. Dále byla nalezena korelace experimentálních testů s analyticky vypočtenými výsledky. Dospělo se tak k závěru, že účinek velikosti částic a objemového zlomku na rázovou houževnatost lze vyjádřit jako převrácenou hodnotu součinu druhé mocniny střední vzdálenosti mezi povrchy nejbližších částic a normalizovaného středního napětí v matrici [21]. Tvůrci publikace věří, že pomocí nalezených teoretických výsledků bude možné lépe navrhovat kompozitní materiály s částicovým plnivem s vhodnými mechanickými vlastnostmi pro požadovanou aplikaci.

Dalším příkladem predikce účinků velikosti a objemu plniva na houževnatost pryskyřice je práce Dadrašiho a kol. [22], kde mimo experimentálních testů využil i různé analytické metody. Pro praktickou část využil nano-siliku v rozměrech 17 nm až 65 nm při plnění do 6 hm.% v pryskyřici DGEBA (vytvrzeno piperidinem). Testy ukázaly, že s rostoucím podílem plniva dochází k zlepšení mechanických vlastností, ale velikost částic plniva má zanedbatelný význam. Také při smíchání částic o různých velikostech nebyl zaznamenán žádný synergický účinek.

### ***3.1.1.2 Úprava vlastností pomocí modifikované siliky***

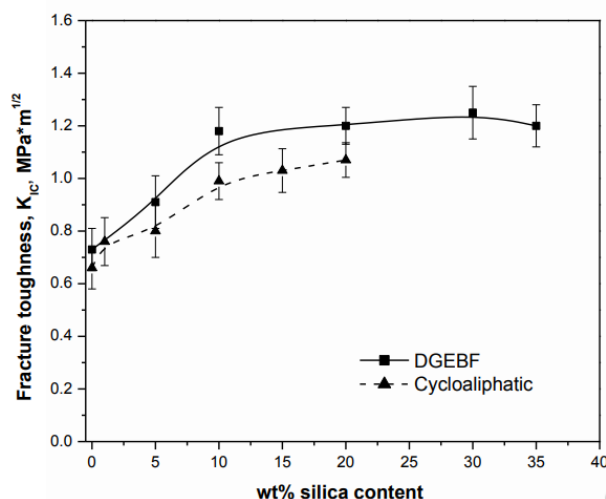
Existuje celá řada studií, které dokazují, že mechanické vlastnosti reaktoplastů lze posílit i úpravou samotné siliky. Příkladem může být práce Han a kol. [23], která prokázala, že díky modifikace siliky stačí pro zlepšení houževnatosti jen malé množství plniva (pouze



2 hm.%). Hlavní přínos funkcionalizace siliky (pomocí amino a epoxy skupin) vidí v potlačení agregace a zvýšení smáčivosti pryskyřici. Příprava vzorků byla provedena formou mechanického zamíchání plniva do matrice, což je postup proveditelný v běžném zpracovatelském a výrobním procesu. Přesto se tímto jednoduchým procesem podařilo dosáhnout podobných lomových vlastností, kterých bylo dosaženo v jiných studiích za použití vysokého obsahu siliky. Při 2 hm.% plnění se houževnatost podařilo zvýšit až o ~ 35 %.

Naproti tomu Kothmann a kol. [24] se rozhodli při své práci připravit vzorky s vysokým plněním (až 25 hm.%) organosilanem modifikované siliky (velikost 20 nm). Houževnatost epoxidové pryskyřice se lineárně zvyšovala s množstvím siliky, ovšem tato přímá úměra platila jen do 10 hm.%. Od koncentrace 15 hm.% je nárůst houževnatosti výrazně pozvolnější. Autoři tento trend zdůvodňují tím, že od koncentrace 15 hm.% je vzdálenost mezi částicemi siliky v matrici menší, než je jejich průměr. V důsledku toho je narušen zpevňující účinek mechanismem tzv. *rostoucí plastické dutiny* (*plastic void growth*). Tento jev je spojen s absorpcí energie během lomu, což má za následek zvýšení houževnatosti [25]. Ovšem pokud jsou částice příliš blízko sebe, není mezi nimi dostatek objemu polymeru pro růst těchto plastických dutin.

Práce Dittanet a kol. [26] srovnávala změnu mechanických vlastností přidáním organosilanem modifikované siliky (20 nm) ve dvou různých matricích: pryskyřici *DGEBF* a cykloalifatické epoxidové pryskyřici. Výsledky ukázaly velký nárůst houževnatosti s rostoucím podílem plniva do 10 hm.% siliky, poté byl nárůst mírný, při vysokém plnění byl pozorován pokles (*Obr. 21*). Tyto výsledky odpovídají studii Kothmanna [24], který zaznamenal od 15 hm.% stejnou změnu trendu.



Obr.21: Závislost lomové houževnatosti na koncentraci siliky ve dvou matricích [26].

Skupina kolem Patela [27] se zaměřila na vliv velikosti částic siliky s různou modifikací na nejen mechanické, ale i dielektrické vlastnosti epoxidové pryskyřice. Velikost plniva se pohybovala od 10  $\mu\text{m}$  do 7 nm, matricí se stala epoxidová pryskyřice typu Bisfenol A. Překvapením bylo, že použití nemodifikované siliky o jakémkoli rozměru nevedlo ke zlepšení rázové houževnatosti. Důvodem mohlo být špatné rozhraní siliky s epoxidem a nedostatečná dispergace. Pouze silika o velikosti 7 nm upravená organosilanem vykazovala přesvědčivý zpevňující účinek, při koncentraci 5 hm.% se houževnatost zvýšila téměř na trojnásobek oproti čisté pryskyřici. Pravděpodobně za to může dosažení lepší disperze a silnějšího rozhraní s epoxidem. Obdobné výsledky se dostavily při dielektrické charakteristice, kdy použití nano-plniva s modifikovaným povrchem vedlo ke zlepšení sledovaných vlastností.

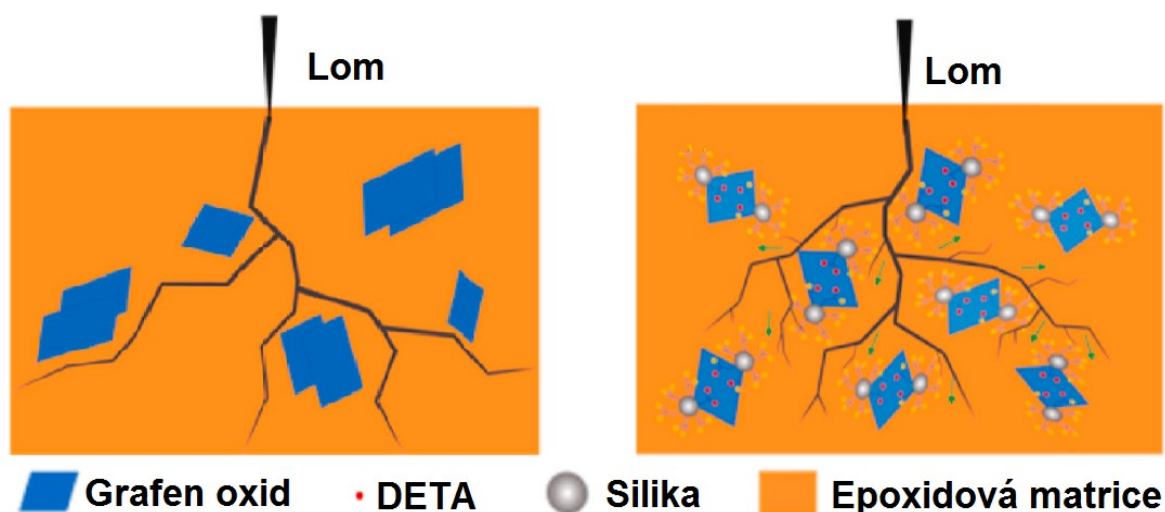
Prasad a kol. [28] siliku modifikovali pomocí organosilanu *3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan* (GPTMS) a následně *imidazolem*, přičemž sledovali vliv na vlastnosti, pokud byly částice ošetřeny pouze GPTMS nebo i imidazolem. Jako matrice sloužila pryskyřice DGEBA vytvrzená anhydridem, koncentrace plniva byla do 3 hm.%. Výsledky ukázaly, silika modifikovaná imidazolem významně zvyšuje tahovou pevnost (o ~ 45 %) i rázovou houževnatost (o ~ 80 %), ale překvapivě pouze do 1 hm.% plnění. Při použití 2 hm.% nebo 3 hm.% měl kompozit srovnatelné mechanické vlastnosti jako čistá pryskyřice. To autoři vysvětlují tím, že při vyšším obsahu tohoto plniva mají částice tendenci se vzájemně přitahovat, což snižuje adheenci s epoxidovým systémem. U siliky modifikované pouze GPTMS byl pozorován podobný pokles až při koncentraci 3 hm.%.

Jiná studie popisuje modifikaci siliky pomocí roztoku *1-methylimidazolu* a *3-chlorpropyltrimethoxysilanu* [29]. Přínosem tohoto výzkumu je zjištění, že takto modifikovaná silika nejenže výrazně zvyšuje mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice (DGEBA), ale také ji lze využít jako plnohodnotný vytvrzovací prostředek. To prokázala analýza DSC, při které byla pryskyřice vytvrzena bez jakýchkoli běžných síťovacích činidel, pouze za asistence modifikované siliky v koncentraci 20 až 40 hm.% (vzorky s nižší koncentrací než 20 hm.% připraveny nebyly). Modifikace měla za následek také rovnoměrnější disperzi plniva v matrici a vyšší mezifázovou adhezi, což zlepšilo celkové mechanické a tepelné vlastnosti připravených kompozitních materiálů.

Jiným inovativním způsobem zlepšení mechanických vlastností je potažení povrchu siliky vrstvou *polydopaminu* [30]. Při tomto experimentu má silika průměr přibližně 250 nm a vrstva polydopaminu činí 15 nm. Předběžné výsledky ukazují, že použitím 1 hm.% tohoto

plniva se rázová houževnatost zvýší přibližně o 25 %. Autoři studie věří, že silika potažená polydopaminem najde uplatnění jako plnivo určené pro letecké aplikace.

Zcela odlišnou metodiku zvolili Wang a kol. [31], kteří využili siliku (30 nm) k modifikaci grafenoxidových destiček za účelem zlepšení disperze a mezifázové interakce s epoxidovou maticí (DGEBA) za asistence činidla DETA. Hmotnostní zastoupení tohoto plniva činilo 0,1 hm.%. I přes malou koncentraci plniva se pevnost v tahu zlepšila o ~35 % a rázová houževnatost o ~45 %. To je podle autorů způsobeno lepší interakcí mezi plnivem a maticí, díky kterým se při zatížení vytváří nové lomové plochy, čímž dochází k větší spotřebě energie. Navíc cesty trhlin jsou komplikovanější a klikatější (Obr.22).



Obr.22: Schéma přenosu napětí v kompozitech s GO destičkami upravenými silikou (vpravo) a bez úpravy (vlevo) [31].

### 3.1.1.3 Shrnutí poznatků

Popsané studie dokazují, že silika může vést ke zvýšení rázové houževnatosti kompozitů, ale v mnoha závěrech se rozcházejí, což může být způsobeno různorodostí vstupních materiálů a procesů přípravy: různé matrice, vytvrzovací činidla, velikosti částic siliky, povrchové modifikace. Závěrem většiny studií bylo, že rostoucí koncentrace siliky (do 35 hm.%) zvyšuje rázovou houževnatost. V některých pracích byla nalezena lineární závislost zpevňujícího účinku siliky s rostoucí koncentrací, ale pouze do kritické hodnoty (okolo 10 hm.%) [21, 24, 26], poté byl nárůst houževnatosti výrazně pozvolnější. Některé studie pozorovaly dokonce při vysokých koncentracích pokles vlastností [20, 26, 28, 29], tato kritická koncentrace se pohybovala okolo 35 - 40 hm.%, pouze u práce Prasada a kol. se pokles projevil už při překročení 3 hm.% [28]. Zajímavostí je, v uvedené práci byl

použit stejný organosilan (GPTMS), který byl využit při mém experimentu, ovšem proces přípravy byl zcela odlišný.

Některé práce se snažily dokázat, že dosáhnout vysoké houževnatosti lze i za použití velice malého množství plniva, pokud je správně modifikované. Například Han a kol. [23] dokázal při plnění 2 hm.% houževnatost zvýšit o ~ 35 %, Prasad a kol. [28] při 1 hm.% dokonce o ~ 80 %, Zotti a kol. [30] při 1 hm.% o ~ 28 % nebo Wang a kol. [31], který použil jen 0,1 hm.% plniva, rázová houževnatost vzrostla o ~ 45%.

Všechny experimenty, u kterých byla použita funkcionalizovaná silika, potvrdily, že modifikace povrchu může vést ke zvýšení rázové houževnatosti. Hlavní přínos vidí v potlačení aglomerace plniva a získání lepšího rozhraní plnivo-matrice.

Co se týče velikostí částic, ani zde nepadají u autorů shoda. Některé práce uvádějí, že čím je velikost částic siliky menší, tím je vyšší zpevňující účinek [21, 27]. Ovšem jiné práce konstatují, že tento trend nezpozorovaly [18, 22].

Závěrem lze konstatovat, v důsledku různorodosti probíhajících experimentálních prací je obtížné jednoznačně popsat, jaký přesně účinek má silika na lomový mechanismus reaktoplastů. Ale přesvědčivě lze říct, že za pomoci siliky lze zvýšit rázovou houževnatost polymerních kompozitů, přičemž velký význam při tom hraje funkcionalizace povrchu plniva. Nezbývá, než doufat, že mimo experimentální práce budou také vznikat i analytické modely (podobné práci Adachiho [21] nebo Dadrašiho [22]), které nám pomohou predikovat zpevňující účinek plniva vzhledem k jeho velikosti, koncentraci či modifikaci.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jedním z cílů této práce bylo připravit elektrovodivé kompozitní materiály s epoxidovou matricí a uhlíkovým plnivem (saze, uhlíkové nanotrubičky) a charakterizovat dielektrické vlastnosti připravených kompozitů v závislosti na koncentraci plniva. Výsledkem bylo určení elektrického perkolačního prahu pro daný typ plniva.

Dále byl sledován účinek siliky na rázovou houževnatost kompozitních materiálů s epoxidovou matricí. Bylo sledováno, jaký význam má koncentrace, velikost částic a modifikace povrchu plniva pomocí dvou odlišných organosilanů (s glycidylovou a aminovou skupinou) na zvýšení houževnatosti.

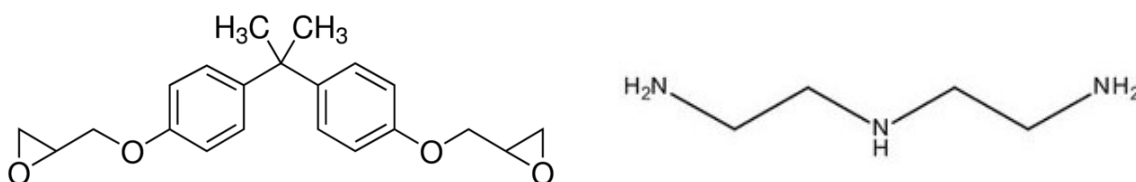
Posledním krokem práce byly připraveny a dielektricky charakterizovány hybridní kompozitní materiály epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo. Snahou bylo prokázat, zda přítomnost siliky v matrici vede ke snížení perkolačního prahu.

## 5 MATERIÁLY A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

### 5.1 Použité materiály

#### 5.1.1 Matrice

Matrice byla tvořena epoxidovou pryskyřicí DGEBA (2,2-bis[*p*-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan), označenou jako ER (*epoxy resin*). Jedná se o čirou, vysoce viskózní látku s přirozenou vlastností krystalizace. K vytvrzení bylo použito síťovací činidlo DETA (diethylentriamin – bezbarvá, nízko viskózní kapalina, mírně těkající a zapáchající). Pro správné vytvrzení činí poměr monomeru (DGEBA) k síťovacímu činidlu (DETA) 100:12.



Obr.23:Strukturní vzorce DGEBA (vlevo) a DETA (vpravo).

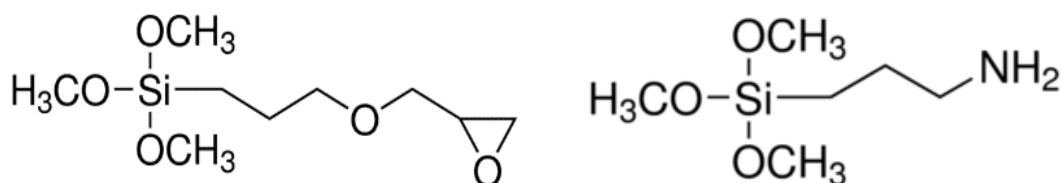
#### 5.1.2 Plniva

Při studiu dielektrických vlastností (v kapitole 6.2) byly využity saze (Vulcan XC 72R, Cabot, Česká republika) označené jako CB (*carbon black*) a uhlíkové nanotrubičky (Sun Nanotech Co. Ltd, Čína) označené jako CNT (*carbon nanotube*).

Vysoce strukturované saze (Vulcan) jsou retortového typu, hustota činila 1,7-1,9 g/cm<sup>2</sup>, měrná vodivost 550 S/cm.

Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky MWCNT byly vyrobeny chemickou depozicí par acetyleny, dle údajů dodavatele mají průměr 10-30 nm, délku 1-10 μm, hustotu 1,8 g/cm<sup>2</sup>, 90% čistotu a měrný odpor 0,12 Ωcm.

Jako ztužující plnivo (kapitola 6.3) byla použita silika (SiO<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) o třech různých velikostech částic (5 μm, 500 nm, 60 nm). Pro úpravu povrchu posloužily organosilany 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) a 3-aminopropyltrimethoxysilan (APTMS).



Obr.24: Strukturální vzorce GPTMS (vlevo) a APTMS (vpravo).

Pro přípravu hybridních systémů epoxidová pryskyřice/silika/saze (kapitola 6.4) byly jako uhlíkové plnivo použity saze Chezacarb AC-80 (Unipetrol RPA, Litvínov, Česká republika). Důvodem byl příliš nízký perkolační práh sazí Vulcan od firmy Cabot. Saze Chezacarb AC-80 mají objemovou hustotu 112 g/l a měrný odpor 10  $\Omega$ /cm.

## 5.2 Příprava kompozitů

### 5.2.1 Příprava systémů epoxidová matrice/uhlíkové plnivo

Vypočtené množství uhlíkového plniva bylo naváženo na analytických váhách do 250ml kádinky. Poté bylo přidáno asi 30 ml acetonu a otvor kádinky uzavřen parafilmem. Kádinka byla následně umístěna do sonikačního zařízení (UP 400-S), kde byla ultrazvuková sonda ponořena pod hladinu acetonu. Sonikace probíhala v cyklu 0,5 s amplitudou 75 po dobu 15 minut.

Následně bylo k rozdispergovanému plnivu přidáno požadované množství epoxidové pryskyřice DGEBA. Směs byla v digestoři mechanicky míchána (míchadlo BioSan MM-1000, LT) rychlostí 300 ot./min. v olejové lázni při teplotě 80 °C, dokud se neodpařil aceton (až 2 hodiny). Poté byla vyhřátá směs vložena do exsikátoru, kde působením podtlaku došlo k odpaření posledních zbytků acetonu.

Následně bylo do vychladlé směsi přidáno požadované množství síťovacího činidla DETA (hmotnostní poměr 12:100 k pryskyřici). Směs byla opět míchána pomocí mechanického míchadla při teplotě 50 °C po dobu asi 5 minut. Během této doby proběhlo v malé míře síťování monomeru, což mělo za následek mírné zvýšení viskozity, která zabrání zbytečnému vytékání směsi z forem a sedimentaci plniva. Teflonové formy, do kterých byla směs následně odlévána, byly před samotným odléváním předehřáté na teplotu 80 °C. Vytvrzování probíhalo při teplotě 80 °C po dobu 30 minut.



## 5.2.2 Příprava systémů epoxidová matrice/silika

Kompozity obsahující siliku se připravovaly obdobným způsobem jako systémy epoxidová matrice/uhlíkové plnivo popsané v kapitole 5.2.1. Nejprve bylo požadované množství siliky pomocí ultrazvuku rozdispergováno v acetonu, následně byla směs smíchána s požadovaným množstvím pryskyřice a za mechanického míchání a zvýšené teploty došlo k odpaření acetonu. V tomto bodě nastala oproti předchozímu postupu (podle kapitoly 5.2.1) malá změna procedury, jelikož směs obsahující siliku modifikovanou organosilanem APTMS byla míchána při teplotě 60 °C. Důvodem toho byla obava, že by přítomné aminové skupiny mohly za vysoké teploty způsobit předčasné vytvrzení systému. Proto čas nutný k odpaření acetonu byl daleko delší (okolo 12 hodin).

### 5.2.2.1 Modifikace siliky

Postup modifikace povrchu siliky organosilanem byl založen na práci Du a Zheng [32]. Vysušená silika byla nejprve rozdispergována ve směsi ethanolu a vody (hmotnostní poměr 4:1). Mezi tím bylo požadované množství organosilanu (na 10 g siliky byly použity 2 g organosilanu) předhydrolyzováno ve směsi ethanolu a vody (4:1) – směs byla míchána po dobu 1 h při pokojové teplotě, přičemž pH bylo za pomoci kyseliny octové (99%) sníženo na hodnotu 4,5. Tím byla snížena tendence homokondenzačních reakcí silanů a zvýšena kondenzační reakce křemíku s anorganickými částicemi [33].

Poté byla rozdispergovaná suspenze siliky a hydrolyzovaný organosilan smíchány a směs byla neustále míchána nejprve 2 h při pokojové teplotě, poté přibližně 12 h při teplotě 70 °C. Po vychlazení byla směs zředěna destilovanou vodou a částice siliky byly odstředěny (centrifuga: 3000 ot/min; 15 minut). Odstředěné částice siliky byly poté promyty destilovanou vodou a opět odstředěny. Následně byla silika vysušena (při teplotě 110 °C po dobu 12 h) a uschována v exsikátoru pro budoucí přípravu kompozitních vzorků.

## 5.2.3 Příprava systémů epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo

Pro přípravu těchto hybridních kompozitů byla využita silika modifikovaná organosilanem GPTMS (vždy 15 hm.%) a saze Chezacarb. Nejprve bylo do kádinky naváženo požadované množství sazí a odpovídající množství siliky (pro 15 hm.%). Zbýlý postup byl stejný, jak je popsáno v kapitole 5.2.1 – plniva byla sonikována v acetonu, po přidání

epoxidové pryskyřice mechanicky míchána při teplotě 80 °C do odpaření acetonu, poté vložena do exsikátoru a následně za asistence síťovacího činidla v peci vytvrzena.

#### 5.2.4 Úprava vzorků před měřením

Vzorky pro měření dielektrických vlastností měly podobu *mincí* o průměru 16 mm a tloušťce přibližně 3,5 mm. Před měřením bylo nutno tloušťku snížit pod hodnotu 2 mm, což bylo provedeno ručním broušením na brusném papíru z obou stran (tím byl potlačen důsledek sedimentace plniva před vytvrzením matrice).

Vzorky pro měření rázové houževnatosti měly podobu podlouhlých hranolů (80x10x4 mm). Před měřením byly zbroušeny hrany tělísek (pomocí kotoučové stolní brusky), aby se zde nenacházely žádné strukturní defekty. Každá nedokonalost či bublina by mohla sloužit jako iniciační místo lomu a ovlivňovat rázovou pevnost. Také bylo provedeno dotvrzení pryskyřic působením teploty 135 °C po dobu 30 minut. Tím byla zajištěna 100% konverze síťování.

### 5.3 Měřící technika

#### 5.3.1 V-A charakteristika

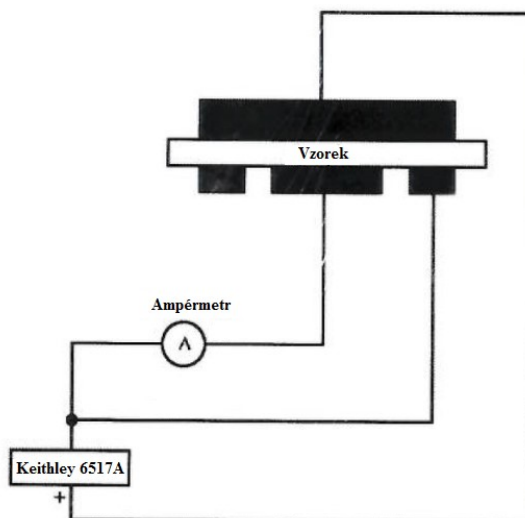
Při měření stejnosměrným proudem bylo využito *2-bodové* (pro vzorky s nižší vodivostí) a *4-bodové* (pro vzorky s vyšší vodivostí) metody.

Jednodušší 2-bodová metoda V-A charakteristiky byla provedena pomocí programovatelného elektrometru *Keithley 6517A*, který zároveň sloužil jako zdroj stejnosměrného napětí (*Obr.25*). Vzorek byl vložen mezi dvě elektrody a ty byly připojeny ke zdroji (elektrometru). Na základě tloušťky materiálu, plochy elektrod, přiloženého napětí a protékajícího proudu byla doložena hodnota stejnosměrné vodivosti:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \quad (12)$$

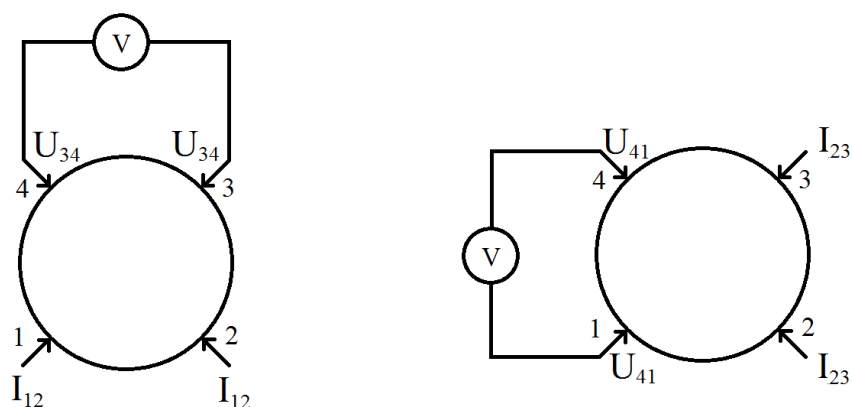
kde:  $\sigma$  je měrná vodivost [ $S \text{ cm}^{-1}$ ],  $I$  je proud [ $A$ ],  $U$  je napětí [ $V$ ],  $l$  je tloušťka vzorku [ $\text{cm}$ ] a  $S$  je plocha vzorku [ $\text{cm}^2$ ].

Rozsah měřeného napětí činil 0 až 100 V. Výhodou 2-bodové metody je možnost měřit i vzorky s velkým odporem (na rozdíl od 4-bodové metody).



Obr.25: Schéma zapojení 2-bodovou metodou.

Druhým použitým způsobem V-A charakteristiky byla 4-bodová metoda (podle *Van der Pauwa*). Sestava pro toto měření byla složena ze scanneru *Keithley K7002*, spínací karty *Keithley K7011-S*, programovatelného zdroje proudu *Keithley K2410* a elektrometru *Keithley K6517*. Při tomto měření jsou na vzorek umístěny 4 elektrody tak, že tvoří čtvercové uspořádání. Díky tomu jsou potlačeny chyby měření spojené s přechodovým odporem, který vzniká při použití velkým elektrod. Vlastní měření probíhá ve dvou krocích, kdy v prvním kroku je získán odpor  $R_1$  vypočítaný z prošlého proudu mezi 1. a 2. elektrodou a z napětí změřeného na 3. a 4. elektrodě podle Ohmova zákona (Obr.26). V druhém kroku se změří proud procházející mezi 2. a 3. elektrodou a napětí na 1. a 4. elektrodě a získáme druhou hodnotu odporu  $R_2$  [36].



Obr.26: Schéma zapojení 4-bodovou metodou.

### 5.3.2 Měření dielektrických vlastností

Analýza pomocí střídavého proudu byla provedena na modulárním frekvenčním analyzátoru *Alpha-A* od firmy *Novocontrol*, ovládání realizoval software *WinDeta*. Při měření je vzorek umístěn mezi dvě pozlacené elektrody – napěťovou a měřicí. Díky tohoto širokopásmového dielektrického spektrometru je možné s vysokou přesností určit mimo jiné vodivostní funkci v závislosti na frekvenci a teplotě. Naše měření probíhalo za pokojové teploty ve frekvenčním rozsahu  $10^{-1}$  až  $10^6$  Hz [37].

### 5.3.3 Měření rázové houževnatosti

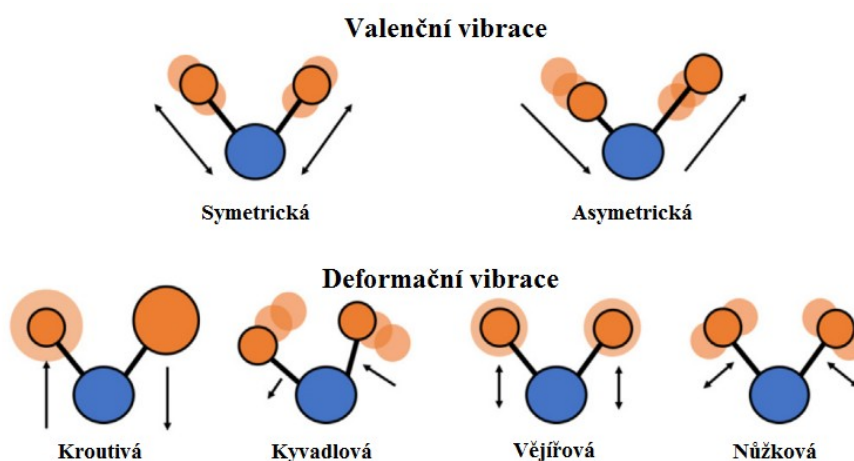
Test rázové houževnatosti byl proveden metodou *Charpy* popsanou normou *ČSN EN ISO 179*. Při měření je zkušební těleso umístěno na dvě podpěry (vzdálené 6 cm), poté je proveden ráz kladiva, který je veden do středu tělesa. Během zkoušky je zaznamenána energie, která je nutná pro přeražení vzorku. Po vydělení rázové energie [J] průřezem vzorku [ $\text{cm}^2$ ] je získána rázová houževnatost [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]. Při našem měření bylo použito 5J kladivo, zkušební tělesa byla bez vrubu.

### 5.3.4 Skenovací elektronový mikroskop

Při použití elektronového mikroskopu se využívá svazek vysokoenergetického proudu elektronů, který po dopadu na povrch generuje různé signály. Pomocí těchto signálů lze charakterizovat vnější morfologii vzorku, chemické složení nebo krystalickou strukturu. Elektronový svazek je snímán rastrovým detektorem a poloha paprsku je kombinovaná s detekovaným signálem pro vytvoření obrazu. Během měření se zrychlené elektrony (nesoucí kinetickou energii) po dopadu na vzorek zpomalí a rozptýlí v různé signály. Signály, vznikající v důsledku interakcí elektronů s povrchem vzorku, mohou být *sekundární elektrony*, *zpětně rozptýlené elektrony* (slouží k zobrazení morfologie a topografie), *difraktované zpětně rozptýlené elektrony* (slouží k zobrazení kontrastů ve vícefázových vzorcích), *fotony* a *viditelné světlo*. Pomocí SEM jsme teoreticky schopni dosáhnout rozlišení až 1 nm a provádět analýzu vybraných míst. Často se ve spojení se SEM používá i *elektronově disperzní spektrometr* (EDS), pomocí kterého jsme schopni určit prvkové složení vzorku [38].

### 5.3.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Zkratka FTIR označuje spektroskopickou metodu založenou na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem v důsledku interakcí vzorku se zářením. Energie fotonu infračerveného záření sice nepostačuje k excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke změně vibračního či rotačního stavu. Při interakci infračerveného záření s molekulou je absorbováno či emitováno pouze záření, jehož energie odpovídá rozdílu mezi jednotlivými vibračními hladinami příslušné molekuly. Pokud frekvence zdroje odpovídá určitému energetickému rozdílu hladin, dojde k absorpci a v infračerveném spektru se objeví absorpční pás. Infračervený spektrometr tak umožňuje měřit optické vlastnosti vzorku v závislosti na vlnové délce. Samotné vibrace můžeme popsat změnou délek (*valenční*) nebo úhlů (*deformační*) vazeb (Obr.27). Výhodou této metody je, že vzorek není nijak poškozen a přesto nám poskytne informace o svém složení [41].



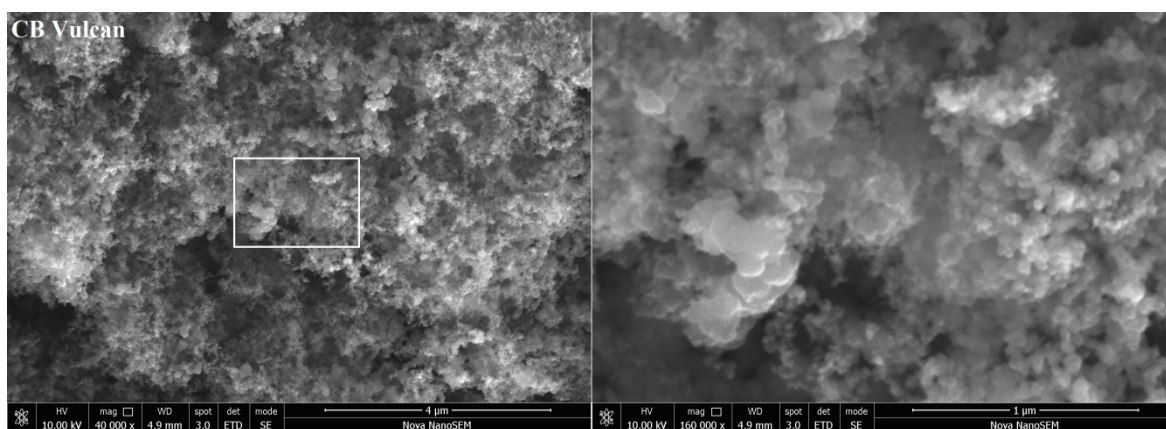
Obr.27: Základní typy vibrací chemických vazeb [41].

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Strukturní analýza

#### 6.1.1 SEM morfologie

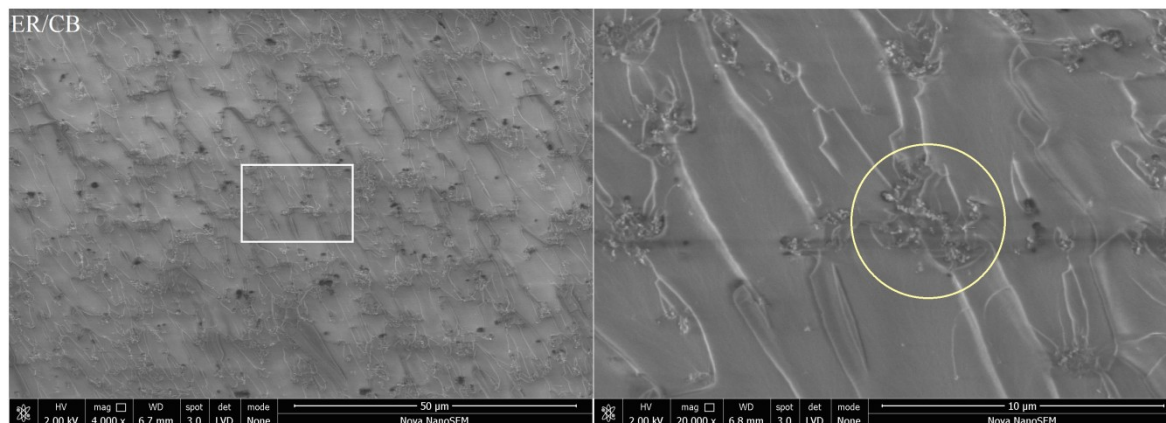
Ke studiu struktury pomocí skenovací mikroskopie byly použity vzorky připravené dle postupu popsaného v kapitole 5.2. Křehký lom vzorků byl proveden po ochlazení tělísek tekutým dusíkem. Pro pořízení snímků byl využit rastrovací elektronový mikroskop *Nova NanoSEM 450 (FEI Company, Nizozemsko)* při zrychlovacím napětí 5 kV.



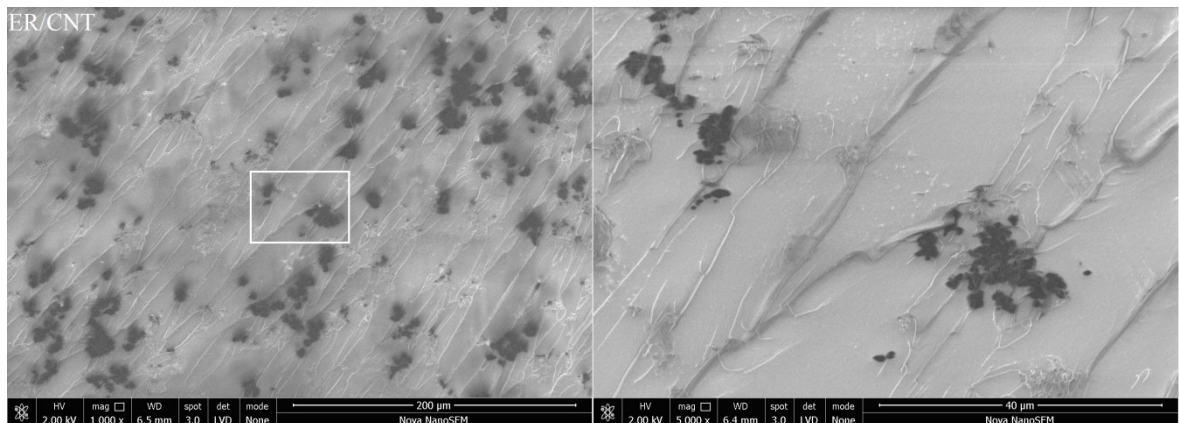
Obr.28: SEM snímky sazí Vulcan XC 72R.

Na Obr.28 jsou vyobrazeny snímky sazí Vulcan (po sonikaci), kde můžeme vidět, že velikost primárních částic se pohybuje v řádech desítek nanometrů a agregáty mají velikost v řádech stovek nanometrů.

#### 6.1.1.1 Polymerní kompozity epoxidová matrice/uhlíkové plnivo



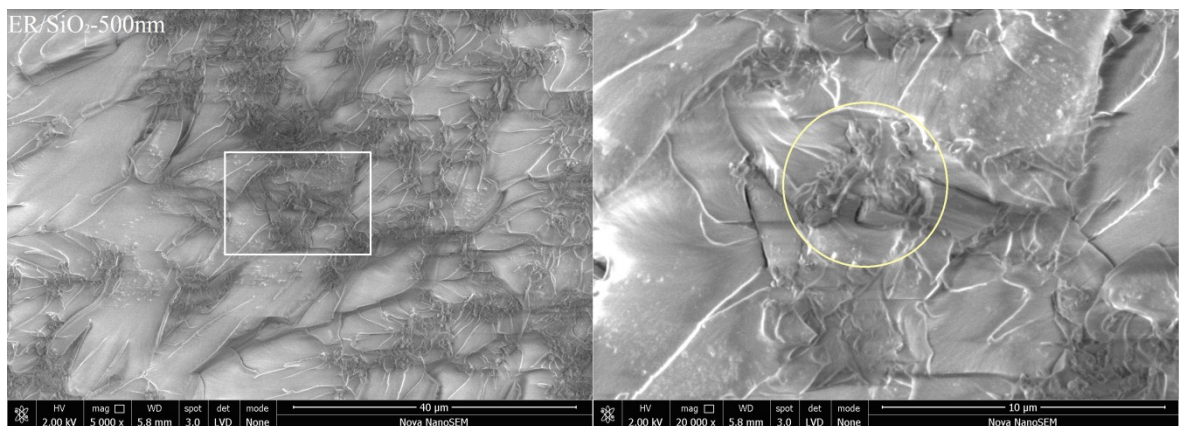
Obr.29: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/saze (Vulcan) s koncentrací 1 hm.%.



*Obr.30: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/uhlikové nanotrubic  
s koncentrací 0,5 hm.%*

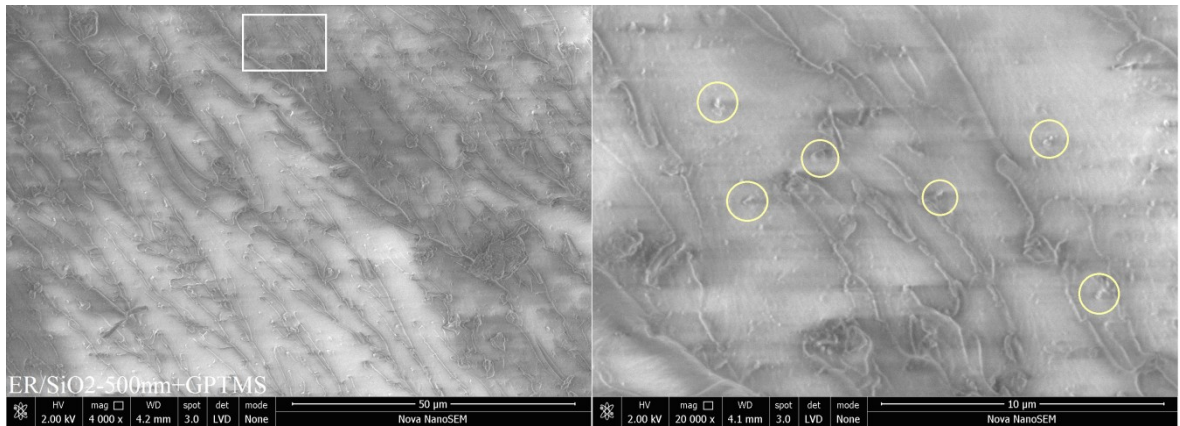
Na snímku povrchu kompozitu se saze (*Obr.29*) lze vidět, že saze i po dispergaci tvoří aglomeráty. Jednotlivé částice sazí mají velikost v řádech stovek nanometrů. Obdobně jsou na tom nanotrubic (*Obr.30*) i po sonikaci tvoří aglomeráty v řádech jednotek až desítek mikrometrů, což je více, než v případě sazí. Přesto kompozity s nanotubicemi mají nižší perkolační práh než se saze (*viz kapitola 6.2*).

#### **6.1.1.2 Polymerní kompozity epoxidová matrice/silika**

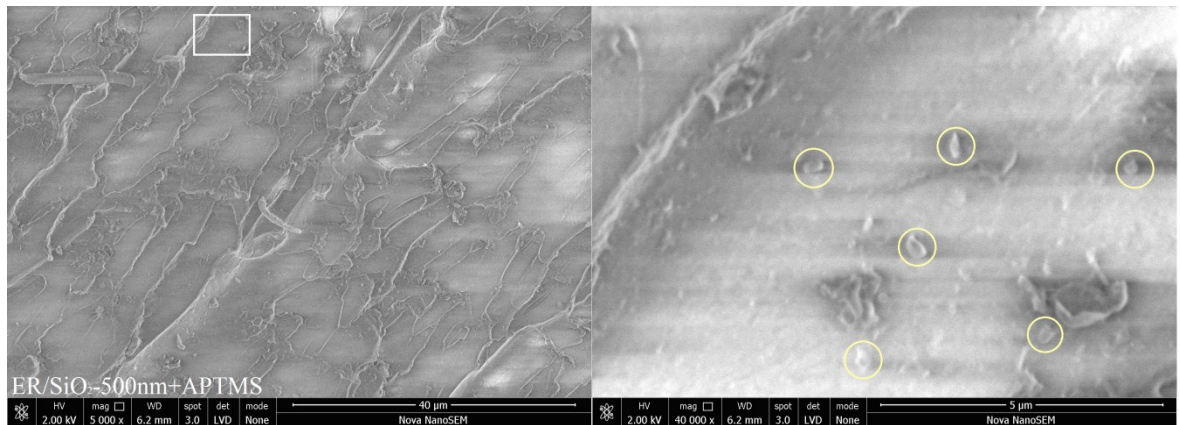


*Obr.31: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic  
500 nm a koncentrací 10 hm.%.*





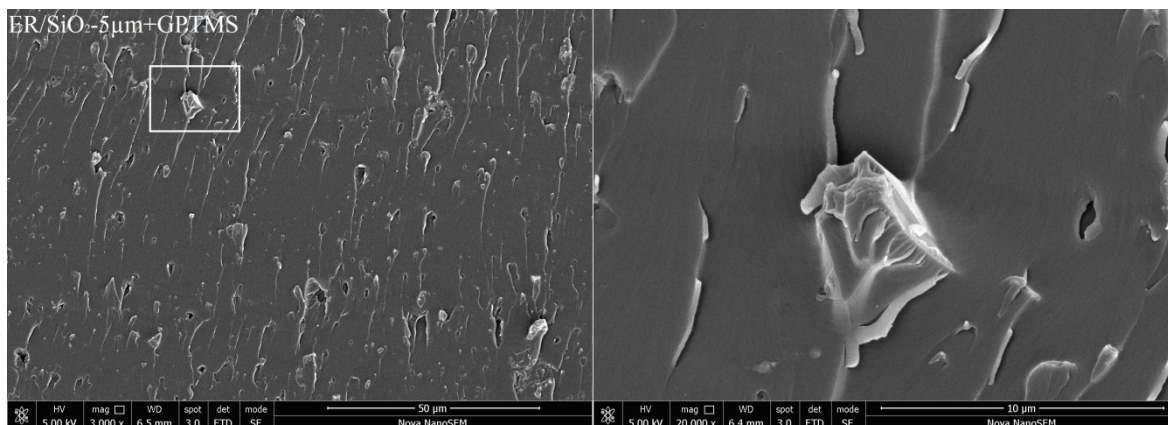
*Obr.32: SEM snímky polymerních kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 500 nm, modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm.%.*



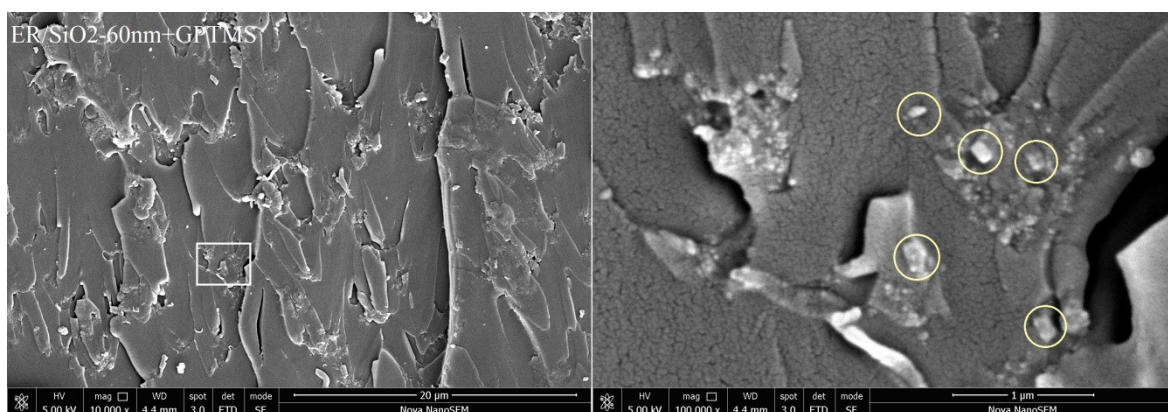
*Obr.33: SEM snímky polymerních kompozitů epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 500 nm, modifikací APTMS a koncentrací 10 hm.%.*

Srovnáme-li morfologii systémů obsahujících siliku bez modifikace (*Obr.31*) a s modifikací (*Obr.32,33*), můžeme si povšimnout velice špatné dispergace nemodifikované siliky v matrici ve srovnání se silikou po úpravě organosilanem. To potvrzuje i řada studií [23, 27, 29], které vidí hlavní přínos funkcionalizace povrchu siliky v potlačení aglomerace částic a zvýšení smáčivosti matricí.





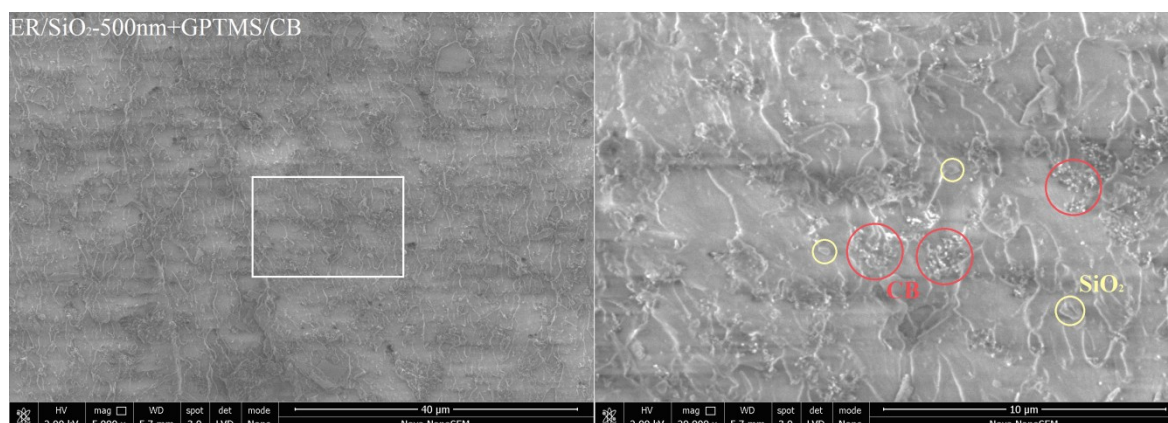
Obr.34: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 5  $\mu\text{m}$ , modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm. %.



Obr.35: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 60 nm, modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm. %.

Další snímky zobrazují povrchy kompozitů s modifikovanou silikou o velikosti částic 5  $\mu\text{m}$  (Obr.34) a 60 nm (Obr.35). U systému s plnivem o velikosti 5  $\mu\text{m}$  lze vidět, že dispergace proběhla úspěšně, velikosti jednotlivých částic jsou skutečně v řádech jednotek mikrometrů. Na druhou stranu silika o velikosti 60 nm nemá tak rovnoměrnou disperzi a vytváří aglomeráty, jejich velikost je v řádu stovek nanometrů. Proto lze konstatovat, že siliku s velikostí částic 60 nm se nepodařilo dostatečně rozdispergovat, přestože byla vystavena stejnému procesu sonikace jako plniva s větším průměrem. K tomu lze také poznamenat, že silika s velikostí 60 nm vykazovala menší zpevňující účinek než silika s větším rozměrem (viz kapitola 6.3).

### 6.1.1.3 Polymerní kompozit epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo



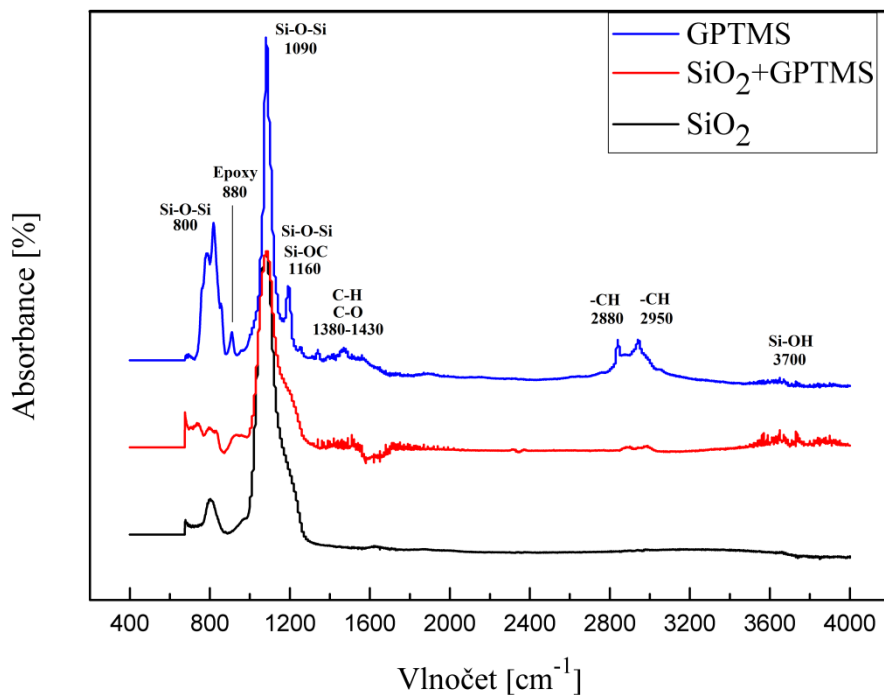
Obr.36: SEM snímky hybridního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika (velikost částic 500 nm, modifikace GPTMS, 15 hm.%) /saze (Chezacarb) s koncentrací 1 hm.%.

U hybridního systému ER/SiO<sub>2</sub>/CB (Obr.36) si lze povšimnout rozdílné disperze částic sazí a siliky. Saze Chezacarb opět vytváří aglomeráty v řádech jednotek mikrometrů (obdobně jako saze Vulcan), kdežto silika vykazuje dobrou dispergaci. Právě pro tento účel byla pro hybridní kompozity použita silika s povrchovou úpravou, která snížila tendenci k aglomeraci.

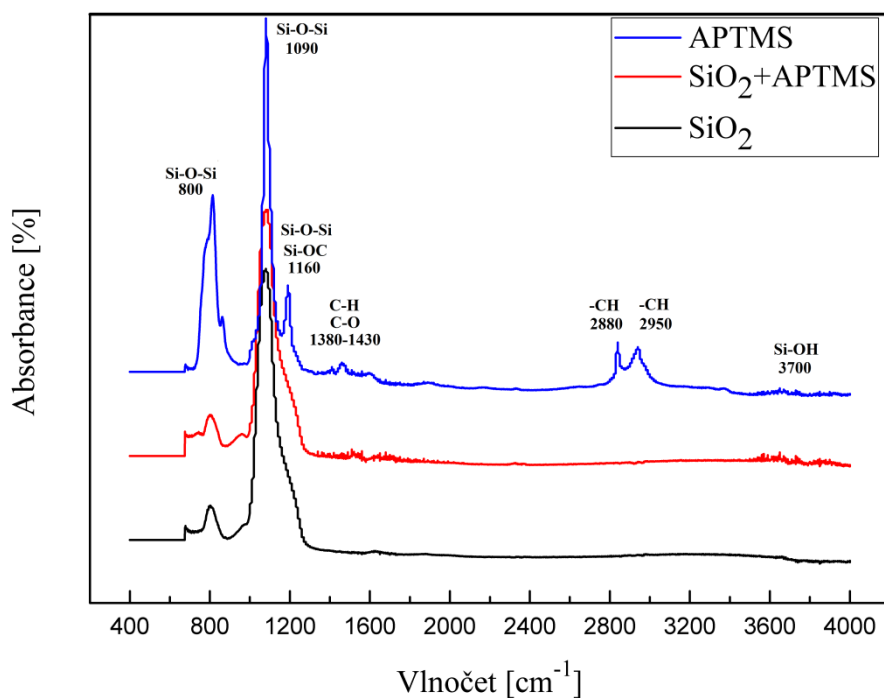
### 6.1.2 FTIR spektra

Pomocí infračervené spektroskopie (zařízení Nicolet iS5) byla změřena čistá silika (60 nm), organosilan (GPTMS nebo APTMS) a silika (60 nm) modifikovaná jedním ze silanů. Snahou bylo prokázat, že došlo k funkcionalizaci siliky, což by se mohlo projevit odlišnostmi ve spektru ve srovnání s čistou silikou. Před měřením byla silika řádně vysušena.

Uvedená spektra se zabývají chemickými změnami siliky modifikované GPTMS (Obr.37) a APTMS (Obr.38) ve srovnání s čistou silikou. Charakteristické píky 1090 a 800 cm<sup>-1</sup> odpovídají symetrickým a asymetrickým valenčním vibracím vazby Si–O–Si [28]. Pík v oblasti 1160 cm<sup>-1</sup> mohl vzniknout překrytím infračervených signálů siloxanů (Si–O–Si) a alkoxy skupiny (Si–OC) [39]. Pík v oblasti 880 cm<sup>-1</sup> u organosilanu GPTMS lze přiřadit asymetrické vibraci epoxidové skupiny [39]. Vrcholy 2880 a 2950 cm<sup>-1</sup> lze přisuzovat symetrické a asymetrické valenční vibraci vazby C–H [39, 40]. V oblasti 3700 cm<sup>-1</sup> by se mohl nacházet pík indikující vazbu Si–OH [39], ovšem z grafů nelze jeho přítomnost jednoznačně potvrdit.



Obr.37: FTIR spektrum čisté siliky, siliky ošetřené GPTMS a organosilanu GPTMS.



Obr.38: FTIR spektrum čisté siliky, siliky ošetřené APTMS a organosilanu APTMS.

Lze vidět, že spektra modifikované siliky se oproti čisté siliky mírně liší v oblastech  $1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  a  $3300 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ , ovšem může se jednat pouze o šum způsobený přítomností vody či jiného rozpouštědla, které asistovalo procesu modifikace. Další

odchyly si lze všimnout u siliky funkcionalizované GPTMS (*Obr.37*), kde se v oblastech 2880 a 2950  $\text{cm}^{-1}$  nachází dva malé píky, které by mohly odpovídat vazbám -CH alkoxylové skupiny. Dále je zde náznak píku v oblasti 880  $\text{cm}^{-1}$ , kde se nachází vibrace epoxy skupiny. Bohužel tyto signály jsou příliš malé, proto je nelze považovat za jednoznačné potvrzení úspěšné modifikace povrchu siliky organosilany. Důvodem pravděpodobně bude příliš malá koncentrace organosilanu v silice (jednotky hm.%).

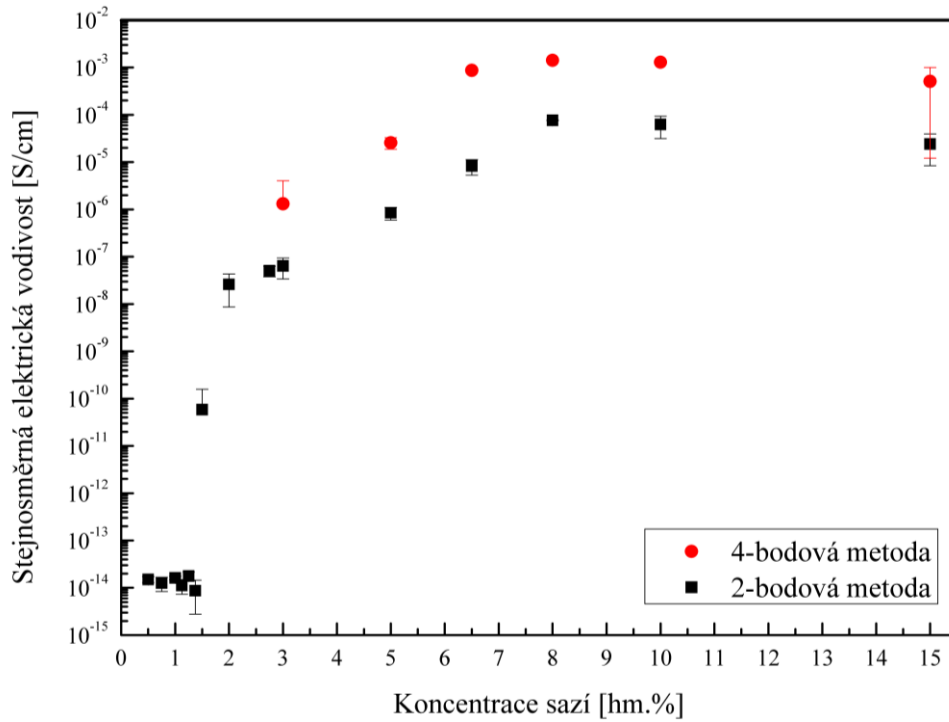
## 6.2 Dielektrické vlastnosti systémů epoxidová matrice/uhlíkové plnivo

V této kapitole jsou popsány výsledky měření dielektrických vlastností kompozitních materiálu tvořených epoxidovou pryskyřicí DGEBA (vytvrzenou síťovacím činidlem DETA) a uhlíkovým plnivem (saze Vulcan od firmy Cabot nebo uhlíkové nanotrubičky od firmy Sun Nanotech Co.). Postup přípravy vzorků je popsán v kapitole 5.2.1. Pro měření byly vždy připraveny 3 vzorky s požadovanou koncentrací plniva, výsledné hodnoty vodivosti jsou dány průměrnými hodnotami pro danou koncentraci.

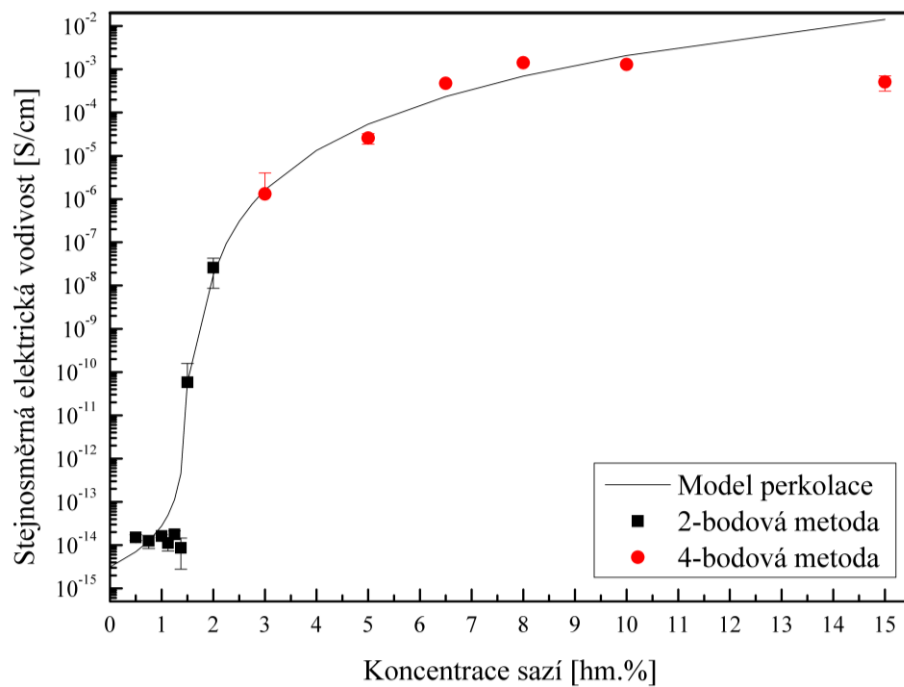
### 6.2.1 V-A charakteristika

Pro určení stejnosměrné elektrické vodivosti byl použit výpočetní vztah zahrnující geometrii vzorku, použité napětí a prošlý proud (*rovnice č.12*) Samotné měření bylo realizováno pomocí dvou metod: 4-bodové, která je díky absenci přechodových odporů velice přesná, a 2-bodové, která dokáže změřit vodivost i vzorků s nízkou vodivostí. Rozdíl naměřených hodnot stejnosměrné vodivosti v závislosti na použité metodě můžeme vidět na *Obr.39*.

Jak je z grafu *Obr.39* patrné, díky vyšší přesnosti vykazují vzorky měřené 4-bodovou metodou o téměř dva řády vyšší stejnosměrnou elektrickou vodivost než ty samé vzorky měřené 2-bodovou metodou. Na druhou stranu 4-bodová metoda nedokáže změřit vzorky s příliš nízkou vodivostí. Proto se pro měření vodivosti nad perkolačním prahem využívá 4-bodová metoda a pro vzorky s vysokým odporem 2-bodová metoda (*Obr.40*).



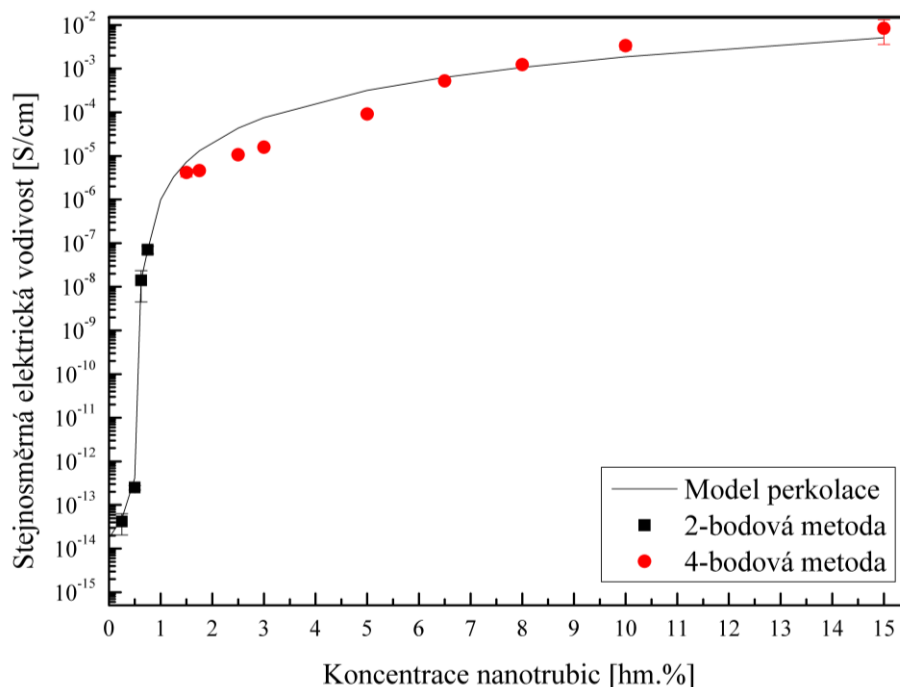
Obr.39: Rozdílné hodnoty stejnosměrné vodivosti v závislosti na použité metodě měření pro systém epoxidová pryskyřice/sazí (Vulcan).



Obr.40: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci sazí (Vulcan) v epoxidové matrici.

Na *Obr.40* můžeme vidět, že vzorky s malým plněním vykazují velice nízkou vodivost (okolo hodnoty  $10^{-14}$  S/cm). Po dosažení kritické hodnoty koncentrace, která byla pro tento typ plniva 1,5 hm.%, elektrická vodivost o několik řádů skokově vzroste. Tato kritická hodnota koncentrace se nazývá perkolačním prahem a značí, že v systému vznikla první vodivá cesta. Další přidávání plniva vede k dalšímu nárůstu vodivosti, ovšem její růst už není tak dramatický. Maximální vodivosti ( $10^{-3}$  S/cm) bylo dosaženo při plnění 8 hm.%, poté je možné zaznamenat mírný pokles. Při vysokých koncentracích plniva (od 10 hm.%) byla viskozita připravované směsi vysoká a znesnadňovala proces přípravy zkušebních vzorků. Výsledné vzorky proto nebyly zcela homogenní, obsahovaly malé bublinky a dutinky, které při měření pravděpodobně sloužily jako malé kondenzátory, které ve výsledku snižovaly celkovou stejnosměrnou elektrickou vodivost vzorků s vysokým obsahem plniva.

Model perkolace, který je v grafu vykreslen (v tomto i ve všech následujících), byl fitován na základě mocninového modelu *rovnice č. 8*. Parametr  $t$  byl určen v tabulkovém softwaru *Microsoft Excel* pomocí funkce *Řešitel* na základě nejmenšího součtu logaritmičeských absolutních hodnot rozdílů reálné a modelové vodivosti.



*Obr.41: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci uhlíkových nanotrubic v epoxidové matrici.*

Kromě kompozitů z epoxidové matrice a sazí byly připraveny vzorky obsahující jako plnivo uhlíkové nanotrubičky. Jejich V-A charakterizaci lze vidět na *Obr.41*. Měření

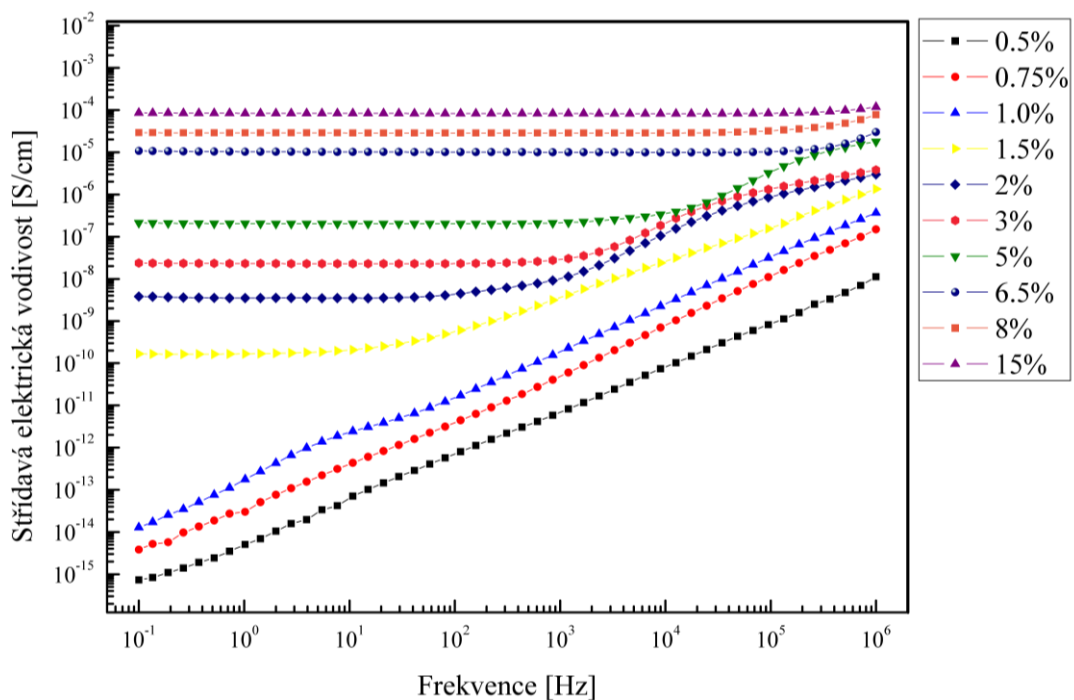


prokázala, že za použití tohoto typu plniva dochází k perkolaci při velice malém plnění, perkolační práh se nachází okolo koncentrace 0,6 hm.%, což je zhruba třikrát méně než v případě sazí Vulcan (*Obr.40*). Jedním z důvodů nízkého perkolačního prahu nanotrubic může být vysoký *aspektní poměr* (poměr délky k průměru), díky čemuž je možný vznik první vodivé cesty skrz matici již při nízkém obsahu plniva (na rozdíl od kulovitých sazí).

## 6.2.2 Měření dielektrických parametrů

Pro charakterizaci střídavým proudem byl využit širokopásmový spektrometr Alpha-A od firmy Novocontrol a software WinDeta, s jejichž pomocí bylo popsáno chování střídavé elektrické vodivosti a reálné i imaginární složky permitivity v závislosti na frekvenci střídavého proudu (od  $10^{-1}$  do  $10^6$  Hz).

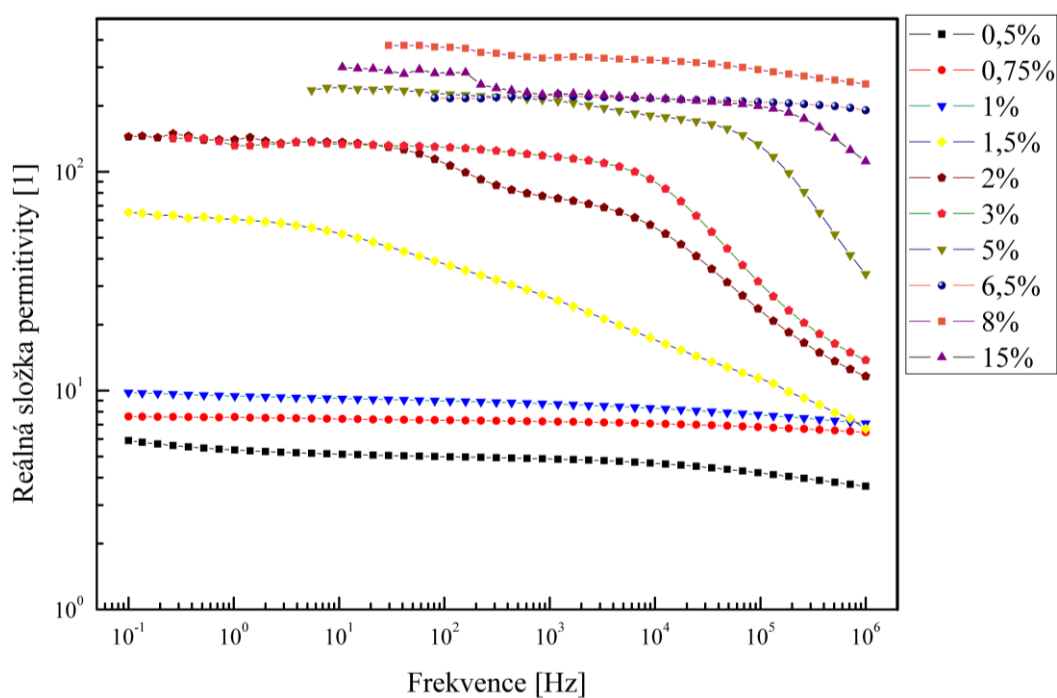
### 6.2.2.1 Polymerní kompozity epoxidová matrice/sazí (Vulcan)



Obr.42: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazí (Vulcan) (hm.%).

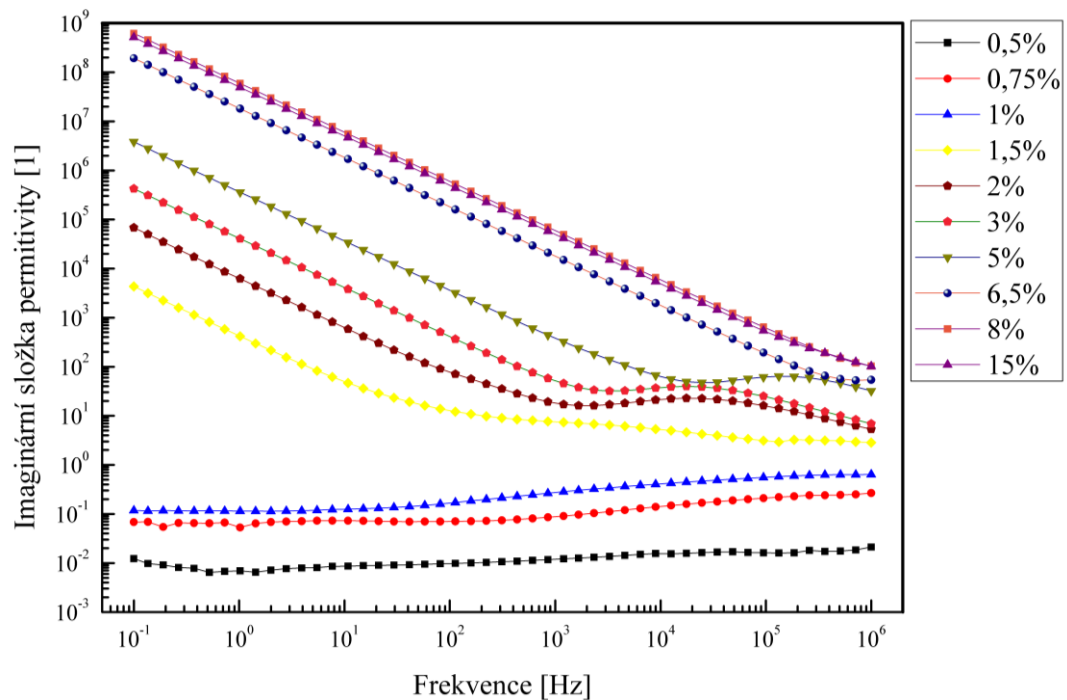
Obr.42 zobrazuje závislost elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro kompozity z epoxidové matrice a sazí (Vulcan). Výsledky ukazují, že u vzorků s koncentrací sazí nižší než 1,5 hm.% je elektrická vodivost při nízkých frekvencích velice nízká (okolo  $10^{-14}$  S/cm) a s rostoucí frekvencí vodivost lineárně roste. Tento nárůst vodivosti je způsoben příspěvkem *polarizačního proudu*. Tato lineární závislosti ukazuje,

že kompozity s plněním do 1,5 hm.% jsou nevodivé, což podporuje výsledky V-A charakteristiky (Obr.40). Vzorky s koncentrací sazí vyšší než 1,5 hm.% vykazují vysokou vodivost i při nízkých frekvencích, proto je lze označit za polovodivé. U směsi s obsahem plniva od 1,5 hm.% do 5 hm.% lze při nízkých frekvencích (do přibližně  $10^3$  Hz) pozorovat *vodivostní plató*, tedy oblast, kde je střídavá elektrická vodivost dostatečně vysoká i bez příspěvku polarizačního proudu. Vzorky s koncentrací sazí vyšší než 6,5 hm.% vykazovaly vysokou střídavou vodivost (bez polarizačního proudu) v celém měřeném frekvenčním spektru a proto je můžeme označit za vodivé.



Obr.43: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazí (Vulcan) (hm.%).



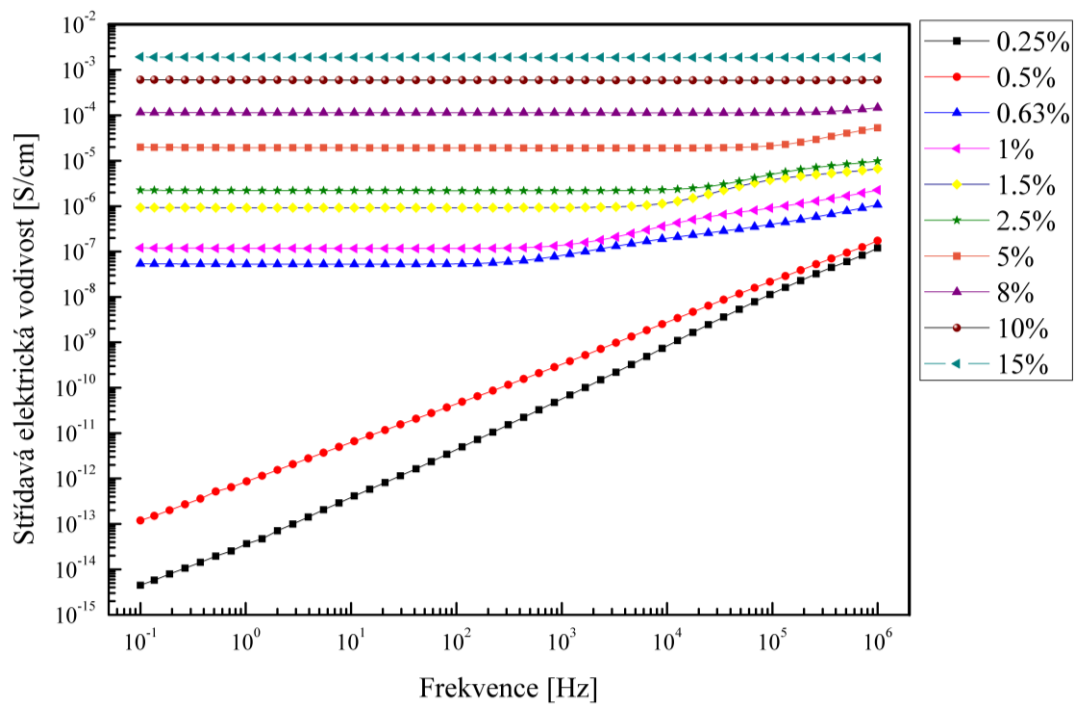


Obr.44: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazí (Vulcan) (hm.%).

Obrázky Obr.43 a Obr.44 zobrazují reálnou a imaginární složku permitivity stejné sady vzorků epoxidové matrice a sazí (Vulcan) vyhodnocených ze stejných měření jako u střídavé vodivosti (Obr.42). U výsledků reálné permitivity (Obr.43) si lze všimnout, že u vzorků s vysokou koncentrací plniva v nízkofrekvenčních oblastech chybí údaje o permitivitě, jelikož jsme se dostali za technické možnosti přístroje. Použité zařízení slouží k měření dielektrických materiálů, a proto vzorky s příliš vysokou vodivostí nedokáže změřit v celém frekvenčním rozsahu  $10^{-1} - 10^6$  Hz. Přesto je možné pozorovat evidentní trend zvyšující se permitivity s rostoucí koncentrací sazí. Je-li překročen percolační práh 1,5 hm.%, dochází k dramatickému nárůstu reálné i ztrátové permitivity, což má za následek mezifázová polarizace. Dále při vysokých frekvencích lze vidět pokles reálné i imaginární složky permitivity, jelikož změny elektrického pole jsou příliš rychlé a mechanismus mezifázové polarizace není schopen na tyto změny dostatečně rychle reagovat. Okolo frekvence  $10^5$  Hz je možné zaznamenat mírné zvlnění imaginární složky permitivity. To by mohlo být způsobeno přeuspořádáním dipólových momentů, což vedlo k *dielektrické relaxaci*. Při této frekvenci by se mohlo jednat o *relaxaci dipólovou* [42].

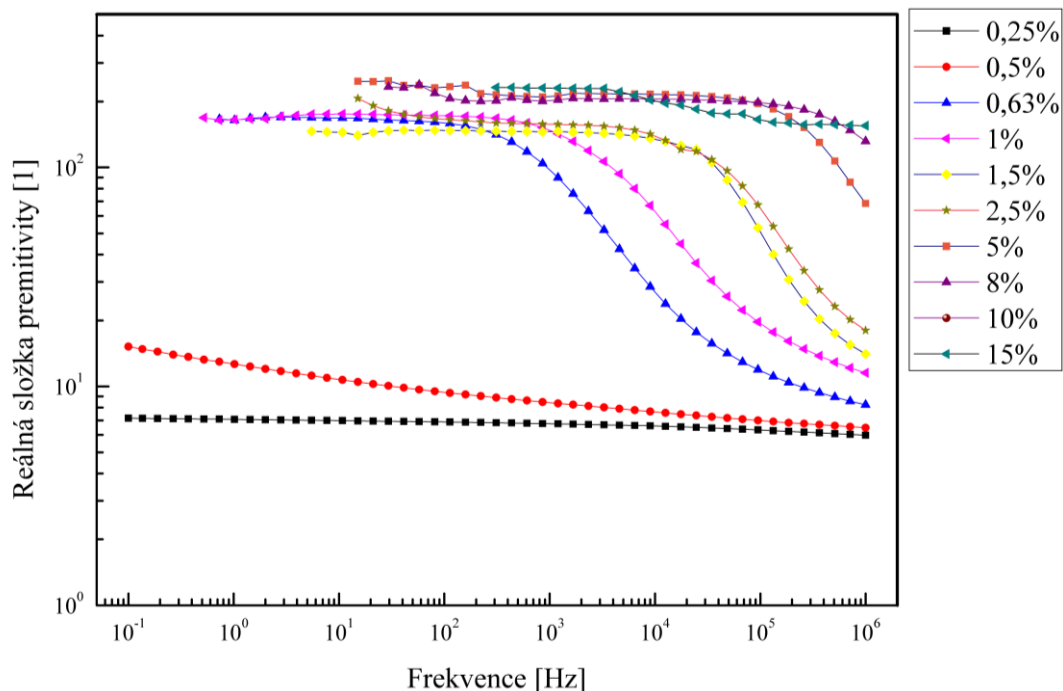
### 6.2.2.2 Polymerní kompozity epoxidová matrice/uhlíkové nanotrubic

Obdobným způsobem byly pomocí střídavého proudu charakterizovány kompozity z epoxidové matrice a uhlíkových nanotrubic:

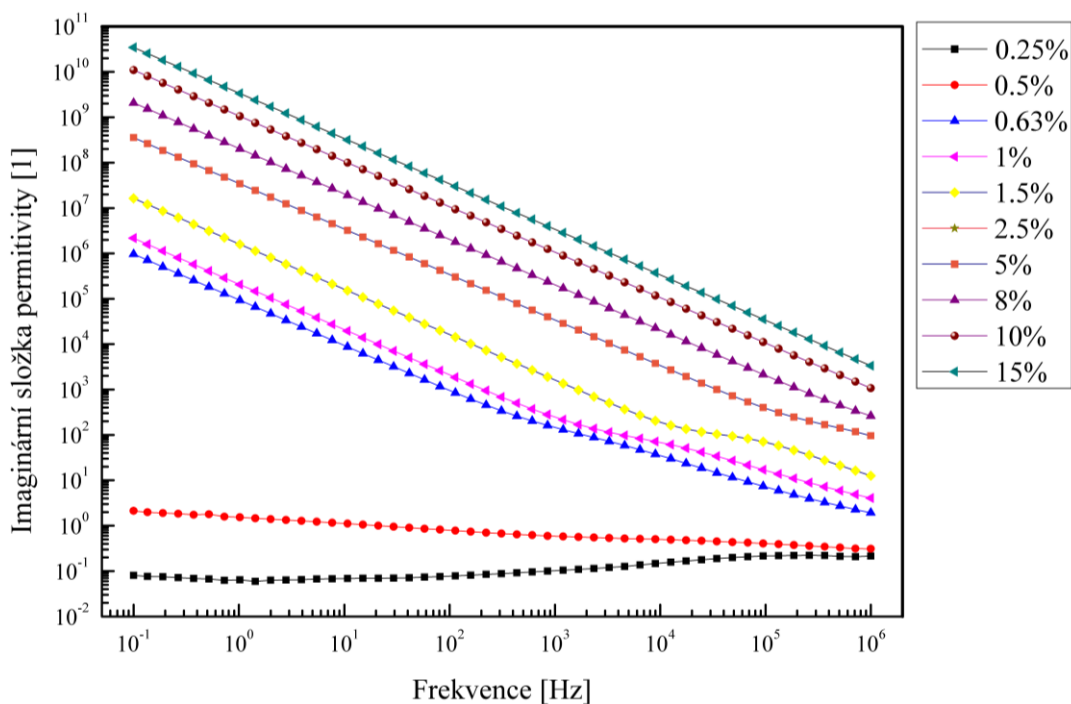


Obr.45: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%).

Závislost střídavé vodivosti na frekvenci elektrického proudu (Obr.45) ukazuje, že pouze dva kompozity (0,25 a 0,5 hm.% CNT) vykazují nevodivé chování. Jejich elektrická vodivost je při nízkých frekvencích velice nízká, roste pouze vlivem polarizačního proudu v důsledku rostoucí frekvence. Naopak vzorky od hmotnostní koncentrace nanotrubic 0,63 % projevují při nižší frekvenci vodivostní plató, proto je lze označit za vodivé. V důsledku toho lze s jistotou říct, že pro tento systém se perkolační práh nachází mezi 0,5 až 0,63 hm.% CNT, což odpovídá výsledkům V-A charakteristiky (Obr.41).



Obr.46: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%).



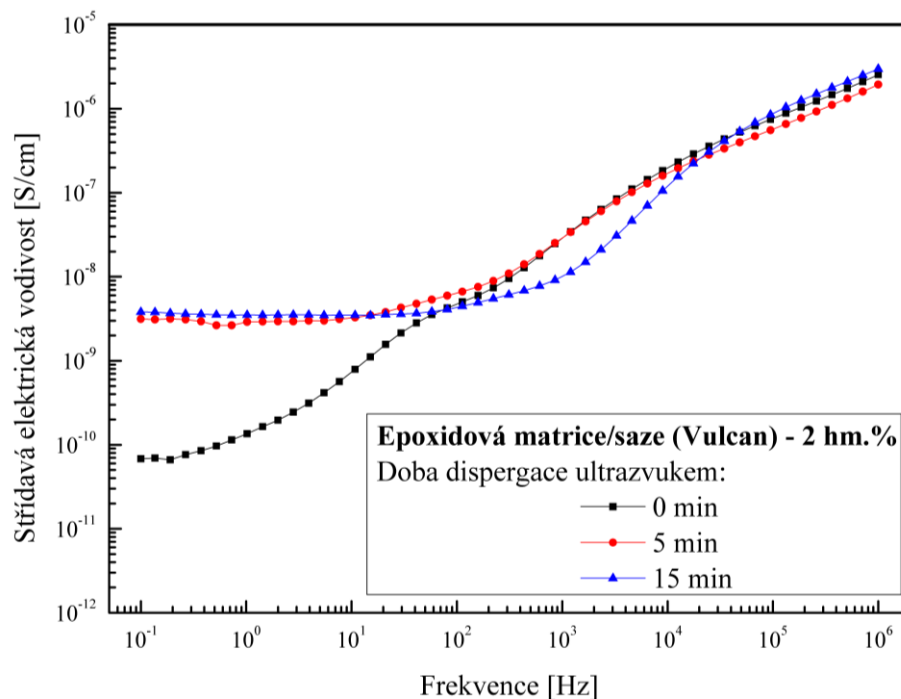
Obr.47: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%).

Při zobrazení reálné složky permitivity v závislosti na frekvenci (Obr.46) nebyly opět vzorky s vysokým podílem plniva změřeny v celém frekvenčním rozsahu. Kompozitní směsi s obsahem uhlíkových nanotrubic od 0,63 hm.% výše vykazují vysoké hodnoty

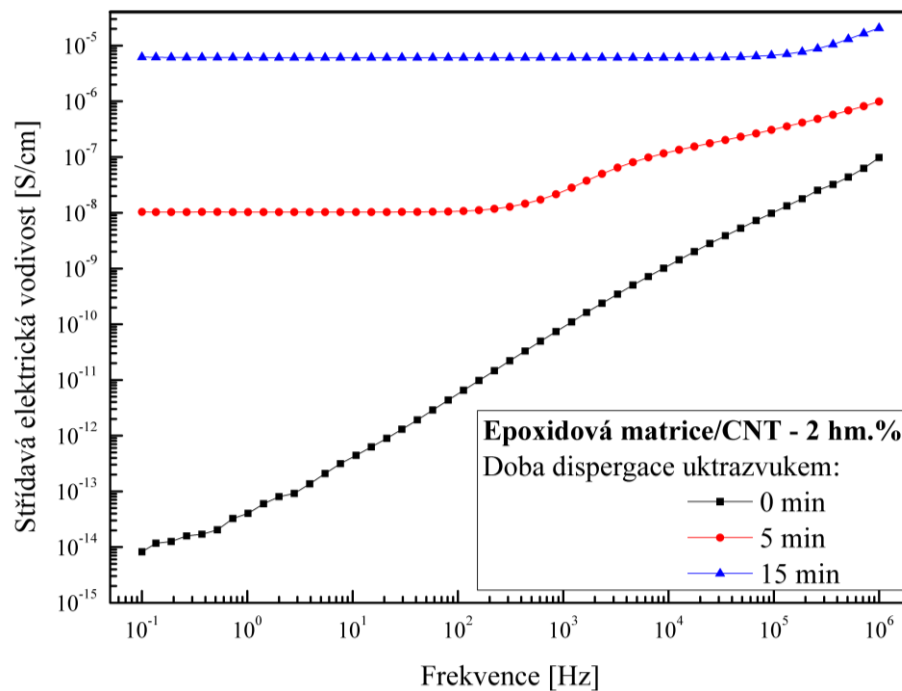
reálné i ztrátové permitivity na rozdíl od vzorků s nižší koncentrací (Obr.46, Obr.47). U těchto vzorků je opět patrný s rostoucí frekvencí pokles permitivity v důsledku rychlých změn elektrického pole. Vzorek s 0,5 hm.% CNT, který je pod perkolačním prahem, vykazuje s klesající frekvencí mírný nárůst permitivity. To může značit, že byt' je nevodivý, malou mírou se zde projevuje mezifázová polarizace a tudíž se již nachází blízko perkolačního prahu.

### 6.2.2.3 Význam dispergace plniva v matrici

Na začátku mé práce s uhlíkovými plnivy bylo vhodné zjistit, jaký vliv má dispergace částic plniva v matrici na elektrickou vodivost. Toto poznání bylo nezbytné pro správné zvolení postupu přípravy testovacích vzorků. Za tímto účelem byly pro saze (Vulcan) a CNT připraveny tři série vzorků se stejnou koncentrací (2 hm.% - koncentrace nad perkolačním prahem), ale různým časem působení sonikace. U vzorků byla následně změřena střídavá elektrická vodivost. Snahou bylo určit optimální dobu působení sonikace, aby bylo plnivo dostatečně rozdispergováno v matrici. Zároveň bylo důležité si ověřit, že v případě nanotrubic nedochází k jejich lámání, což by se projevilo nižší elektrickou vodivostí.



Obr.48: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozit (2 hm.% sazi Vulcan) s rozdílnou dobou dispergace plniva.



Obr.49: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozit (2 hm.% CNT) s rozdílnou dobou dispergace plniva.

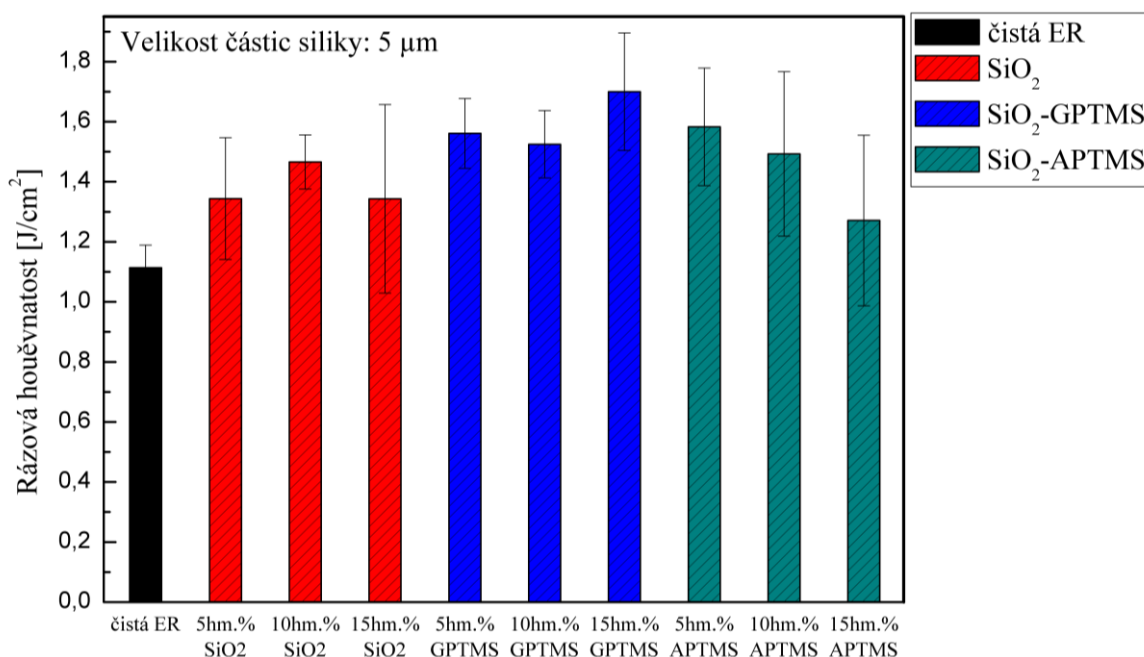
Jak je patrné ze závislosti elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro systém epoxidová pryskyřice/saze Vulcan (Obr.48), kompozit bez disperze sonikací (0 min) sice vykazuje vodivé chování, ovšem jeho vodivost je přibližně o dva řády nižší než u kompozitů, kde sonikace proběhla. Na druhou stranu se prokázalo, že 5minutová sonikace zajistí srovnatelné dielektrické vlastnosti jako při působení 15minutové ultrazvukové dispergace.

V případě kompozitů epoxidová matrice/uhlíkové nanotrubičky je význam dispergace názornější (Obr.49). Pokud plnivo nebylo vystaveno působení ultrazvuku, směs vykazovala nevodivé chování, přestože obsah plniva (2 hm.%) byl vyšší než je percolační práh (0,63 hm.%). Na rozdíl od sazí se ukázalo, že u CNT není ani 5 minut sonikace dostatečných pro optimální vlastnosti kompozitů. Jako nejvhodnější se ukázala 15minutová dispergace, k čemuž bylo přihlédnuto při přípravě směsí.

### 6.3 Rázová houževnatost systémů epoxidová matrice/silika

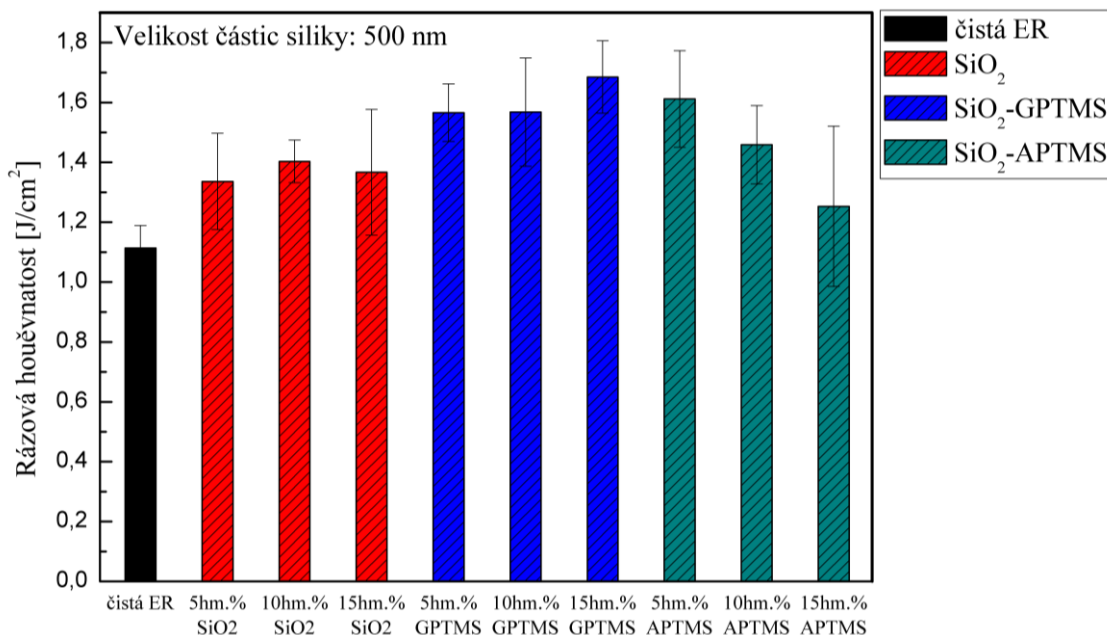
Při testování rázové houževnatosti metodou Charpy byly připraveny směsi obsahující jako ztužující plnivo siliku o třech různých velikostech částic: 5  $\mu\text{m}$ , 500 nm a 60 nm. Silika byla použita ve své čisté podobě bez povrchové úpravy (v grafech označena SiO<sub>2</sub>), nebo po modifikaci organosilanem 3-glycidylxypropyltrimethoxysilan (SiO<sub>2</sub>-GPTMS) či

3-aminopropyltrimethoxysilan ( $\text{SiO}_2\text{-APTMS}$ ). Pro každou kompozitní směs byly připraveny tři koncentrace plniva: 5 hm.%, 10 hm.% a 15 hm.%. Každá série testovacích vzorků byla tvořena 10 zkušebními tělisky, na výsledných hodnotách byl proveden *Grubbsův test odlehých hodnot*, dále byl určen *aritmetických průměr a směrodatná odchylka*.



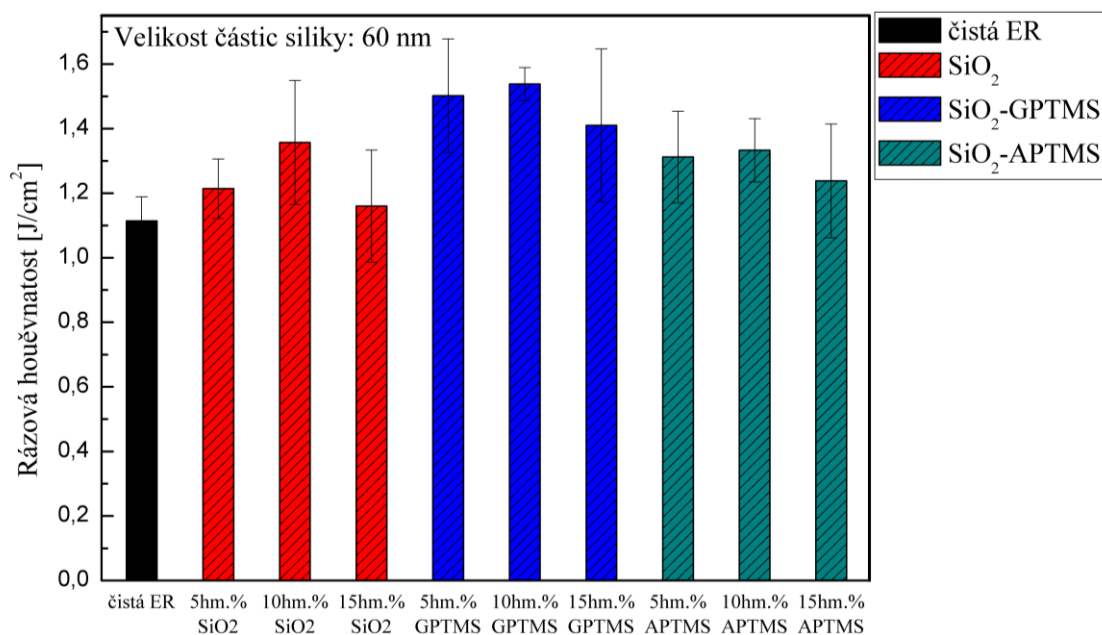
*Obr.50: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 5  $\mu\text{m}$ .*

Jak lze vidět na *Obr.50*, přidání plniva do epoxidové matrice vedlo ke zvýšení rázové houževnatosti. Nejvyšší zpevňující účinek vykazovala silika modifikována organosilanem GPTMS, při 15% plnění houževnatost vzrostla o přibližně 53 %. Naopak silika po modifikaci APTMS měla nejvyšší zpevňující účinek při nízkém plnění (5 hm.%), ale s rostoucí koncentrací plniva vykazovala sestupný trend. Použití čisté siliky vedlo ke zvýšení houževnatosti o přibližně 31 % při obsahu 10 hm.%, u vyšší koncentrace je možné vidět pokles vlastností.



Obr.51: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 500 nm.

Měření rázové houževnatosti kompozitů se silikou o velikosti částic 500 nm (Obr.51) ukazuje podobné výsledky jako směsi se silikou o velikosti 5  $\mu\text{m}$  (Obr.50). Nejvýraznější zvýšení houževnatosti (o  $\sim 51\%$ ) bylo zaznamenáno u siliky modifikované GPTMS o koncentraci 15 hm.%. Možné je také opět pozorovat pokles vlastností s rostoucí koncentrací částic modifikovaných APTMS. Zpevňující účinek čisté siliky je srovnatelný pro všechny připravené koncentrace (o  $\sim 26\%$ ), nejvyšší vykazovala směs 10 hm.%.



Obr.52: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 60 nm.

Výsledky houževnatosti pro kompozitní směsi obsahující siliku o velikosti 60 nm (*Obr.52*) jednoznačně ukazují pokles vlastností při použití koncentrace větší než 10 hm.%. Nejlepšího ztužujícího účinku (~ 38 %) zde dosahuje směs s 10 hm.% siliky modifikované GPTMS. Všeobecně lze říct, že polymerní kompozity se silikou o velikosti 60 nm vykazovaly nižší hodnoty rázové houževnatosti, než tomu bylo v případě siliky s větší velikostí částic.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že přidání siliky do epoxidové matrice zvyšuje rázovou houževnatost. Vzrůstající trend se podařilo jednoznačně prokázat do koncentrace 10 hm.%, poté v mnoha případech následuje pokles vlastností. S těmito výsledky částečně souhlasí některé studie [24,26], které také zaznamenaly progresivní růst houževnatosti do plnění 10 hm.%, ale na rozdíl od výsledků mé práce nebyl od 15 hm.% zaznamenán pokles vlastností, pouze výrazné zpomalení nárůstu houževnatosti (*Obr.21*). Je také možné, že ke zhoršení vlastností přispěly nedokonalosti v procesu přípravy vzorků. Při použití vysoké koncentrace plniva směs vykazovala velmi vysokou viskozitu, což znesnadňovalo průběh přípravy vzorků. To mohlo mít za následek, že ve zkušebních tělískách se vyskytovaly malé bublinky, které ovlivňovaly výsledné vlastnosti. Tuto domněnku podporuje fakt, že výsledky rázové houževnatosti směsí s 15 hm.% plniva mají poměrně vysoké směrodatné odchylky.

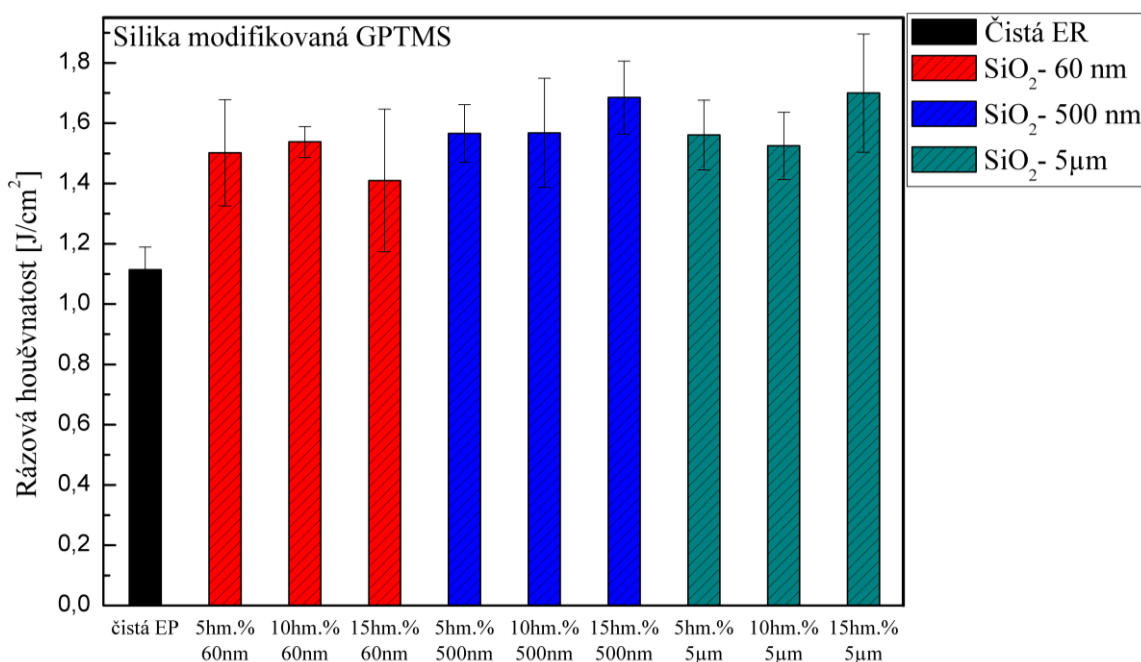
Nečekaným výsledkem je, že částice s nejmenším rozměrem (60 nm) nevykazují lepší zpevňující účinek než částice s větším průměrem (500 nm a 5  $\mu$ m). Naopak u této velikosti plniva byly mnohdy rázové houževnatosti kompozitů nižší než v případě větších částic. Překvapující to je, protože bylo již pozorováno, že se zmenšující se velikostí část siliky dochází k posílení ztužujícího účinku [21, 27]. Naopak u jiných studií nebyl prokázán vliv velikosti částic na výsledné vlastnosti [18, 22]. Avšak nenašel jsem publikaci, ve které by byl pozorován pokles houževnatosti s klesající velikostí plniva. K objasnění tohoto jevu napomůže snímek z elektronového mikroskopu (*Obr.35*), který ukazuje, že přestože má mít silika velikost částic 60 nm, tak tvoří aglomeráty v řádech stovek nanometrů. Vysvětlení je tedy pravděpodobně technologického rázu, kdy se siliku o velikosti 60 nm použitou metodou přípravy nepodařilo dostatečně rozdispergovat, což vedlo k horším vlastnostem rázové houževnatosti.

Zvláštností může také být pokles vlastností s rostoucí koncentrací siliky modifikované organosilanem APTMS. Jelikož tento organosilan obsahuje aminovou skupinu, je pravděpodobné, že se tato funkční skupina zapojila do procesu síťování [43, 44].



Všeobecným faktem je, že zvyšující se hustota sítě vede ke zvýšení pevnosti v tahu a zároveň k poklesu rázové houževnatosti kompozitu. Proto se zde nabízí domněnka, že zvýšený výskyt aminových skupin vedl ke zvýšení hustoty sítě, což by se mohlo projevit poklesem houževnatosti. Další hypotéza zohledňuje fakt, že modifikovaná silika spolu s epoxidovou maticí byla před procesem konečného vytvrzení vystavena vyšším teplotám, během kterých probíhalo odpařování acetonu. Během tohoto postupu mohlo dojít k chemickým reakcím aminové skupiny umístěné na silice a epoxidové skupiny na matici. Tím mohly vzniknout malé sesíťované útvary, které ale ve výsledku mohly narušovat celkovou homogenitu a strukturní celistvost polymerních kompozitů. Mimo to nedávná studie prokázala [44], že aminová skupina  $-NH_2$  organosilanu se dostává do interakce se silanovou skupinou  $Si-OH$ , což při vysoké koncentraci může vést ke zvýšené aglomeraci částic siliky. U organosilanu s glycidylovou skupinou tento jev nenastává.

K největšímu zvýšení houževnatosti (u všech velikostí) došlo při použití siliky modifikované GPTMS. Názorné srovnání výsledků houževnatosti kompozitů obsahujících  $SiO_2 - GPTMS$  lze vidět na následujícím grafu:



Obr.53: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou modifikovanou organosilanem GPTMS.

Největší nárůst houževnatosti (~ 53 %) byl zaznamenán při použití 15 hm.% funkcionalizované siliky o velikosti 5 μm. Ke srovnatelnému zlepšení (~ 51 %) došlo u kompozitů plněných stejně upravenou silikou o velikosti 500 nm. U částic s velikostí

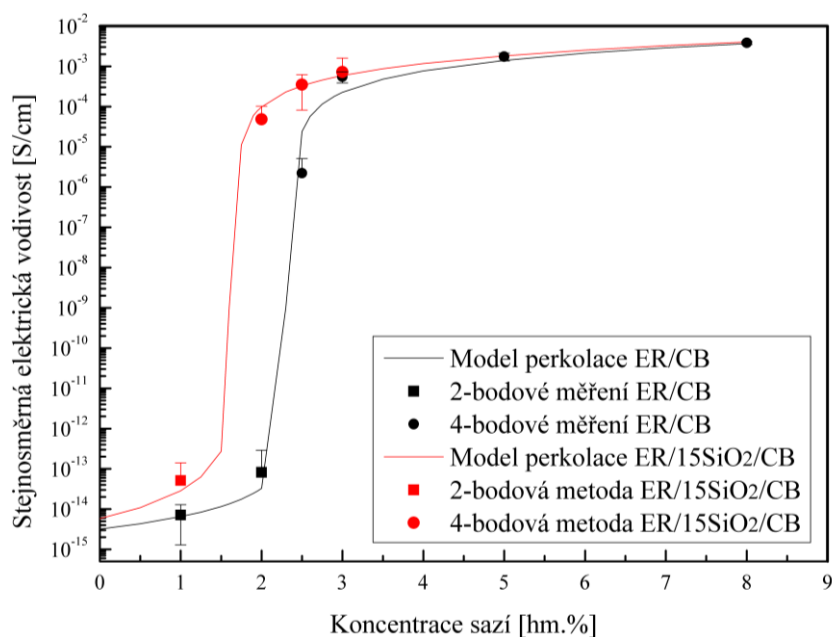
60 nm byl při vysokém plnění pozorován pokles vlastností. Závěrem tedy je, že největší ztužující účinek vykazovaly kompozity plněné silikou s úpravou GPTMS o koncentraci 15 hm.% s velikostí částic 500 nm a 5  $\mu\text{m}$ .

## 6.4 Dielektrické vlastnosti systémů epoxidová matrice/silika/uhlíkové plnivo

Poslední částí práce bylo prokázat, že systém obsahující siliku a uhlíkové plnivo bude vykazovat nižší perkolací práh než směs obsahující pouze uhlíkové plnivo. Problém ovšem byl, že plniva použitá při studiu dielektrických vlastností (*kapitola 6.2*) vykazovala velice nízké perkolační prahy: saze Vulcan (od firmy Cabot) okolo hodnoty 1,5 hm.%, uhlíkové nanotrubičky (od firmy Sun Nanotech Co.) dokonce  $\sim 0,6$  hm.%. Proto by bylo velice obtížné pozorovat snížení elektrického perkolačního prahu při tak malém plnění. Z toho důvodu byly pro tuto kapitolu zvoleny saze Chezacarb od firmy Unipetrol RPA, které mají vyšší perkolační práh.

### 6.4.1 V-A charakteristika

Pro měření byly připraveny kompozitní systémy z epoxidové matrice/sazí (Chezacarb) a hybridní směsi z epoxidové matrice/siliky/sazí (Chezacarb). Silika byla modifikována organosilanem GPTMS (kvůli lepší disperze), měla velikost částic 500 nm a její koncentrace byla vždy 15 hm.%.

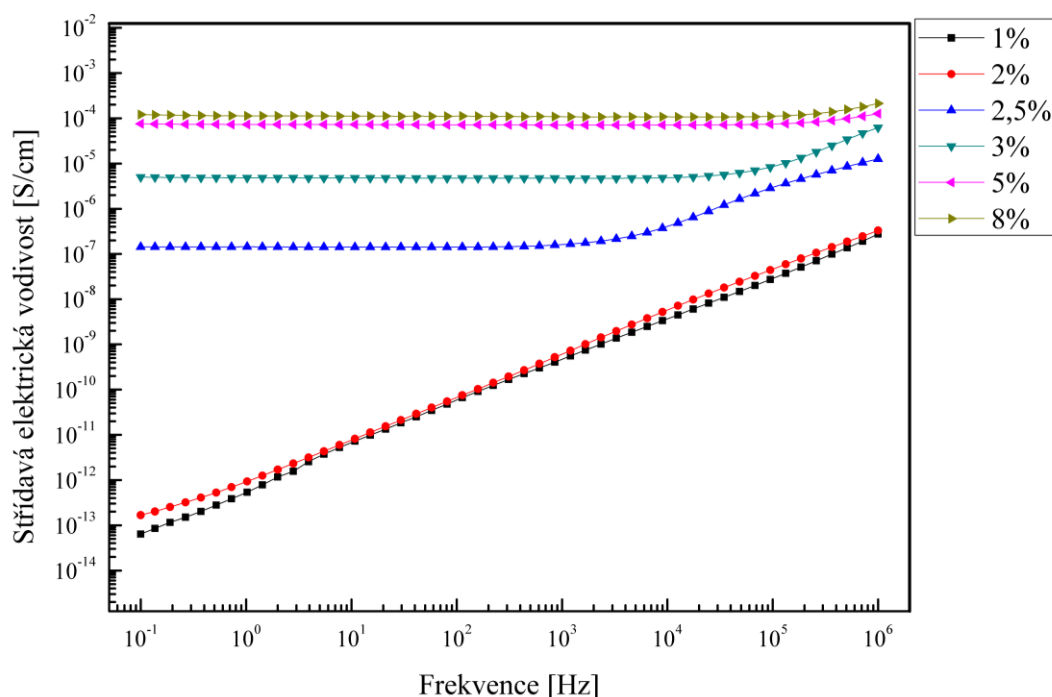


Obr.54: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci sazí (Chezacarb) v polymerních kompozitech ER/CB a ER/15SiO<sub>2</sub>/CB

Na Obr.54 jsou vyobrazené výsledky stejnosměrné elektrické vodivosti pro systém složený z epoxidové pryskyřice a sazí (v grafu černou barvou) a systém tvořený epoxidovou pryskyřicí, silikou a sazemi (červenou barvou). Jak je vidět, směs ER/CB perkoluje mezi hodnotami 2 až 2,5 hm.% sazí. Ovšem po přidání do kompozitu 15 hm.% siliky došlo ke snížení perkolačního prahu mezi hodnoty 1 až 2 hm.%. To lze demonstrovat na vzorcích s koncentrací sazí 2 hm.%: v systému ER/CB je tato směs nevodivá, kdežto hybridní kompozit ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s touto koncentrací vykazuje vodivé vlastnosti (vodivost stoupla o více než 8 řádů).

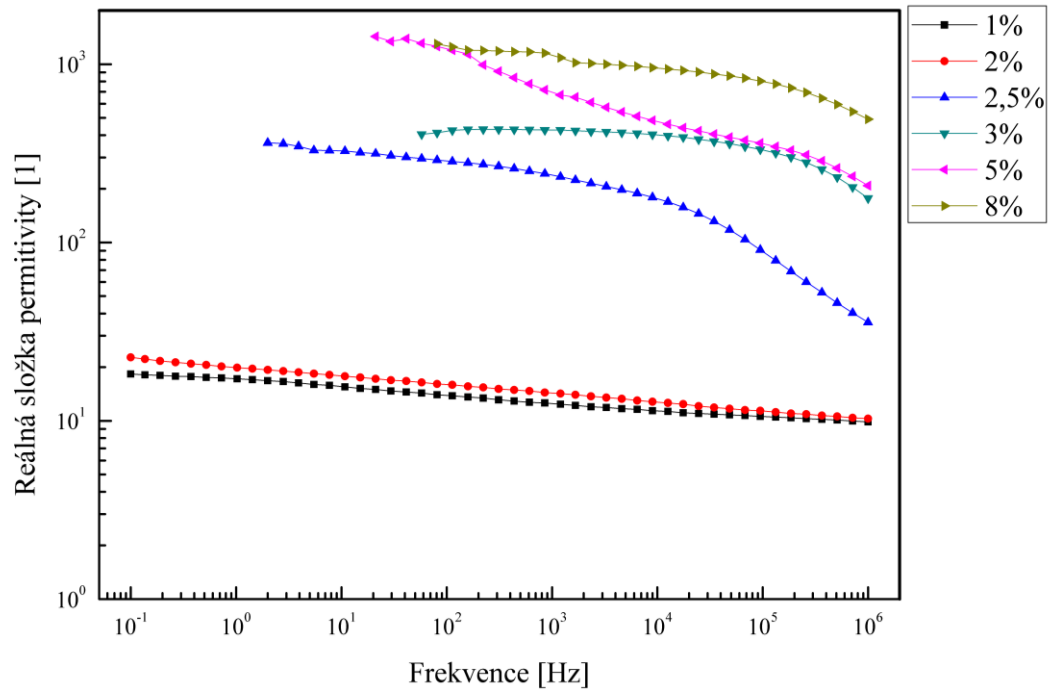
## 6.4.2 Měření dielektrických parametrů

### 6.4.2.1 Polymerní kompozity epoxidová matrice/saze (Chezacarb)

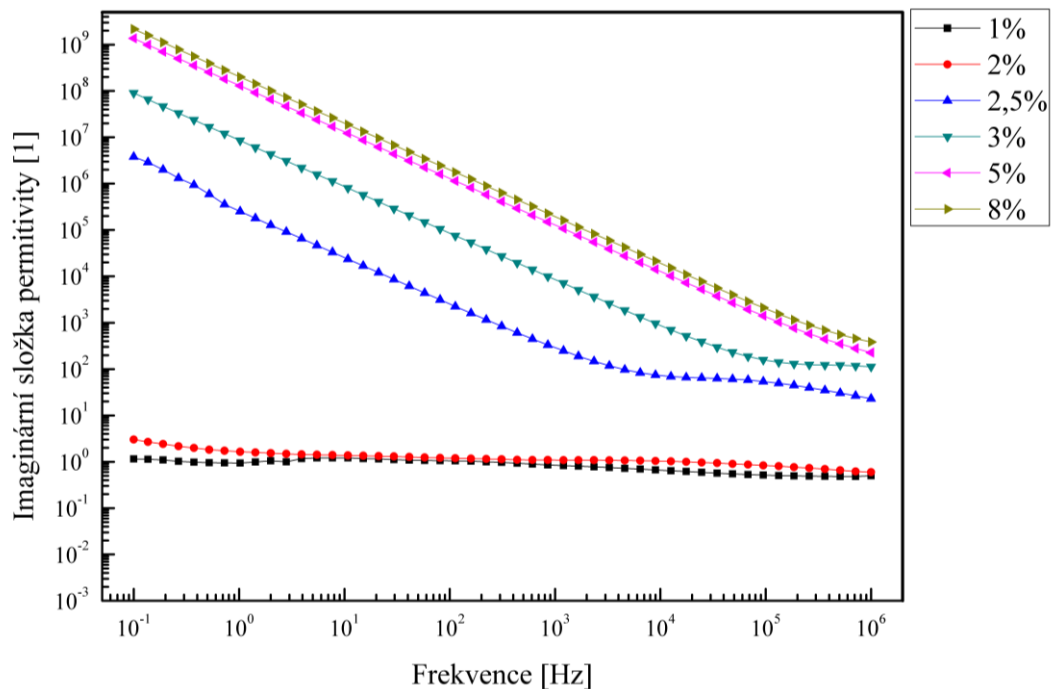


Obr.55: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).

Závislost střídavé vodivosti na frekvenci pro kompozity ER/CB (Obr.55) potvrzuje výsledky V-A charakteristiky (Obr.54), že perkolační práh se nachází mezi koncentracemi 2 až 2,5 hm.% sazí. Směsi s koncentrací 1 hm.% a 2 hm.% mají při nízkých frekvencích nízkou střídavou vodivost, v důsledku rostoucí frekvence vodivost roste pouze vlivem polarizačního proudu. Naopak u vzorků s vyšší koncentrací sazí se při nižších frekvencích projevuje vodivostní plató.



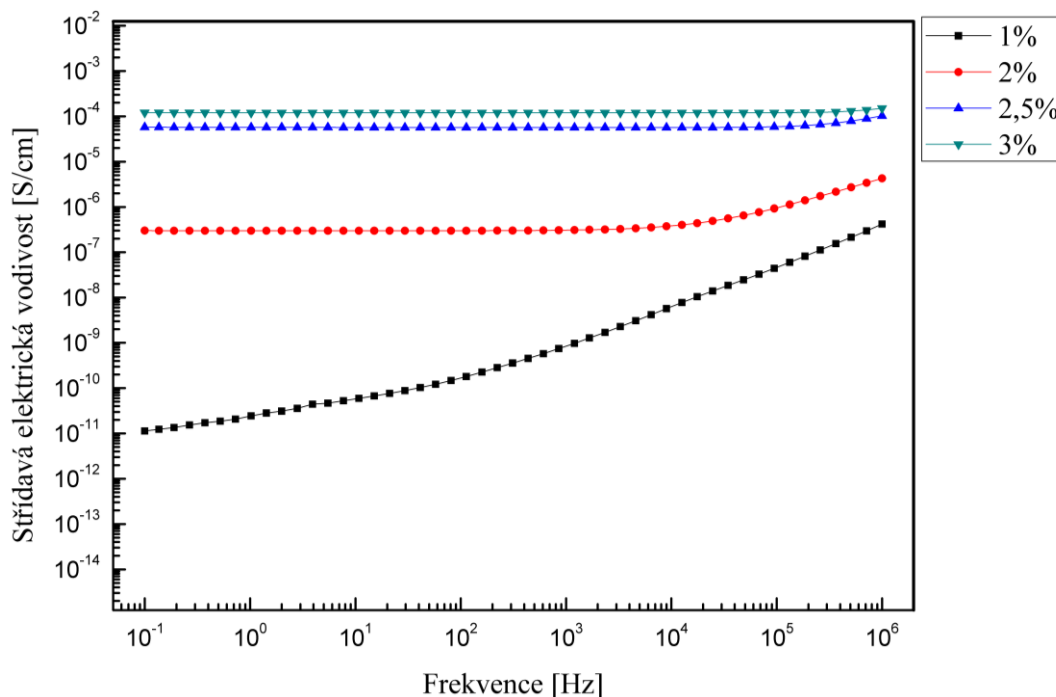
Obr.56: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).



Obr.57: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).

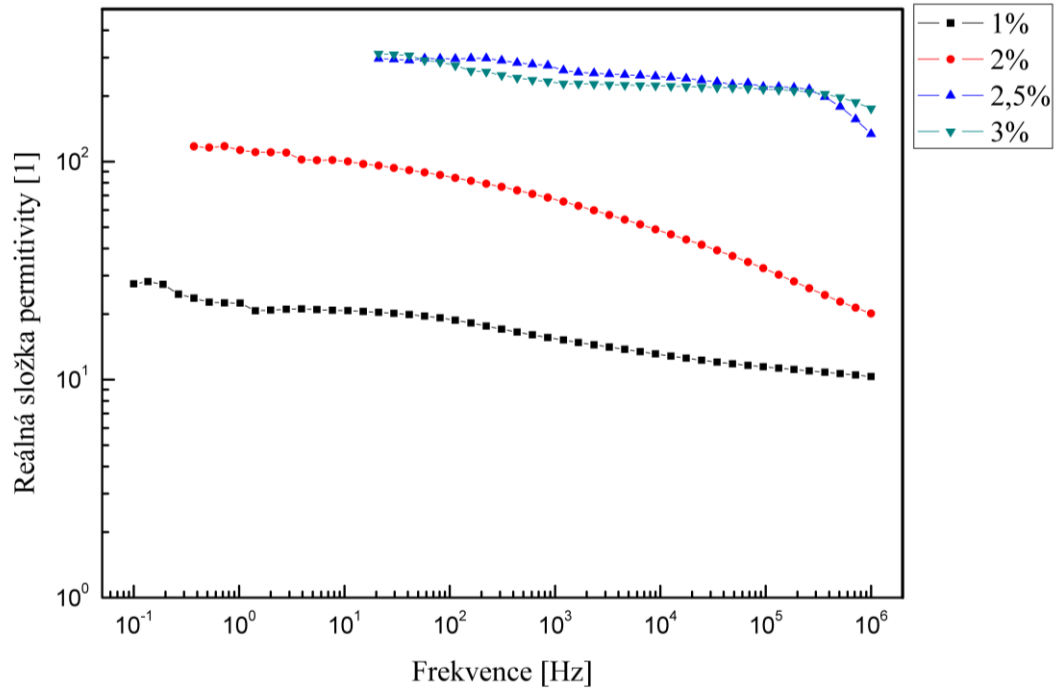
Směsi s obsahem sazí vyšším než 2 hm.% mají výrazně odlišný průběh reálné (Obr.56) i ztrátové (Obr.57) složky permitivity než vzorky s nižší koncentrací. To dokazuje jiný mechanismus polarizace, jak je popsáno v předešlých kapitolách.

#### 6.4.2.2 Polymerní kompozity epoxidová matrice/silika/saze (Chezacarb)

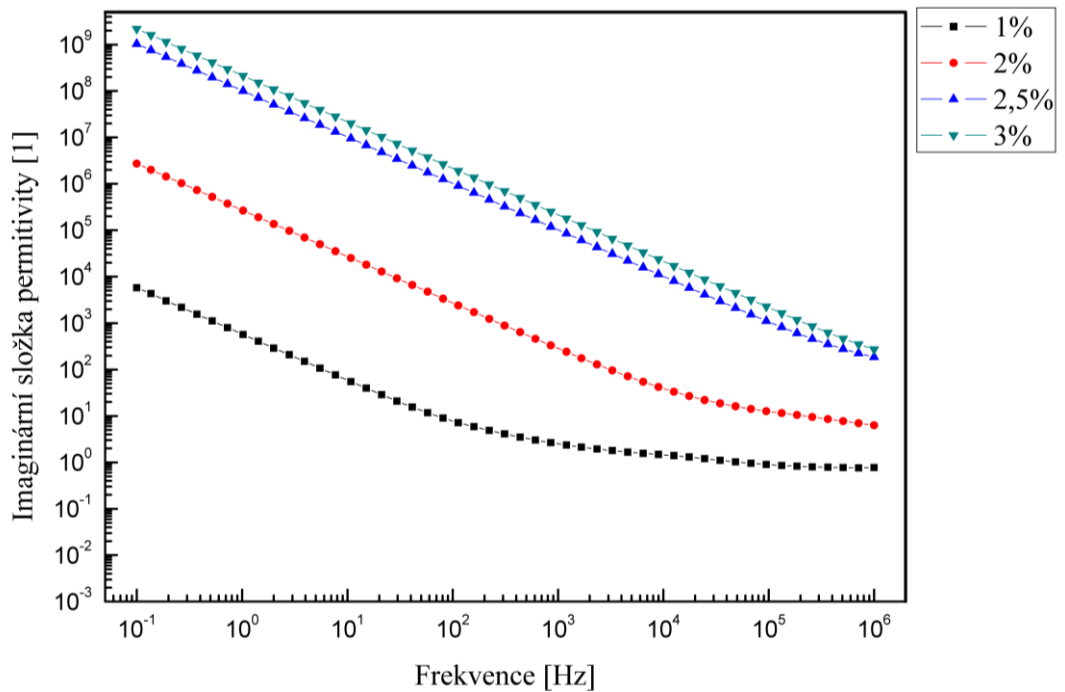


Obr.58: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).

Střídavá elektrická vodivost hybridních kompozitů ER/15SiO<sub>2</sub>/CB (Obr.58) je všeobecně vyšší než jejich paralelní vzorky se stejnou koncentrací sazí bez siliky (Obr.55). Hybridy s obsahem sazí vyšší než 2 hm.% vykazují vodivostní plató, směs s 1 hm.% sazí nikoliv. Tím je potvrzeno, že došlo k poklesu perkolačního prahu, pro systém ER/15SiO<sub>2</sub>/CB se nachází mezi 1 a 2 hm.%. Také si lze povšimnout, že hybrid s 1 hm.% sazí nemá zcela lineární průběh vodivosti v závislosti na frekvenci, jak tomu bylo u nevodivých vzorků ER/CB.



Obr.59: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).



Obr.60: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%)

Ve výsledcích reálné (*Obr.59*) i ztrátové (*Obr.60*) složky permitivity systému ER/15SiO<sub>2</sub>/CB mají všechny sledované hybridy podobný průběh a to i přes to, že směs s 1 hm.% sazí je nevodivá. Přestože jsou hodnoty permitivity pro kompozit s 1 hm.% sazí nižší než u vodivých hybridů, lze z výsledků usuzovat, že u této směsi v malé míře probíhá mezifázová polarizace. To naznačuje, že i hodnota 1 hm.% je velice blízko perkolačnímu prahu.

## ZÁVĚR

Diplomová práce se zaměřila na změnu dielektrických a mechanických vlastností kompozitních materiálů plněných sazemi, uhlíkovými nanotrubicemi či silikou. Jako polymerní matrice byla použita epoxidová pryskyřice diandiglycidylether (DGEBA) síťovaná diethylendiaminem (DETA). Pro studium dielektrických vlastností byly připraveny elektrovedivé kompozity plněné sazemi a nanotrubicemi v hmotnostním zastoupení 0 až 15 hm.%. Ke snížení křehkosti epoxidové pryskyřice byla použita silika s různou velikostí částic (60 nm až 5  $\mu$ m) v koncentracích 0 až 15 hm.%. Povrch siliky byl modifikován pomocí organosilanů 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) a 3-aminopropyl-trimethoxysilan (APTMS). Následně byly připraveny hybridní systémy epoxidová matrice/silika/saze ve snaze pozorovat, jakým způsobem ovlivní přítomná silika (15 hm.%) výsledné dielektrické vlastnosti ve srovnání se systémem pouze z epoxidové matrice a sazí.

Snímky z elektronového mikroskopu (SEM) ukázaly, že přestože byla uhlíková plniva sonikována, lze v matrici vidět jejich aglomeraci. Podobně je tomu při použití siliky, která nebyla funkcionalizována. Ovšem pokud byla provedena povrchová modifikace, tendence k aglomeraci byla potlačena. Ve snaze prokázat úspěšnou reakci siliky s organosilanem byla provedena infračervená spektroskopie (FTIR). Výsledky ukázaly nevelké rozdíly ve spektrech čisté a modifikované siliky, nicméně tyto rozdíly byly velice malé a nelze je proto považovat za zcela průkazné. Důvodem mohlo být příliš malé hmotnostní zastoupení organosilanu vůči silice.

Při studiu dielektrických vlastností systémů epoxidová matrice/uhlíkové plnivo byl určen elektrický perkolační práh 1,5 hm.% (~ 0,95 obj.%) pro kompozity plněné sazemi (Vulcan XC 72R, firma Cabot) a 0,63 hm.% (~ 0,40 obj.%) pro kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (Sun Nanotech Co. Ltd). Pomocí reálné a imaginární složky permitivity byly pozorovány rozdílné mechanismy polarizace, jelikož u vzorků nad elektrickým perkolačním prahem se projevila i polarizace mezifázová.

Měření rázové houževnatosti metodou Charpy prokázalo, že přidáním siliky lze zvýšit houževnatost epoxidové pryskyřice. Zpevňující účinek byl silnější, pokud byla silika modifikována organosilanem, přičemž silika funkcionalizována organosilanem GPTMS vykazovala vyšší zpevňující účinek než silika ošetřená APTMS. Dále byl pozorován vzrůstající trend rázové houževnatosti do 10 hm.%, použití 15 hm.% koncentrace mnohdy



doprovázel pokles houževnatosti. Nejvyššího zpevňujícího účinku (~53 %) bylo dosaženo při 15 hm.% plnění silikou s velikostí 5  $\mu\text{m}$  modifikovanou GPTMS.

Na hybridním systému epoxidová pryskyřice/silika/saze bylo prokázáno, že přítomnost siliky v matrici přispívá ke snížení elektrického perkolačního prahu. Polymerní směs epoxidová matrice/saze (Chezacarb, firma Unipetrol) perkolovala mezi koncentracemi 2 až 2,5 hm.%, kdežto hybridní systém měl perkolační práh mezi 1 až 2 hm.%. Došlo zde tedy k přibližně 0,5% poklesu.

Poznatků této práce by se mohlo využít při návrhu houževnatých kompozitních materiálů pro pokročilou elektroniku, elektromagnetické stínění či antistatické materiály.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] VRBKA, J.. *Mechanika kompozitů*. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, 2008
- [2] MRKVIČKOVÁ, S.. *Technologie zpracování reaktoplastů*, studijní materiály. UTB ve Zlíně, 2020
- [3] MALÁČ, J.. *Gumárenská technologie*. UTB ve Zlíně, 2005.
- [4] ANDREWS, R. a M. C. WEISENBERGER. *Carbon nanotube polymer composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2004, 8(1), 31-37. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2003.10.006
- [5] YOUSSEF, P. a A. M. M. *Novel Dispersion Technique of Carbon Nanotube in Combination with Nano Silica in Cement Composites to Enhance Its Mechanical Properties*. Giza, Egypt, 2015. Faculty of Engineering, Cairo University.
- [6] BAI, J. B. a A. ALLAOUI. *Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites—experimental investigation*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2003, 34(8), 689-694. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-835X(03)00140-4
- [7] JANAS, D. a K. K. KOZIOL. *A review of production methods of carbon nanotube and graphene thin films for electrothermal applications*. Nanoscale. 2014, 6(6). ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/c3nr05636h
- [8] LIPTÁKOVÁ, T., P. ALEXYS, E. GORDÁN a V. KHUNOVÁ. *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina (Žilinská univerzita): EDIS - vydavateľstvo Žilinskej univerzity v Žilíně, 2012. EAN:9788055405056
- [9] SINA, E.. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation: Technology, Applications and Manufacturing: Adhesives Promoters*. UK: Elsevier, 2011. ISBN 978-1-4377-4461-3.
- [10] MATERNE, T., D. F. BUYL a L. D. WITUCKI, *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives*. Dow Corning, USA, 2012
- [11] JANÁČEK P. a P. PONÍŽIL . *Úvod do fyziky pevných látek*. VUT v Brně, 1995

- [12] DAKIN, T.W. *Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric*. IEEE Electrical Insulation Magazine. 2006, 22(5), 11-28. ISSN 0883-7554. Dostupné z: doi:10.1109/MEI.2006.1705854
- [13] VILČÁKOVÁ, J., P. SÁHA a O. QUADRAT. *Electrical conductivity of carbon fibres/polyester resin composites in the percolation threshold region*. European Polymer Journal. 2002, 38(12), 2343-2347. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(02)00145-3
- [14] BRIGANDI, P. J.. *Electrically Conductive Multiphase Polymer Blend Carbon-Based Composites*. Lehigh Preserve, 2017. Theses and Dissertations. Lehigh University.
- [15] DRIML, B.. *Základní vlastnosti materiálů a jejich zkoušení*. Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci, 2014
- [16] RATNA, D.. *Handbook of thermoset resins*. Shawbury, UK: ISmithers, 2009. ISBN 9781847354112
- [17] RAO, K. V., W. O. SOBOYEJO a R. O. RITCHIE. *Ductile-phase toughening and fatigue-crack growth in Nb-reinforced molybdenum disilicide intermetallic composites*. Metallurgical Transactions A. 1992, 23(8), 2249-2257.
- [18] LIANG, Y. L. a R. A. PEARSON. *Toughening mechanisms in epoxy-silica nanocomposites (ESNs)*. Polymer. 2009, 50(20), 4895-4905. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2009.08.014
- [19] RAGOSTA, G., M. ABBATE, P. MUSTO, G. SCARINZI a L. MASCIA. *Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness*. Polymer. 2005, 46(23), 10506-10516. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.08.028
- [20] ROENNER, N., K. HUTHEESING, A. FERGUSSON a G. REIN. *Simultaneous improvements in flammability and mechanical toughening of epoxy resins through nano-silica addition*. Fire Safety Journal. 2017, 91, 200-207. ISSN 03797112. Dostupné z: doi:10.1016/j.firesaf.2017.03.010
- [21] ADACHI, T., M. OSAKI, W. ARAKI a S. KWON. *Fracture toughness of nano- and micro-spherical silica-particle-filled epoxy composites*. Acta Materialia.

- 2008, 56(9), 2101-2109. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2008.01.002
- [22] DADRASI, A., G. A. FARZI, M. SHARIATI, S. FOOLADPANJEH a V. PARVANEH. *Experimental study and optimization of fracture properties of epoxy-based nano-composites: Effect of using nano-silica by GEP, RSM, DTM and PSO*. Engineering Fracture Mechanics. 2020, 232. ISSN 00137944. Dostupné z: doi:10.1016/j.engfracmech.2020.107047
- [23] HAN, W., Y. YU, L. FANG, M. R. JOHNSTON, S. Z. QIAO a Y. TANG. *Functionalised silica/epoxy nanocomposites with enhanced fracture toughness for large-scale applications*. Journal of Composite Materials. 2014, 49(12), 1439-1447. ISSN 0021-9983. Dostupné z: doi:10.1177/0021998314534867
- [24] KOTHMANN, M.H., R. ZEILER, A. RIOS DE ANDA, A. BRÜCKNER a V. ALTSTÄDT. *Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles*. Polymer. 2015, 60, 157-163. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.01.036
- [25] WILLIAMS, J.G. *Particle toughening of polymers by plastic void growth*. Composites Science and Technology. 2010, 70(6), 885-891. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2009.12.024
- [26] DITTANET, P., R. A. PEARSON a P. KONGKACHUICHAY. *Thermo-mechanical behaviors and moisture absorption of silica nanoparticle reinforcement in epoxy resins*. International Journal of Adhesion and Adhesives. 2017, 78, 74-82. ISSN 01437496. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijadhadh.2017.06.006
- [27] PATEL, S., R. SENGUPTA, U. PUNTAMBEKAR a N. SHINGNE. *Effect of different types of silica particles on dielectric and mechanical properties of epoxy nanocomposites*. Materials Today: Proceedings. 2021. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.12.014
- [28] PRASAD, T., S. HALDER a S. S. DHAR. *Imidazole-supported silica one-pot processed nanoparticles to enhance toughness of epoxy based nanocomposites*. Materials Chemistry and Physics. 2019, 231, 75-86. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2019.04.002

- [29] ZHANG, Ch., X. MI, J. TIAN, J. ZHANG a T. XU. *Supported Ionic Liquid Silica as Curing Agent for Epoxy Composites with Improved Mechanical and Thermal Properties*. *Polymers*. 2017, 9(12). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9100478
- [30] ZOTTI, A., S. ZUPPOLINI, A. BORRIELLO a M. ZARRELLI. *Effect of SiO<sub>2</sub>@polydopamine core/shell nanoparticles as multifunctional filler for an aeronautical epoxy resin*. *Materials Today: Proceedings*. 2021, 34, 117-120. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.01.407
- [31] WANG, M., L. MA, B. LI, W. ZHANG, H. ZHENG, G. WU, Y. HUANG a G. SONG. *One-step generation of silica particles onto graphene oxide sheets for superior mechanical properties of epoxy composite and scale application*. *Composites Communications*. 2020, 22. ISSN 24522139. Dostupné z: doi:10.1016/j.coco.2020.100514
- [32] DU, M. a Y. ZHENG. *Modification of silica nanoparticles and their application in UDMA dental polymeric composites*. *Polymer Composites*. 2007, 28(2), 198-207. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.20377
- [33] CHU, L., M. W. DANIELS a L. F. FRANCIS. *Use of (Glycidoxypropyl)trimethoxysilane as a Binder in Colloidal Silica Coatings*. *Chemistry of Materials*. 1997, 9(11), 2577-2582. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm9702880
- [34] ASHBY, M. F. *Designing Hybrid Materials*. *Materials Selection in Mechanical Design*. 2011, 299–340. doi:10.1016/b978-1-85617-663-7.00011-4
- [35] ASHBY, M. F. *Case Studies*. *Materials Selection in Mechanical Design*. 2011, 341–366. doi:10.1016/b978-1-85617-663-7.00012-6
- [36] WEISS, J. D. *Generalization of the van der Pauw relationship derived from electrostatics*. *Solid-State Electronics*. 2011, 62(1), 123-127. ISSN 00381101. Dostupné z: doi:10.1016/j.sse.2011.04.006
- [37] SCHAUMBURG G. *High Performance Dielectric, Conductivity and Electrochemical Impedance Analyzers*. *Novocontrol Dielectrics Newsletter*. 1999, 11. Dostupné z: [https://www.novocontrol.de/pdf\\_s/alpha.pdf](https://www.novocontrol.de/pdf_s/alpha.pdf)

- [38] SWAPP S. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Science Education Resource Center at Carlton College. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- [39] CASAGRANDE, C. A., L. F. JOCHEM a W. L. REPETTE. *Analysis of the 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) hydrolysis by infrared spectroscopy*. *Matéria* (Rio de Janeiro). 2020, 25(3), e-12811. ISSN 1517-7076. Dostupné z: doi:10.1590/s1517-707620200003.1111
- [40] PHOTONG, S. a V. BOONAMNUAYVITAYA. *Synthesis of APTMS-Functionalized SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Transparent Film Using Peroxo Titanic Acid Refluxed Solution for Formaldehyde Removal*. *Water Air Soil Pollut.* 2010, 210(1-4), 453-461. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-009-0268-5
- [41] CAMERON, J. M., C. BRUNO, D. R. PARACHALIL, M. J. BAKER, F. BONNIER, H. J. BUTLER a H. J. BYRNE. *Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum*. *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*. Elsevier, 2020, 269-314. ISBN 9780128186107. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-818610-7.00010-4
- [42] ACHOUR, M. E., C. BROSSEAU a F. CARMONA. *Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials*. *Journal of Applied Physics*. 2008, 103(9). ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.2912985
- [43] BEHNIAFAR, H. a M. K. NAZEMI. *Effect of amine-functionalized silica nanoparticles on thermal and mechanical behaviors of DGEBA/IPD epoxy networks*. *Polymer Bulletin*. 2017, 74(9), 3739-3749. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-017-1928-z
- [44] MOUSAVI, M. a E. FINI. *Silanization Mechanism of Silica Nanoparticles in Bitumen Using 3-Aminopropyl Triethoxysilane (APTES) and 3-Glycidyloxypropyl Trimethoxysilane (GPTMS)*. 2020, 8(8), 3231-3240. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.9b06741

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

AC	střídavý proud (alternating current)
APTMS	organosilan 3-aminopropyltrimethoxysilan
CB	saze (carbon black)
CNT	uhlíkové nanotrubičky (carbon nanotube)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DC	stejnoseměrný proud (direct current)
DDS	síťovací činidlo diaminodifenylsulfon
DETA	síťovací činidlo diethylendiamin
DGEBA	pryskyřice bisfenol-A-diglycidylether
DGEBF	pryskyřice bisfenol-F-diglycidylether
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
ER	epoxidová pryskyřice (epoxy resin)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GO	grafem oxid
GPTMS	organosilan 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan
IR	infračervené záření
MWCNT	mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (multiwall carbon nanotube)
PE	polyethylen
PMMA	polymethylmetakrylát
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
PVOH	polyvinylalkohol
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SWCNT	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (singlewall carbon nanotube)

TETA	síťovací činidlo triethylentetraamin
TGDDM	pryskyřice tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethan
UV	ultrafialové záření
V-A	Volt-Ampér



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr.1: Závislost Youngova modulu na hustotě materiálu s načrtnutými liniemi specifických poměrů <math>E/\rho</math> [34]</i>	13
<i>Obr.2: Epoxidová skupina</i>	15
<i>Obr.3: Molekula pryskyřice DGEBA</i>	15
<i>Obr.4: Syntéza epoxidu DGEBA [2]</i>	15
<i>Obr.5: Průběh reakce epoxidové skupiny s diaminem [2]</i>	16
<i>Obr.6: Náčrt typů plniv v matrici [34]</i>	17
<i>Obr.7: Schéma sazového agregátu [3]</i>	18
<i>Obr.8: Schéma uhlíkových nanotrubic [5]</i>	19
<i>Obr.9: Schéma funkcionalizace uhlíkových nanotrubic [8]</i>	20
<i>Obr.10: Kyselá katalyzovaná hydrolyza organosilanu [10]</i>	21
<i>Obr.11: Bazicky katalyzovaná hydrolyza organosilanu [10]</i>	22
<i>Obr.12: Dipólový moment [11]</i>	23
<i>Obr.13: Permanentní dipólový moment molekuly vody [11]</i>	24
<i>Obr.14: Typy polarizace [12]</i>	25
<i>Obr.15: Frekvenční závislost reálné složky permitivity [12]</i>	26
<i>Obr.16: Průběh vodivosti v závislosti na koncentraci plniva [14]</i>	27
<i>Obr.17: Dvě rozdílné konfigurace mědi a polyethylenu [35]</i>	28
<i>Obr.18: Odlišné vodivostní vlastnosti dvou kompozitů s rozdílnou konfigurací [35]</i>	29
<i>Obr.19: Základní druhy namáhání [15]</i>	30
<i>Obr.20: Schéma šíření lomu v matrici vyztužené a) kulovitým plnivem b) tuhými vlákny [17]</i>	31
<i>Obr.21: Závislost lomové houževnatosti na koncentraci siliky ve dvou matricích [26]</i>	34
<i>Obr.22: Schéma přenosu napětí v kompozitech s GO destičkami upravenými silikou (vpravo) a bez úpravy (vlevo) [31]</i>	36
<i>Obr.23: Strukturní vzorce DGEBA (vlevo) a DETA (vpravo)</i>	39
<i>Obr.24: Strukturní vzorce GPTMS (vlevo) a APTMS (vpravo)</i>	40
<i>Obr.25: Schéma zapojení 2-bodovou metodou</i>	43
<i>Obr.26: Schéma zapojení 4-bodovou metodou</i>	43
<i>Obr.27: Základní typy vibračních chemických vazeb [41]</i>	45
<i>Obr.28: SEM snímky sazí Vulcan XC 72R</i>	46

<i>Obr.29: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/saze (Vulcan) s koncentrací 1 hm.%.....</i>	<i>46</i>
<i>Obr.30: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/uhlikové nanotrubic s koncentrací 0,5 hm.%.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr.31: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 500 nm a koncentrací 10 hm.%.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr.32: SEM snímky polymerních kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 500 nm, modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm.%.....</i>	<i>48</i>
<i>Obr.33: SEM snímky polymerních kompozitů epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 500 nm, modifikací APTMS a koncentrací 10 hm.%.....</i>	<i>48</i>
<i>Obr.34: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 5 <math>\mu</math>m, modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm.%.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr.35: SEM snímky polymerního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika s velikostí částic 60 nm, modifikací GPTMS a koncentrací 10 hm.%.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr.36: SEM snímky hybridního kompozitu epoxidová pryskyřice/silika (velikost částic 500 nm, modifikace GPTMS, 15 hm.%) /saze (Chezacarb) s koncentrací 1 hm.%.....</i>	<i>50</i>
<i>Obr.37: FTIR spektrum čisté siliky, siliky ošetřené GPTMS a organosilanu GPTMS.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr.38: FTIR spektrum čisté siliky, siliky ošetřené APTMS a organosilanu APTMS.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr.39: Rozdílné hodnoty stejnosměrné vodivosti v závislosti na použité metodě měření pro systém epoxidová pryskyřice/saze (Vulcan).....</i>	<i>53</i>
<i>Obr.40: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci sazí (Vulcan) v epoxidové matrici.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr.41: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci uhlikových nanotrubic v epoxidové matrici.....</i>	<i>54</i>
<i>Obr.42: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazemí (Vulcan) (hm.%).....</i>	<i>55</i>
<i>Obr.43: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazemí (Vulcan) (hm.%).....</i>	<i>56</i>

<i>Obr.44: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné sazemi (Vulcan) (hm.%)</i> .....	57
<i>Obr.45: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%)</i> .....	58
<i>Obr.46: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%)</i> .....	59
<i>Obr.47: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity plněné uhlíkovými nanotrubicemi (hm.%)</i> .....	59
<i>Obr.48: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozit (2 hm.% sazí Vulcan) s rozdílnou dobou dispergace plniva...</i>	60
<i>Obr.49: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozit (2 hm.% CNT) s rozdílnou dobou dispergace plniva</i> .....	61
<i>Obr.50: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 5 <math>\mu\text{m}</math></i> .....	62
<i>Obr.51: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 500 nm</i> .....	63
<i>Obr.52: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou o velikosti částic 60 nm</i> .....	63
<i>Obr.53: Výsledky rázové houževnatosti pro polymerní kompozity plněné silikou modifikovanou organosilanem GPTMS</i> .....	65
<i>Obr.54: Závislost stejnosměrné elektrické vodivosti na koncentraci sazí (Chezacarb) v polymerních kompozitech ER/CB a ER/15SiO<sub>2</sub>/CB</i> .....	66
<i>Obr.55: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%)</i> .....	67
<i>Obr.56: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%)</i> .....	68
<i>Obr.57: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%)</i> .....	68

---

<i>Obr.58: Závislost střídavé elektrické vodivosti na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).....</i>	<i>69</i>
<i>Obr.59: Závislost reálné složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).....</i>	<i>70</i>
<i>Obr.60: Závislost imaginární složky permitivity na frekvenci střídavého proudu pro polymerní kompozity ER/15SiO<sub>2</sub>/CB s různou koncentrací sazí Chezacarb (hm.%).....</i>	<i>70</i>