

Dielektrická spektroskopie antistatických polyuretanových kompozitů.

Bc. Ondřej Soukeník

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej SOUKENÍK**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Dielektrická spektroskopie antistatických polyuretanových kompozitů.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Příprava polyuretanových kompozitů.
3. Měření stejnosměrné elektrické vodivosti a dielektrických vlastností polymerních kompozitů.
4. Měření mechanických vlastností připravených kompozitních materiálů.
5. Vyhodnocení dosažených výsledků.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Havriliak, S. Jr., Havriliak, S.J., Dielectric and mechanical relaxation in materials. Hanser Verlag, 1997.
2. Kremer, F., Schonhals, A., Broadband dielectric spectroscopy. Springer, 2003.
3. Runt, J.P. and Fitzgerald, J.J., Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications. American Chemical Society, 1997.
4. Kao, K.C., Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier, 2004.

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

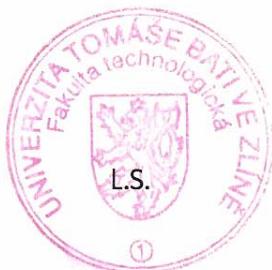
Datum zadání diplomové práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Abstrakt česky

Diplomová práce se zabývá vlivem přidavku kapalných kvarterních amoniových solí na polyuretanovou matrici. Byly připraveny kompozity s různými koncentracemi dvou amoniových solí, měřeny jejich voltampérové charakteristiky a studováno dielektrické chování v závislosti na frekvenci a teplotě. Z výsledků měření byla vypočtena měrná elektrická vodivost, střídavá vodivost, složky komplexní permitivity a elektrické moduly. Z teplotních měření byly určeny aktivační energie systémů. Dále byly provedeny mechanické zkoušky. Výsledky byly porovnány s polymerním kompozitem s různým podílem sazí a vyhodnoceny s přihlédnutím na aplikace pro antistatické účely.

Klíčová slova: polyuretan, kvarterní amoniová sůl, saze, dielektrická spektroskopie, elektrická vodivost

ABSTRACT

This work deals with influence of addition of liquid quaternary ammonium compound on polyurethane matrix. Composites with different concentrations of two ammonium compounds were prepared. Current-voltage dependencies of these systems were measured as well as their dielectric behaviour as a function of frequency and temperature. Specific electrical conductivity, AC conductivity, components of complex permittivity and electric modulus were calculated. Activation energy of observed processes was determined on the basis of temperature measurements. Additionally, mechanical tests were performed. Results concerning composite filled with ammonium compounds were compared with composites filled with carbon black. Finally, properties of all studied systems were evaluated in relation to material deployment in antistatic applications.

Keywords: polyurethane, carbon black, dielectric spectroscopy, electric conductivity, quaternary ammonium compound

Rád bych poděkoval paní doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. a Ing. Robertovi Moučkovi za cenné rady a pomoc při vypracování mé diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 16. 5. 2008

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYMERNÍ KOMPOZITY	10
1.1 KLASIFIKACE KOMPOZITŮ	10
1.2 VODIVÁ PLNIVA	10
1.2.1 Saze	10
1.2.2 Grafit	11
1.2.3 Uhlíková vlákna	11
1.2.4 Práškové kovy	12
1.2.5 Vodivé polymery	12
1.2.6 Kapalně antistatické a vodivé přísady	13
1.3 APLIKACE VODIVÝCH KOMPOZITŮ	13
1.4 POLYURETANY	14
1.4.1 Izokianáty	15
1.4.2 Polyoly	16
1.4.3 Extendery (dloužidla)	17
1.4.4 Prepolymerový systém	18
1.4.5 Jednokrokový (One Shot) systém	19
1.4.6 Quasi prepolymerní systém	20
2 ELEKTROSTATIKA	22
2.1 ELEKTRICKÝ NÁBOJ	23
2.1.1 Coulumbův zákon	23
2.2 ELEKTRICKÉ POLE	25
2.2.1 Intenzita elektrického pole	25
2.2.2 Intenzita pole soustavy bodových nábojů	26
2.2.3 Hladiny potenciálu	26
2.2.4 Elektrostatická indukce	27
2.3 DIELEKTRIKA	27
2.3.1 Dielektrika a jejich rozdělení	28
2.3.2 Zeslabení elektrického pole dielektrikem	29
2.3.3 Polarizace dielektrika	30
2.3.3.1 Iontová orientace	31
2.3.3.2 Orientační polarizace	31
2.3.3.3 Mezifázová polarizace	32
2.3.4 Ztráty v dielektriku	32
2.3.5 Elektrický modul	32
2.3.6 Dielektrické modely	33
2.4 ELEKTRICKÁ VODIVOST	34
2.4.1 Ohmův zákon	34
2.4.2 Elektronová vodivost v kovech	34
2.4.3 Vodivost polovodičů	35
2.4.4 Vodivost dielektrik (izolantů)	36

2.4.5	Perkolační teorie.....	37
2.4.6	Teplotní závislost vodivosti polymerních kompozitů.....	40
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	41
3	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
4.1	POLYURETANOVÁ MATRICE	43
4.2	VODIVÉ PŘÍSADY A PLNIVO	43
4.2.1	Quarterní amoniové soli.....	43
4.2.2	Saze	44
4.3	TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	45
4.3.1	Příprava formy	45
4.3.2	Polymerní systém polyuretan/kvarterní amoniové soli.....	46
4.3.3	Polymerní kompozit polyuretan/saze.....	46
5	DISKUZE A VÝSLEDKY	48
5.1	ANALÝZA AMONIOVÝCH SOLÍ POMOCÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE.....	48
5.2	DSC MĚŘENÍ	51
5.3	MĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST	53
5.3.1	Voltampérové charakteristiky kompozitních materiálů.....	56
5.4	DIELEKTRICKÁ SPEKTROSKOPIE	68
5.4.1	Polyuretanový systém se solí „B“	68
5.4.2	Polyuretanový systém se solí „E“	75
5.4.3	Polyuretanový kompozit se sazemi.....	80
5.5	MECHANICKÉ ZKOUŠKY	84
5.5.1	Měření tvrdosti	84
5.5.2	Tahové zkoušky	86
6	APLIKAČNÍ VYUŽITÍ	90
	ZÁVĚR.....	91
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	93
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	96
	SEZNAM OBRÁZKŮ	98
	SEZNAM TABULEK.....	100

ÚVOD

Typickým vodivým materiálem jsou kovy. V posledních desetiletích jsou však kovy stále častěji nahrazovány plasty. V některých aplikacích, kde je nepřijatelný vznik statické elektřiny, případně je zapotřebí zabezpečit elektromagnetické stínění, je tedy nutno připravit polymerní kompozity s vodivým plnivem. V průmyslu v oblasti elektroniky a elektrotechniky jsou běžně používány plasty ve formě kompozitu na bázi polymerní matrice a tuhá, většinou prášková, vodivá plniva. Tyto pevná plniva mají však nevýhodu v obtížnosti zpracování, jelikož je potřeba do výrobního procesu zařadit množství často náročných mezioperací, které výrobní proces zdržují a zdražují. U těchto částicových kompozitů je nutno zajistit důkladnou homogenizaci a dispergaci částic plniva v matrici. Dále je nutno zajistit důkladné odstranění vlhkosti z materiálu, která působí zhoršené vlastnosti výrobku, a odsátí vzduchu, který byl společně s plnivem do matrice zamíchán. Tím zabráníme vzniku bublin uvnitř či na povrchu výrobku.

Těmto obtížím a možným defektům je možno zabránit s použitím vodivé přísady ve formě kapaliny. Dosavadní studie se převážně zabývají dielektrickými vlastnostmi kompozitu polymer/pevná látka, ale jen nepatrná část publikací se zabývá kapalnými vodivými přísadami. Není tedy přesně známo jaký efekt má kapalná vodivá přísada na požadované elektrické vlastnosti polymerního kompozitu. Dále je pro tyto účely žádoucí zjistit dielektrické chování daného materiálu v závislosti na frekvenci. Jedna z metod charakterizujících materiály je založena na rozboru jejich dielektrických spekter.

Vnější střídavé pole má účinek na orientaci dipólů uvnitř i na povrchu hmoty. Jeho frekvence se snaží měnit frekvenční odezvu kmitajících dipólů polárních skupin na základním řetězci makromolekul. Studium dielektrických vlastností nám nejen charakterizuje chování dané látky v elektrickém poli, ale zároveň může vypovídat o její struktuře a charakteru. V daném případě jde především o zjištění dielektrických veličin (ztrátový úhel, reálná a imaginární složka komplexní permitivity) [1].

Pro tento účel je vhodné použít jako matrici elastomerní polyuretan, k němu přimíchat různé kvartérní amoniové soli v různých koncentracích a pro porovnání saze, jako běžné plnivo používané pro zvýšení vodivosti polymerů.

Takto připravené vodivé kompozity mohou najít uplatnění v elektronice a elektrotechnice, ale také v jiných odvětvích průmyslu. Například jako antistatické obaly, poplastování kovových součástí strojů, kolečka vozíků v těžkém průmyslu atd.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ KOMPOZITY

Kompozitem je nazýván materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponent nebo fází o výrazně se lišících fyzikálních a chemických vlastnostech. Kompozity mají ve srovnání s jednotlivými komponentami podstatně odlišné unikátní vlastnosti [2].

1.1 Klasifikace kompozitů

Kompozitní materiál se rozlišuje podle některého ze strukturních kritérií. Z hlediska matrice se kompozity dělí do dvou hlavních skupin s termoplastickou (PS, PP, PE, PET, PC atd.) či reaktoplastickou (např. epoxidové pryskyřice) maticí. Z hlediska plniva se kompozity dělí také na dvě základní skupiny podle tvaru částic na vláknové a částicové kompozity.

Vláknové kompozity se dále dělí na **jednosměrné** (vlákna jsou orientována převážně v jednom směru) a **mnohosměrné** (vlákna jsou náhodně nebo pravidelně orientována dvěma nebo více směry). Obě tyto skupiny mohou být **dlouhovláknové** ($L/D > 100$) nebo **krátkovláknové** ($L/D < 100$). Částicové kompozity mohou obsahovat práškovou plniva, jejichž částice mají izometrický tvar ($L/D = 1$), nebo plniva neizometrická jako jsou destičky či jehličková plniva [2].

1.2 Vodivá plniva

Běžné antistatické plnivo musí být dostatečně účinné už v malých koncentracích a nesmí negativně ovlivňovat fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti výsledného materiálu. Je proto nutno hledat vhodný kompromis mezi mírou vodivosti výsledného kompozitu a ovlivněním jeho celkových vlastností.

1.2.1 Saze

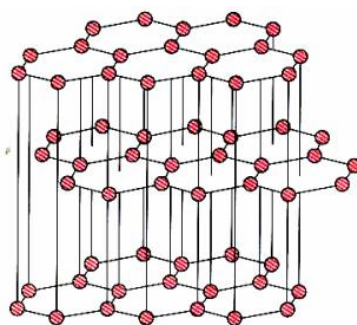
Prakticky se při výrobě vodivých kompozitů používají saze, grafit nebo uhlíková vlákna [3]. Jejich cena je relativně nízká, a proto se mohou používat ve velkém množství, například při výrobě antistatických podlahovin. Nejběžnější jsou takzvané acetylenové saze. Ty se vyrábějí nedokonalým spalováním acetylenu. Průmyslově se vyrábějí v neprodyšně uzavřených tlakových nádobách, ze kterých se vyčerpá vzduch a jež se poté naplní acetylenem zhuštěným na 2 atmosféry. Uzavřený acetylen se zapaluje elektrickou jiskrou. Za těchto podmínek vzniká v reaktoru 1 m^3 acetylenu, 1 kg sazí a 1 m^3 vodíku. Saze obsahují 99,8 % čistého uhlíku. První výroba acetylenových sazí tímto způsobem byla provedena roku 1902 v Anglii [4].

1.2.2 Grafit

Grafit je hornina vzniklá přeměnou organických látek obsažených v usazených horninách, případně patrně vznikl přeměnou uhelných slojí a ložisek ropy. Velké množství grafitu se vyrábí uměle z odpadů po zpracování ropy, ze sazí či z antracitu. Hlavními producenty grafitu jsou Čína, Indie a Brazílie [5].

Grafit se používá i v jiných aplikacích než jsou vodivé kompozity. Největší množství grafitu je spotřebováno při výrobě tužek. Grafit je také hojně využíván jako tuhé mazivo ložisek.

Struktura grafitu je znázorněna na *obr. 1*. Jedná se o typickou hexagonální mřížku.



Obr. 1: Struktura grafitu

1.2.3 Uhlíková vlákna

Uhlíkové vlákno je název pro vlákno obsahující uhlík v různých modifikacích. Jedná se o dlouhý, tenký pramen materiálu o průměru 5 - 8 μm složeného převážně z atomů uhlíku. Atomy uhlíku jsou spojeny dohromady v mikroskopické krystaly, které jsou více méně orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna. Krystalové uspořádání způsobuje, že vlákno je na svou tloušťku velmi pevné. Hustota vlákna je asi 1750 kg/m^3 .

Surovina používaná k výrobě uhlíkových vláken se nazývá prekurzor. Z prekurzorů se uhlíková vlákna vyrábějí řízenou pyrolýzou. Asi 90 % uhlíkových vláken je vyrobeno z polyakrylonitrilových vláken (PAN). Zbývajících 10 % je vyrobeno z viskózních vláken nebo jsou vyrobená ze smol dehtu, které jsou zbytky po krakování ropy. Výroba vláken z viskózy má výtěžek uhlíkových vláken pouze 20 - 25 %. Výroba z polyakrylonitrilových vláken má výtěžek 45 - 50 % a nejvýhodnější je výroba ze smol, kde výtěžek činí 75 - 80 % a navíc lze připravit vysoce orientované struktury [6].

Všechna tyto plniva mají tendenci při přípravě kompozitů tvořit velké agregáty, které musejí být z důvodu dobré dispergace a homogenity kompozitu co nejvíce rozrušeny. Kromě mechanických míchaček a hnětičů se tedy používá i ultrazvukové homogenizace [7].

1.2.4 Práškové kovy

Ryzí kovy jsou asi nejúčinnějším, ale zároveň nejdražším vodivým plnivem. Pro speciální aplikace se používají dokonce ušlechtilé kovy, stříbro, měď a v malém množství i zlato. Běžněji se můžeme setkat s kompozity železnými, niklovými a hliníkovými [8].

Nejčastěji jsou v kompozitech používány kovové nanočástice. Tyto kompozity vykazují nejen vysokou elektrickou vodivost, ale také výbornou efektivitu elektromagnetického stínění (EMI), stínění v oblasti rádiových vln (RFI) a disipaci elektrostatického náboje (ESD) [9]. Niklové nanovlákna získávají stále větší pozornost při přípravě elektrovodivých kompozitů [10]. Vodivé polymerní kompozity jsou dále využívány jako elektrovodivá lepidla a součástky elektrických obvodů v mikroelektronice [11], dále je udáváno jejich antikorozivní chování při potahování kovových plátů [12].

1.2.5 Vodivé polymery

Polymery se skládají z dlouhých řetězců opakujících se konstitučních jednotek. Běžné polymery (např. polyetylen nebo polyvinylchlorid) jsou nevodivé a používají se jako výborné elektrické izolanty. Existuje však skupina polymerů, které elektricky vodivé jsou. Příkladem je polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen či poly(p-fenylenvinylen). Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb, tj. v jejich struktuře se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním [13].

Elektrická vodivost této skupiny polymerů se pohybuje na úrovni $0,01$ až $30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, je tedy srovnatelná s vodivostí anorganických polovodivých materiálů (např. germanium). Vodivost je tedy mnohonásobně nižší ve srovnání s kovy, jako je měď nebo stříbro. Na druhé straně je ale o mnoho řádů vyšší, než je obvyklé u běžných polymerů [13].

Nevodivá polymerní matrice, ve které je rozptýlena vodivá složka – saze, grafit nebo uhlíková vlákna, tvoří běžné vodivé kompozity. Vodivé polymery díky svým elektrickým vlastnostem mohou v některých aplikacích nahradit vodivá plniva a jsou jim schopné konkurovat i z ekono-

mického hlediska. Sem patří příprava kompozitů pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny nebo obaly. Vodivé polymery využívá německá firma Bayer v antistatických vrstvách fotografických filmů, které brání elektrostatickým výbojům při jejich rychlém převíjení. Tyto polymery jsou zmiňovány v souvislosti s vývojem solárních článků a budou se tam uplatňovat jako elektrody. Soubory čidel založených na různých vodivých polymerech a kopolymerech se nazývají elektronické „nosy“, pokud jde o plynné látky, či „jazyky“, jde-li o analýzu kapalin. Uplatňuje se zejména skutečnost, že různé vodivé polymery reagují na přítomnost různých chemických látek změnou vodivosti rozdílně. Jako souhrn individuálních optických či elektrických odezev senzorů tvořících „nos“ či „jazyk“ mohou identifikovat přítomnost různých chemikálií [13].

1.2.6 Kapalně antistatické a vodivé přísady

Kapalně vodivé přísady, které se používají při výrobě antistatických kompozitů nejsou příliš běžné. U polymerů je důležité zachovávat jejich mechanické vlastnosti. Nízkomolekulární kapaliny však zvětšují volný objem mezi řetězci polymeru a fungují v něm jako změkčovadla.

Pro aplikační použití existuje celá řada těchto přísad. V oblasti zpracování polyuretanů se setkáváme se dvěma hlavními typy kapalných přísad, které mohou s polymerem při zpracování buď reagovat či nikoliv. Nereaktivní přísada ovšem v polymeru působí jako změkčovadlo a ovlivňuje některé jeho mechanické a fyzikální vlastnosti. Při použití reaktivní soli, je nutno upravit recepturu, aby nedocházelo k přebytku některé z reakčních složek. Předpokládá se, že díky navázání reaktivní přísady na polymerní řetězec bude její účinnost nižší [14].

V literatuře se setkáváme především s odkazy na amoniové soli, které mají tu výhodu, že mohou mít na svém dusíkovém atomu navázány téměř libovolné substituenty.

1.3 Aplikace vodivých kompozitů

Mezi nejběžnější aplikací vodivých kompozitů řadíme antistatické podlahové krytiny. Tyto podlahoviny mohou být ve formě PVC podlahovin plněných sazemi, ale také lité epoxidové či polyuretanové průmyslové podlahy s vysokou odolností oděru a rázu. Další aplikací mohou být antistatické nátěrové hmoty a antikoroční povlaky, zabraňující usazování prachu. Speciálnější aplikací, jsou pak nejrůznější části strojů, u kterých je nepřípustný vznik statického náboje, nejrůznější pojezdová a ozubená kola a jiné části. Antistatické kompozity se uplatňují nejen v prostředích s nebezpečím výbuchu, jako jsou uhelné doly, či pracoviště s rozpouštědly atd., ale

i v prostorech s citlivou elektronikou a měřicími přístroji. Naprosto nenahraditelnou funkci mají vodivé kompozity při práci s pohonnými hmotami. Kdyby hadice na čerpacích stanicích nebyly zhotoveny z antistatických kompozitů, znamenalo by to jistě dřív nebo později katastrofu.

Schopnost vodivých kompozitů chovat se podobně jako klasické polovodiče přináší očekávání ve vývoji laciné spotřební mikroelektroniky. „Plastová“ elektronika může být vyráběna tiskovou technologií, která je ekonomicky nenáročná ve srovnání s výrobou křemíkových polovodičových součástek. V roce 1994 Garnier a spol. [15] popsali konstrukci prvního polymerního tranzistoru, který byl včetně elektrod zhotoven z organického materiálu. Bylo možné ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil svou funkčnost. V jiném příkladu je možné sbalit počítačovou klávesnici do ruličky. Na tom lze demonstrovat zásadní aplikační odlišnost mezi klasickými a organickými polovodiči.

V roce 1998 pracovníci výzkumných laboratoří firmy Philips představili funkční plastový integrovaný obvod obsahující 326 polymerních transistorů [15]. Firma Lucent dosáhla integrace 864 organických tranzistorů, ovšem za cenu propojení organických elementů pomocí niklu a zlata. Vývoj neustále pokračuje, objevují se nové způsoby využití. Díky průmyslovému utajení člověk mnohdy ani netuší, jakou roli vodivé polymery v konkrétních případech hrají. Ještě jednou je třeba zdůraznit, že vize klasické a plastové mikroelektroniky se spíše navzájem doplňují, než aby spolu soupeřily [15].

1.4 Polyuretany

Polyuretan byl objeven v roce 1937 [16] a ve čtyřicátých letech dvacátého století se jeho produkce rozvíjela především v Německu ve snaze napodobit americký Nylon. Monomery PURů jsou diizokyanáty a dioly častěji polymerní dioly. PURy mají velice širokou škálu vlastností, což je zapříčiněno velkým množstvím různých surovin použitelných na jejich výrobu a také poměrem, ve kterém jsou tyto suroviny použity. Polymerační reakce probíhá mechanismem polykondenzace [17]. PURy mohou být lineární, jejich zpracování je pak podobné běžným termoplastům [18]. Aplikace lineárních polyuretanů je však v dnešní době minimální. Polyuretany patří do důležité skupiny polymerních materiálů použitelných v širokém poli průmyslových odvětví [19].

Elastomerní polyuretan je tvořen střídajícími se tvrdými a měkkými segmenty. To je způsobeno použitím tří základních komponent: **aromatického diizokyanátu**, **polyolu** a **extendru** neboli prodlužovadla. Mnoho různých elastomerních polyuretanů může být vyrobeno změnou sekvence

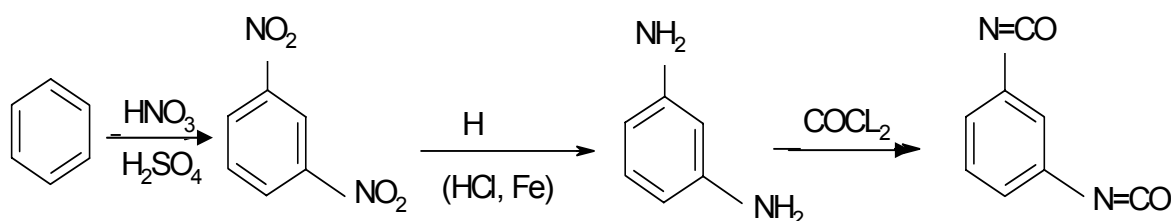
reakčních komponent. Variace v množství a pořadí tvrdých a měkkých segmentů dává polyuretanům unikátní set vlastností [20].

Existuje mnoho cest jak vyrobit elastomerní polyuretan. Ty se dají shrnout do tří základních technologií: výroba z **prepolymeru**, použitím **one-shot** systému a **quasi prepolymerního** systému.

Nejnovějším trendem v aplikaci polyuretanů je výroba biodegradabilního ionomeru. Jeho vodní disperze poskytují životnímu prostředí ohleduplné laky. Kombinací polyuretanových emulzí s emulzemi jiných polymerů (PVA) dostáváme polymerní síť s velmi dobrou adhezí na povrchy kovů [21].

1.4.1 Izokianáty

Nejčastěji jsou používány diizokyanáty aromatické (např. toluendiizokyanát, difenylmetandiizokyanát). Vyrábějí se fosgenací příslušných aminů, které se získávají redukcí nitroderivátů:



Obr. 2: Příprava diizokyanátů

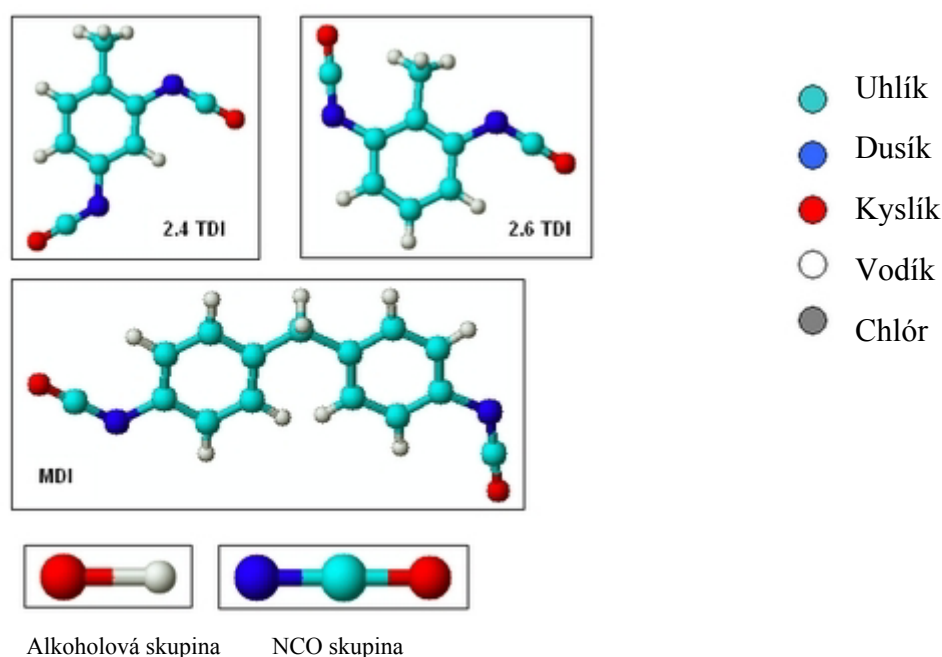
Izokianáty jsou velmi reaktivní látky, schopné reagovat s libovolnou sloučeninou obsahující pohyblivý vodík (např. s vodou, alkoholy, kyselinami a aminy). Reakce probíhá relativně velmi rychle. Za normální teploty proběhne reakce za několik minut, nejvýše desítek minut, což je rychlost vhodná pro technologické zvládnutí procesu [22].

Při reakci izokianátu s vodou či organickou kyselinou dochází k uvolnění plynu (CO_2), kterého lze využít ke zpěnění hmoty. Příklady reaktivity izokianátové skupiny:

- 1) $\text{R-N=C=O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R-NH-COOH-R-NH}_2 + \text{CO}_2 -$ **amin**
- 2) $\text{R-N=C=O} + \text{R-OH} \longrightarrow \text{R-NH-COO-R}$ **uretan**
- 3) $\text{R-N=C=O} + \text{R-NH}_2 \longrightarrow \text{R-NH-CO-NH-R}$ **derivát močoviny**
- 4) $\text{R-N=C=O} + \text{R-COOH} \longrightarrow \text{R-NH-CO-R} + \text{CO}_2$ **amid**

Vzniklý amin, uretan, močovinný derivát a amid mají opět pohyblivý vodík, který může dále reagovat s přebytečnou izokyanátovou skupinou za vzniku alofanátů, biuretů i komplikovanějších vazeb vedoucích k síťové struktuře [22]. K těmto reakcím však dochází ve větší míře až při vyšších teplotách. V případě alofanátu, který vzniká z uretanu je to nad 110°C a u biuretu, vznikajícího z derivátu močoviny je tato teplota až nad 150°C.

Existuje široká škála nejrůznějších alifatických, cyklických nebo aromatických diizokyanátů. Nicméně zdaleka nejpoužívanějšími jsou **toluendiizokyanát (TDI)** a **difenylmetandiizokyanát (MDI)** [22].



Obr. 3: Nejpoužívanější diizokianáty, TDI (izomery 2,4 a 2,6) a MDI

Při použití různých izokyanátů se používají také různé extendry, což vede k různým vlastnostem. Různé izokyanáty poskytují možnost přípravy specifických elastomerů, speciálně s ohledem na teplotní odolnost, absorpci vibrací a odolnost vůči UV záření [20].

1.4.2 Polyoly

Jako druhé složky se používá vesměs glykolů, polyglykolů nebo hydropolyesterů, tedy látek s více než jednou hydroxylovou skupinou. Ačkoliv je možno připravit lineární polymery reakcí diizokianátu s glykoly, je daleko výhodnější použít k tomu dvoufunkční sloučeniny s vyšší molekulární hmotností, nejlépe polyestery nebo polyétery s koncovými hydroxylovými skupinami. Při použití těchto dvoufunkčních sloučenin jako výchozí složky se snižuje spotřeba drahého diizokyanátu a současně je umožněna daleko lepší kontrola vlastností konečného produktu.

zokyanátu a současně je umožněna daleko lepší kontrola vlastností konečného produktu. Úměrně se mění mechanické vlastnosti polymeru [22].

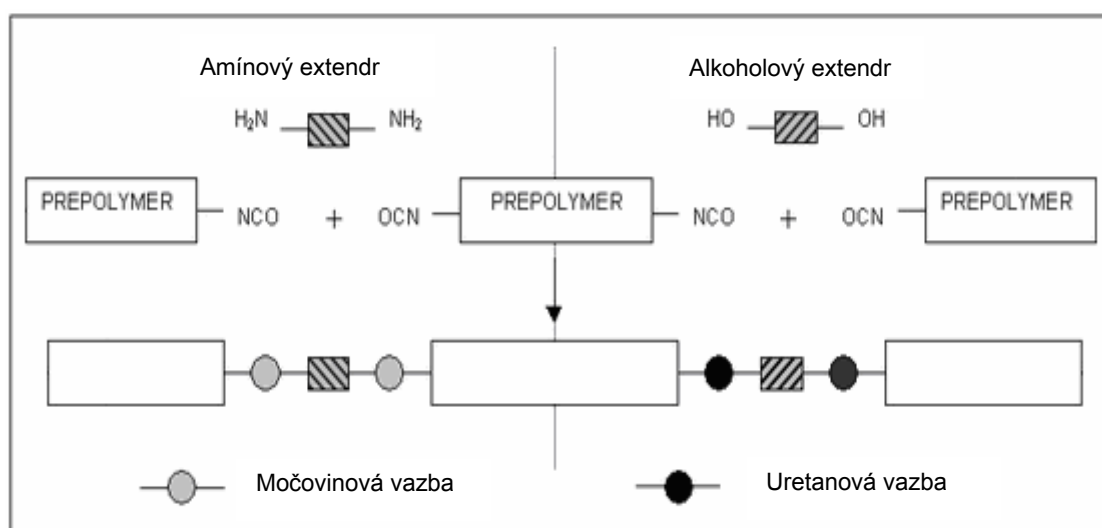
Nejčastěji používanými polyéterovými polyoly jsou **polyoxypropylen glykol (PPG)** a **polytetrametyléter glykol (PTMEG)**. Produkty s použitím éteru mají výborné hydrolytické a antibakteriální vlastnosti, dobrou ohebnost při nízkých teplotách a výbornou pružnost při pokojových teplotách.

Polyesterové polyoly dávají polyuretanům výbornou odolnost k rozpouštědlům a olejům, dále odolnost proti řezu, přetržení a otěru. Nejběžněji používanými jsou adipáty monoethylenglykolu, diethylenglykolu, dipropylenglykolu, butandiolu a také polykaprolaktany [20].

1.4.3 Extendery (dloužidla)

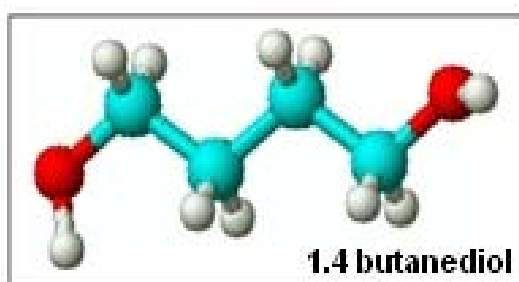
Extendry neboli dloužidla zastávají v polyuretanových systémech dvě funkce. První z nich je funkce vytvrzovací. Ke kapalnému prepolymeru, který obsahuje přebytek izokyanátu se přimíchá extender, který spojí vždy dva řetězce. Tím postupně zněkolikanásobí délku polymerního řetězce, což po zalití systému do formy způsobí jeho ztuhnutí a vytvrzení.

Další funkcí extenderu je jeho nezastupitelná role při tvorbě různých tvrdostí materiálu z jednoho systému. Při použití **třísložkového systému** izokyanát, polyol, extender vznikají různé produkty jen díky změnám poměrů těchto složek. Musí však být splněna podmínka úplného nebo alespoň téměř úplného spotřebování izokyanátových skupin, které by mohly nežádoucím způsobem později reagovat například se vzdušnou vlhkostí. Schéma funkce extenderu je znázorněno na *obr. 4*.

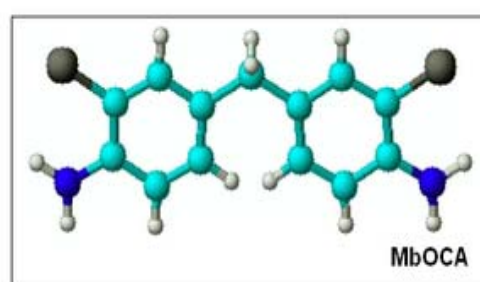


Obr. 4: Schéma funkce extenderu

Extendry jsou na bázi alkoholu nebo aminu. Při použití aminu vzniká močovinová vazba, s diolem pak uretanová vazba (*obr. 4*). Reakce probíhá velice rychle, u aminu potom ještě rychleji než u diolu. Nejběžněji používaným diolem je 1,4 butandiol (BDO), aminy jsou používány různé například 4,4'-metylen-bis (2-chloroanilin) (MBOCA) [23]. Butandiol je velice hygroskopický a absorbuje množství vlhkosti. Absorbovaná voda poté reaguje s izokyanátem, což způsobí špatnou kvalitu výsledného produktu. Proto je nutno butandiol chránit jej před stykem s vlhkostí a doporučuje se po vystavení teplotám pod 20 °C zahřát na vyšší teplotu, aby se případná vysrážená voda odpařila.



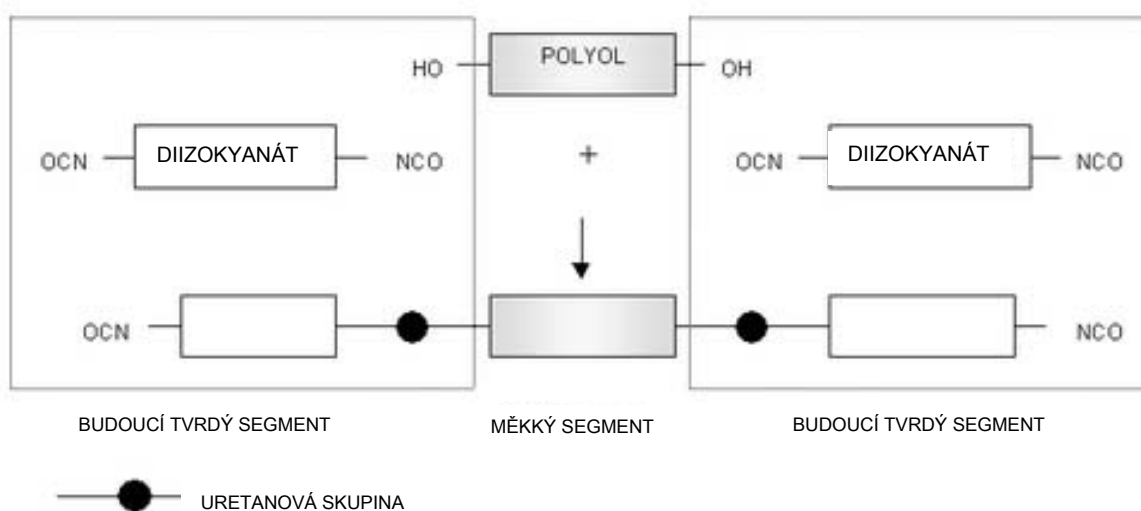
Obr. 5: 1,4 butandiol



Obr. 6: 4,4'-metylen-bis (2-chloroanilin)

1.4.4 Prepolymerový systém

Výroba PUR přes prepolymer se dá znázornit na jednoduchém schématu (*obr. 4*)



Obr. 7: Příprava prepolymeru

První fází výroby polyuretanu je příprava prepolymeru (*obr. 7*). Prepolymer vzniká reakcí polyolu a vysoké molekulové hmotnosti (600 – 3000 g/mol) s diizokyanátem v takovém poměru, aby část

izokyanátu vytvořila s hydroxylovými skupinami uretanové vazby a další část zůstala nezreagována.

Prepolymer je tedy tvořen polyolem o vysoké molekulové hmotnosti, který bude měkkým segmentem, zakončeným na obou koncích uretanovou vazbou a izokyanátem, na kterém zůstává jedna nezreagovaná izokyanátová skupina. Každé z těchto zakončení bude tvrdým segmentem [20]. Tato fáze trvá až několik hodin a provádí se v reaktorech při zvýšené teplotě. Délka reakce i teplota jsou závislé na výchozích surovinách a na jejich poměru, který je volen v závislosti na požadované vlastnosti výsledného produktu.

Další fáze by se dala popsat jako kopolymerace. V jejím průběhu vzniká z viskózního prepolymeru elastický polymer. Dvoufunkční nízkomolekulární extender reaguje s NCO skupinami prepolymeru (*obr. 4*). Extenderem může být diol poskytující uretanovou vazbu nebo také diamin poskytující močovinovou vazbu. Močovinová vazba je mnohem tužší než vazba uretanová a dává polymery s vyšší tvrdostí, které si své vlastnosti udrží do vyšších teplot. Na druhou stranu uretanová vazba je odolnější k působení vody i při vyšších teplotách.

Reakce $\text{NCO} + \text{NH}_2$ je mnohem rychlejší než reakce $\text{NCO} + \text{OH}$, která musí být často katalyzována. Z tohoto důvodu je nemožné použití aminu, když je potřebný delší **pot life** (doba mezi přimícháním extenderu a ztuhnutím polyuretanu, označuje dobu kdy je polymer stále ve viskózním stavu a jeho viskozita dovoluje manipulaci a zalití do formy). V tomto případě se dají použít málo reaktivní izokyanáty se stericky stíněnými aminy nebo s aminy, které byly deaktivovány silnou elektroindukční skupinou na své molekule, jako je tomu u MbOCA (*obr. 6*).

1.4.5 Jednokrokový (One Shot) systém

One Shot systémy jsou většinou dvoukomponentové systémy založené na čistém nebo mírně modifikovaném izokyanátu jako první komponentě a směsi polyolů s vhodným katalyzátorem. Oproti prepolymerní technologii, kde se nejprve tvoří mezistupeň ve formě prepolymeru před vznikem skutečné polymerní struktury, ve One Shot technologii jsou uretanové a alofanátové skupiny tvořeny současně. To vede k více náhodné elastomerní struktuře.

V některých případech je extender oddělen od základního polyolu, aby vznikl tříložkový systém. V tomto případě pouze variací těchto tří složek může být dosaženo širokého rozmezí tvrdostí výsledného polymeru (*obr. 8*).



Obr. 8: Třísložkový One Shot systém

One Shot systémy mohou být aplikovány buď za studena, nebo při zvýšené teplotě. Rozlišují se tedy dva typy One Shot systémů: COLD CURING systémy a HOT CURING systémy.

Za **studena** tuhnoucí systémy jsou zpracovávány při pokojové teplotě. Obvykle jsou na bázi polypropylénových polyolů, různých typů extenderů (aminů, alkoholů či vícefunkčních glykolů) a vytvrzovány jsou reakcí s nadbytkem kapalných polyizokyanátů. Tyto produkty mají obvykle horší vlastnosti, ale jsou často používány především v elektrickém a elektronickém průmyslu, ale také na povrchy sportovišť. V posledním případě bývají vysoce plněné.

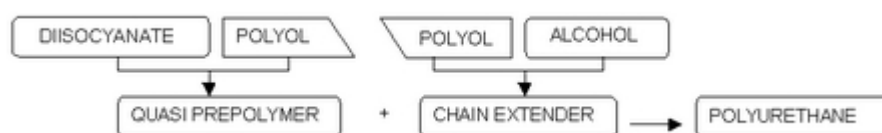
Za **tepla** tuhnoucí systémy mohou být vyráběny z jakéhokoliv polyolu a klasických extenderů. Nejsou mezi nimi velké rozdíly v reaktivitě (vyjma aminů), jsou také vytvrzovány přebytkem kapalných polyizokyanátů [20].

Katalýza hraje velmi významnou roli v určování fyzikálních vlastností elastomerů vyráběných touto technologií a musí s ní být zacházeno s opatrností. Zpracovatelská teplota těchto systémů se pohybuje mezi 40 až 70 °C. Reakce je relativně rychlá, ale další doreagování probíhá v peci při 80 až 120 °C po dobu 12 až 72 hodin. Teplota formy je mezi 60 a 80 °C. U silně katalyzovaných systémů není potřebné doreagování v peci [20].

1.4.6 Quasi prepolymerní systém

Při používání této technologie je nejdříve vyroben prepolymer s nižším obsahem polyolu než v tradičním prepolymeru (má větší procento NCO skupin). Poté se kombinuje zbytek polyolu s extenderem. Touto cestou je možné získat nízkoviskozitní systém s dobrými vlastnostmi, který může být manuálně či strojově zpracováván. I když Quasi prepolymer obsahuje významný přebytek izokyanátu, operace vedoucí k finálnímu elastomeru je kombinací prepolymerního a One Shot systému.

Quasi prepolymerní systémy mohou být ve dvoukomponentové či tříkomponentové verzi (obr. 9 a obr. 10)



Obr. 9: Dvoukomponentní quasi prepolymerní systém



Obr. 10: Tříkomponentní quasi prepolymerní systém

Quasi prepolymerní systémy na bázi MDI jsou zpracovávány od 30 do 40 °C. Mají pot life 3 až 15 minut v závislosti na požadované tvrdosti, čím vyšší tvrdost, tím kratší pot life. To je způsobeno vyšším procentem izokyanátu a extenderu v systému, což reakci urychluje. Výrobek může být vytažen z formy po 15-ti až 45-ti minutách, řízeno stejným pravidlem.

Porovnání elastomeru ze stejných výchozích složek, vyrobeného quasi prepolymerní a prepolymerní technologií, nevykazuje žádné významné rozdíly kromě dynamických vlastností.

Speciální výhodou quasi prepolymerní technologie je, že může současně z jednoho systému připravit širokou škálu různých tvrdostí. S multikomponentním licím strojem je jednoduché naprogramovat různé míchací poměry mezi quasi prepolymerem, extenderem a polyolem k získání požadované diverzity produktů. Další výhodou je možnost perfektně kontrolovat katalýzu systému a tak optimalizovat množství forem potřebných pro danou produkci. Existuje jen několik málo aplikací, kde je prepolymerní technologie výrazně lepší než quasi prepolymerní [20].

2 ELEKTROSTATIKA

Elektrostatika je nejstarší známou formou elektřiny. V přírodě se projevuje například výbojem blesku. Atom v sobě obsahuje jak částice kladné (**protony**), tak i záporné (**elektrony**). Tyto částice nesou nejmenší možný (elementární) náboj. Pokud je v atomu stejný počet elektronů jako protonů, jeví se navenek jako neutrální. Při vyšším počtu některé z nabitých částic hovoříme o iontu (kationt, aniont). Podobně je tomu u větších částic, než je jednotlivý atom, mluvíme pak o **nosiči elektrického náboje** [24].

Část nosičů elektrického náboje může při dotyku povrchových ploch dvou objektů volně přecházet z jednoho na druhý. Počet přenesených nábojů je závislý na různých okolnostech. Důležité je například o jaké materiály se jedná, jestli vedou elektrický proud nebo izolují, jestli mají povrch hladký nebo drsný, čistý nebo znečištěný. Svou roli hraje také teplota a vlhkost vzduchu [24].

Elektrostatické náboje vznikají vždy, když se dva předměty znova oddělí poté, co se volné nosiče nábojů přenesly z jednoho na druhý. Oddělení zabrání vyrovnání nábojů a tak zůstává elektrická nerovnováha a vzniká elektrický potenciál neboli **napětí**. Při tření dvou předmětů se dotýká a odděluje mnoho jejich povrchových míst současně. Přitom se povrch elektrostaticky nabíjí tím, že se při dotyku volné nosiče nábojů přenášejí z jednoho povrchu na druhý a díky stálému oddělování se nemohou vyrovnat. Nezáleží přitom na tom, zda se jedná o pevné látky, kapaliny, práškové hmoty či plyny [24].

Může-li proudit elektrický proud, má každý elektrický náboj tendenci k vyrovnání. Je-li vodivý předmět uzemněn, vyrovná se náboj okamžitě, není-li uzemněn nebo jedná-li se o nevodivý předmět, zachovává se náboj po delší dobu.

Elektrické součástky jsou obvykle dimenzovány pro napětí na úrovni několika voltů. Při tomto napětí může součástka bezchybně pracovat i několik desetiletí. Elektrostatickým nábojem ale vzniká napětí řádově stovky až tisíce voltů. Když se takové napětí mezi vodivými součástkami vybije, vznikne na krátký okamžik proud. Průchodu proudu po krátký okamžik říkáme **proudový impuls**. Takový impuls může citlivé součástky poškodit nebo zničit. Projde-li impuls vodivou dráhou s malým průřezem, může se vodivý materiál přehřát a měknout. K takovým jevům a následným škodám dochází především u bipolárních dílů, diod a vrstevných odporů [24].

V mikroelektronice se vodivé dráhy přiblížily na vzdálenost menší než tisícina milimetru. Vodivé vrstvy jsou izolovány tenkými vrstvami oxidů. Vysoké napětí může takovou tenkou vrstvou probít. Při tom vzniká místní zkrat, který obvod poškodí nebo zničí. Na taková poškození je ob-

vod tím citlivější, čím menší jsou průřezy vodičů a vzdálenosti mezi jednotlivými vodivými dráhami. Moderní mikroelektronické součástky a obvody jsou proto velmi citlivé na elektrostatické výboje a pole [24].

2.1 Elektrický náboj

Příčina elektrického stavu těles dostala název elektrický náboj. Základní vlastností je existence náboje ve dvou formách, které dostaly název **kladný** a **záporný** elektrický náboj, jejich přiřazení je věcí konvence.

2.1.1 Coulumbův zákon

Zkoumá vzájemné silové působení nábojů.

Zvolíme libovolně velký zkušební náboj umístěný v bodě B, označme Q' . Do bodu A vložíme náboj Q_0 . Náboj Q' působí na náboj Q_0 o velikosti F_0 . Důležité je, že na jiný stejně velký náboj umístěný do stejné vzdálenosti, působí náboj Q' opět stejnou silou F_0 . Nyní vložme do bodu A náboj Q . Náboj Q' na něj působí silou F a zjistíme přímou úměrnost:

$$\frac{F}{F_0} = \frac{Q}{Q_0} \quad (1)$$

zjistíme velikost náboje:
$$Q = Q_0 \frac{F}{F_0} \quad (2)$$

zvolíme jednotkový náboj:
$$Q_1 = Q_0 \frac{F_1}{F_0} \quad (3)$$

pro sílu F_1 dostaneme:
$$F_1 = \frac{Q_1}{Q_0} F_0 \quad (4)$$

Nyní nahradíme zkušební náboj Q' nábojem Q_1' . Tím síla F_0 vzroste na sílu F_0' :

$$F_0' = F_0 \frac{Q_1'}{Q} \quad (5)$$

a výsledná síla:
$$F = \frac{Q_1}{Q_0} \cdot \frac{Q_1'}{Q} F_0 = konst \cdot Q_1 Q_1' \quad (6)$$

Výsledná síla je tedy úměrná velikosti obou nábojů. Závislost síly na vzdálenosti bodových nábojů a na prostředí mezi nimi se v tomto výsledku neprojeví, protože byly zvoleny dva pevné body A a B.

Coulomb zjistil přesným měřením, že síla F je přímo úměrná součinu velikostí obou nábojů a nepřímo úměrná druhé mocnině vzdálenosti mezi nimi. Coulombův zákon použijeme k výpočtu síly, tedy **vektorové veličiny**. Proto je třeba dát zákonu vektorový tvar. Síla, kterou náboj Q_1 působí na náboj Q_2 má působiště v místě náboje Q_2 a platí:

$$\vec{F}_2 = k \frac{Q_1 Q_2}{r_{21}^3} \vec{r}_{12} \quad (7)$$

Hodnota konstanty úměrnosti závisí na volbě jednotek. Pro jednotku elektrického náboje v soustavě SI existuje odvozená jednotka 1C (coulomb), rovný jedné ampérsekundě:

$$1C = 1A \cdot s \quad (8)$$

Je to tedy náboj, který projde zvoleným průřezem vodiče při stálém proudu 1A za 1 sekundu. Jednotkový náboj 1C je tvořen počtem elektronů n :

$$n = \frac{1}{e} = \frac{1}{1,602 \cdot 10^{-19}} \cong 6 \cdot 10^{18} \quad (9)$$

kde e je elementární náboj protonu či elektronu:

rozměr konstanty k :

$$k = \frac{Fr^2}{Q_1 Q_2}, [k] = \frac{Nm^2}{C^2} = \frac{Nm^2}{A^2 s^2} \quad (10)$$

Velikost konstanty $k = 8,98776 \cdot 10^9 \frac{Nm^2}{A^2 s^2}$

Kolem bodového náboje lze vždy opsat kulovou plochu. Protože povrch koule je $4\pi r^2$, je účelné zavést novou konstantu definičním vztahem:

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (11)$$

Permitivita vakua $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} A^2 S^2 N^{-1} m^{-2}$ [25].

2.2 Elektrické pole

Má-li na těleso působit jakákoliv síla, musí tato síla působit bezprostředně na těleso. Jde o vzájemné působení mezi tělesem a silovým polem, v němž se těleso nachází. Elektrické pole jako forma hmoty se projevuje silami, které nazýváme **elektrickými**. Tyto síly mají mechanické účinky na elektrické náboje v tomto poli umístěné. Žádná jiná forma hmoty takové účinky nemá.

Hmota je vše, co existuje nezávisle na našem vědomí, má dvě formy existence – formu **látky** a formu **pole**. Zavedením elektrického pole jsme nuceni k jiné formulaci Coulombova zákona:

Síla, kterou na dva elektrické náboje působí jejich společné pole, je přímo úměrná součinu těchto nábojů a nepřímo úměrná druhé mocnině jejich vzdálenosti [25].

2.2.1 Intenzita elektrického pole

Pro popis kvalit elektrického pole vyhoví podíl síly a náboje, tento podíl nazveme intenzita elektrického pole:

$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_e}{Q} \quad (12)$$

Teoreticky jsme takto schopni v každém bodě určit vektor intenzity elektrického pole. Jakmile jej známe, je možné předem stanovit, jakou silou bude pole působit na náboj vložený do tohoto místa:

$$\vec{F}_e = \vec{E}Q \quad (13)$$

Velikost intenzity elektrického pole má stejnou číselnou hodnotu jako velikost síly, kterou pole v daném místě působí na jednotkový náboj. Jednotkou intenzity elektrického pole je podle definice $1 \text{ N} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^{-1} = 1 \text{ N} \cdot \text{C}^{-1}$. Zvláštní pojmenování tato jednotka nemá [25].

Změny v elektrickém poli ve vakuu se šíří rychlostí světla $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Vliv látkového prostředí na elektrické pole je podmíněn náboji, které existují v atomech a molekulách a vzájemným působením mezi těmito náboji a elektrickým polem. Výsledné silové působení mezi dvěma náboji Q_1 a Q_2 se vložením látky obvykle zeslabí. Opět můžeme použít Coulombův zákon, musíme ale respektovat vliv nábojů přítomných v látce. Bez přítomnosti látky bude na náboj Q_2 působit pole silou o velikosti:

$$F_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (14)$$

Bude-li mezi náboji nějaká látka, použijeme opět Coulombův zákon, ale s jinou konstantou:

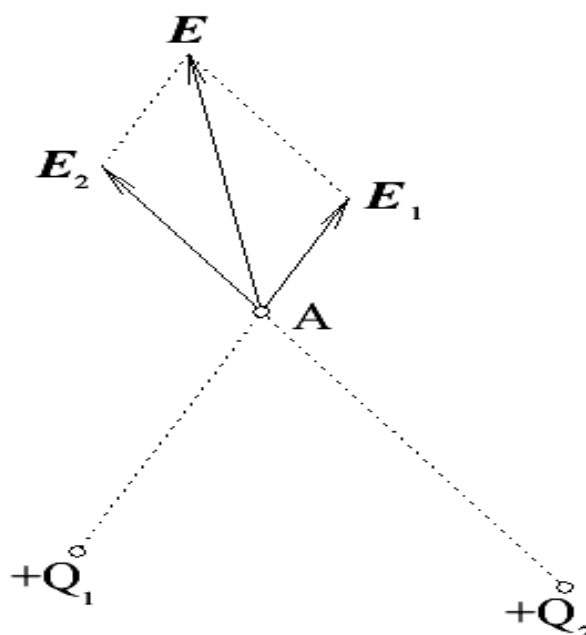
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (15)$$

Vliv prostředí jsme zahrnuli do permitivity prostředí ϵ .

2.2.2 Intenzita pole soustavy bodových nábojů

Intenzita elektrického pole je definována pomocí síly a pro sílu platí **princip superpozice** (vektorové sčítání). Z toho plyne pro intenzitu pole v místě zkoušeného náboje:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (16)$$



Obr. 11: Intenzita pole soustavy bodových nábojů

Umístěme pomyslně do bodu A další bodový náboj a nechme na něj působit pouze pole E. Směr pohybu tohoto náboje bude v každém bodě jeho dráhy dán směrem součtu E v takovém bodě. Směr dráhy náboje bude tedy ve směru E. Dráha náboje se nazývá **siločára** (silová čára) [25].

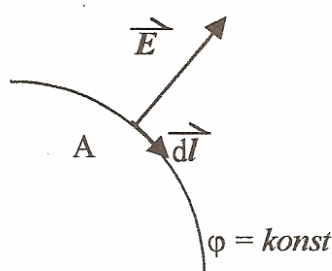
2.2.3 Hladiny potenciálu

Hladinu potenciálu definujeme jako množinu bodů, v nichž má potenciál tutéž hodnotu. Je zřejmé, že hladiny potenciálu mají v poli bodového náboje tvar soustředných kulových ploch se středem v bodovém náboji. Hladina potenciálu je tedy plocha – jde o geometrický útvar v prostoru.

Fyzikálně je důležitá vzájemná poloha hladiny potenciálu a intenzity pole v daném bodě. Necht' je známá hladina potenciálu, v níž leží daný bod A a náboj Q přesuneme do blízkého bodu B na téže hladině. Práce sil elektrického pole je v tomto případě nulová, protože napětí mezi body na téže hladině je všude nulové [25].

Platí:
$$dW = Q\vec{E} \cdot d\vec{l} = 0 \quad (17)$$

Skalární součin dvou nenulových vektorů je roven nule právě tehdy, jsou-li na sebe kolmé. Posunutí $d\vec{l}$ leží v hladině potenciálu a intenzita pole je vektor kolmý na hladinu potenciálu.



Obr. 12 Hladina potenciálu

Tvar hladin potenciálu (ekvipotenciálních ploch) lze předem odhadnout, známe-li průběh siločar. Průsečnice ekvipotenciálních ploch s nákresem jsou křivky v každém bodě kolmé na siločáry.

2.2.4 Elektrostatická indukce

Vznik elektrických nábojů na vodičích, které jsou umístěny v elektrickém poli, nazýváme elektrostatickou indukci. Vysvětlení spočívá v působení sil na volné náboje ve vodiči. Náboje opačného znaménka jsou přitahovány a náboje souhlasného znaménka jsou odpuzovány. Tento jev souvisí s elektrostatickým stíněním. Ve vodiči, který vložíme do elektrického pole, dojde k přemístění nábojů. Elektrické pole těchto nábojů má intenzitu opačně orientovanou vzhledem k poli vnějšímu a uvnitř vodiče se po ustálení nábojů na povrchu vytvoří prostor s výslednou intenzitou $E = 0$.

Prerozdělení náboje proběhne za nepatrný čas a elektrostatické stínění je účinné i pro proměnná elektrická pole. Stínění však nefunguje pro náboje umístěné uvnitř vodivého tělesa [25].

2.3 Dielektrika

V elektrickém poli je uvnitř vodičů intenzita elektrického pole nulová. Vodič vložený do elektrického pole vytváří indukovaný náboj, jehož pole a pole vnější se uvnitř vodiče vyruší. To je

ovšem možné jen tehdy, jsou-li k dispozici ve vodiči volně pohyblivé náboje. V kovech to jsou volné elektrony.

Uvažujeme-li ideální izolant, žádné volné náboje v něm nejsou. Elektrony a protony jsou vázány v jednotlivých atomech a molekulách, i když na ně působí elektrické pole silou, nedojde k takovému přesunu jako ve vodivé látce. Vnější pole není zcela zrušeno a v izolantu existuje nenulová intenzita pole. Elektrické pole prostupuje izolantem, prochází skrze izolant. Řecká předpona „dia“ = skrz dala název takovým látkám. Izolanty také nazýváme **dielektrika** [25].

2.3.1 Dielektrika a jejich rozdělení

Dielektrika můžeme rozdělit podle fáze na plynná, kapalná a pevná.

Plynná dielektrika jsou typická tím, že vzájemné silové působení částic, které je tvoří, je velmi slabé. Pokud by na plyny nepůsobily žádné vnější činitele, nevytvářely by se v nich volné nosiče elektrických nábojů (volně se pohybující elektrony a ionty). Za skutečných podmínek se v plynu, mimo elektricky neutrálních částic, nachází určité malé množství částic, které způsobují, že plyny vedou elektrický proud. I za těchto podmínek si ve slabých elektrických polích udržují charakter dielektrika. Jednotlivé částice jsou ve stálém pohybu vyvolaném tepelnou energií. Samotné molekuly plynu mohou mít charakter jednoatomových molekul nebo jsou složeny z atomů více.

Kapalná dielektrika se od plynných liší mimo jiné větší interakcí mezi molekulami. Proto se kapaliny v porovnání s plyny vyznačují větší hustotou a tepelný pohyb podléhá jiným zákonitostem. Jejich přemístování neprobíhá zpravidla spojitě, ale v podobě aktivovaných skoků. Molekuly při nich překonávají potenciálové bariéry, jejichž velikost určuje síla vazeb mezi nimi. Molekuly vykonávají kromě přemístování i kmitavý pohyb okolo dočasných rovnovážných poloh.

Plyny a kapaliny můžeme ještě rozdělovat na nepolární a polární. Polární jsou ty, které obsahují dipóly, polární molekuly, ionty, polární komplexy či radikály. Těžiště záporných a kladných nábojů těchto systémů nejsou soustředěna i bez přítomnosti vnějšího elektrického pole do jednoho místa. Proto jsou nosiči dipólového momentu.

Tuhá dielektrika se rozdělují na látky, které se vyznačují pravidelným uspořádáním částic, krystalická dielektrika a na dielektrika, jejichž uspořádání nejsou pravidelné – amorfní. Tuhé amorfní látky se často charakterizují jako podchlazené kapaliny, u kterých viskozita při ochlazo-

vání vzrostla tak prudce, že se částice nemohli přeskupit a uspořádat do pravidelného systému krystalické mřížky. Tuhá dielektrika mohou také být polární a nepolární [26].

2.3.2 Zeslabení elektrického pole dielektrikem

Deskový kondenzátor nabijeme volným nábojem Q a připojíme na voltmetr dovolující měřit napětí mezi deskami. Pole mezi deskami budeme považovat za homogenní:

$$U_0 = E_0 d \quad (18)$$

Po vložení dielektrika se napětí zmenší $U < U_0$, poměr původního a zmenšeného napětí je ϵ_r :

$$\frac{U_0}{U} = \epsilon_r \quad (19)$$

Tento poměr je stejný jako poměr původní a zmenšené intenzity elektrického pole:

$$\frac{U_0}{U} = \frac{E_0 d}{E d} = \frac{E_0}{E} = \epsilon_r \quad (20)$$

Bezrozměrné číslo ϵ_r se nazývá **relativní permitivita dielektrika**. Je to materiálová konstanta a pro běžná dielektrika má hodnotu od 1 do 10.

Příčinou zmenšení intenzity pole je vznik opačně orientovaného pole v dielektriku. Jde o pole nábojů vázaných na molekuly a atomy dielektrika. Budeme předpokládat, že pod povrchem se nacházejí náboje $+Q_i$ a $-Q_i$, které nazveme polarizačními, ty jsou rozděleny s hustotou $\pm\sigma_i$.

Intenzitu pole polarizačních nábojů určíme stejně jako v poli deskového kondenzátoru:

$$E_i = \frac{\sigma_i}{\epsilon_0} \quad (21)$$

Pro pole volných nábojů platí:

$$E_0 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (22)$$

A výsledná intenzita má velikost určenou rozdílem z (21) a (22):

$$E = E_0 - E_i = \frac{1}{\epsilon_0}(\sigma_0 - \sigma_i) \quad (23)$$

Změny v rozložení nábojů, vázaných na atomy a molekuly dielektrika, způsobí silové působení výsledné intenzity. Pro nepříliš silná pole budeme předpokládat lineární závislost:

$$E_i = \kappa_e E \quad (24)$$

Koeficient κ_e se nazývá **elektrická susceptibilita dielektrika** a vystihuje citlivost částic látky na působení elektrických sil. Jde o bezrozměrnou látkovou konstantu. Snadno najdeme souvislost mezi susceptibilitou a permitivitou relativní:

$$E = E_0 - E_i = E_0 - \kappa_e E \Rightarrow \frac{E_0}{E} = 1 + \kappa_e = \varepsilon_r \quad (25)$$

Platí tedy: $1 + \kappa_e = \varepsilon_r \quad (26)$

Pole mezi deskami kondenzátoru s vloženým dielektrikem má intenzitu danou výslednou hustotou náboje:

$$E_0 = \frac{1}{\varepsilon_0} (\sigma_0 - \sigma_i) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (27)$$

Tato hustota je právě ε_r krát menší než hustota vloženého volného náboje. Výsledná intenzita elektrického pole v dielektriku je:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (28)$$

Součin $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ nazýváme **permitivita dielektrika** a má stejný fyzikální rozměr jako permitivita vakua, tj. $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ [25].

Byla zavedena **komplexní permitivita ε^*** :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (29)$$

její reálná část ε' způsobuje snížení napětí mezi deskami kondenzátoru po vložení dielektrika, imaginární část ε'' pak způsobuje ztráty elektrické energie a její změnu v teplo.

2.3.3 Polarizace dielektrika

V pevných látkách s nepolárními molekulami dochází k tzv. **elektronové polarizaci**, kdy působení elektrického pole naruší symetrické rozložení nábojů. Dojde k posunu záporného elektrického náboje elektronového obalu a k opačnému posunu kladného náboje jader, tím nastane posun těžiště jak záporného tak kladného náboje molekuly. Vznikne orientovaný dipól (kladný náboj ve směru pole) [25].

Elektrický dipólový moment takto vzniklého dipólu je:

$$\vec{p} = Q \cdot \vec{l} \quad (30)$$

V nepříliš silných elektrických polích je elektrický moment dipólu úměrný intenzitě elektrického pole:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (31)$$

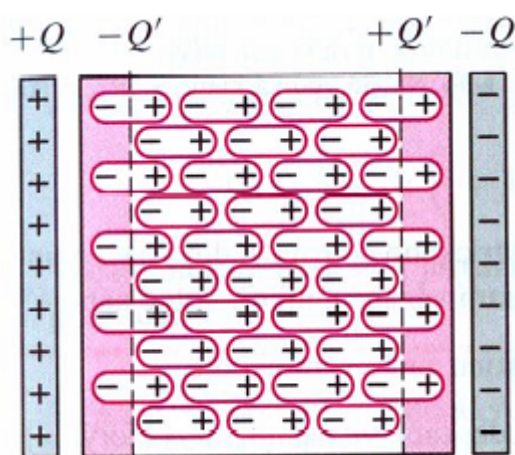
Koeficient α je tzv. polarizovatelnost a je zřejmé že $\alpha > 0$. U nepolárních molekul (se symetricky rozloženým nábojem uvnitř molekuly) nastává v elektrickém poli tentýž jev.

2.3.3.1 Iontová orientace

Iontové sloučeniny, například soli (NaCl apod.) mají již ve struktuře pevné látky zabudovány jednotlivé ionty a ty tvoří dipóly. Bez přítomnosti elektrického pole má každý iont elektrický moment viz rovnice (31). Působením elektrických sil na kladný a záporný iont se zvětší vzdálenost mezi ionty o $d\vec{l}$ a elektrický moment iontového dipólu vzroste.

2.3.3.2 Orientační polarizace

Řada látek má molekuly s nenulovým elektrickým momentem. Taková molekula má elektrické pole velmi malého dipólu s elektrickým momentem \vec{p} . Bez přítomnosti vnějšího elektrického pole jsou molekulární dipóly látky orientovány náhodně a jejich pole se ruší. Vložením látky do elektrického pole dochází k částečné orientaci. Uspořádání dipólů do směru intenzity není dokonalé, neboť je narušováno tepelným pohybem molekul. Na obr. 13 je znázorněná dokonalá orientační polarizace dielektrika v elektrickém poli.



Obr. 13: Orientační polarizace dielektrika
v elektrickém poli

Orientační polarizace je výraznější při nízké teplotě, vysoká teplota orientaci narušuje již zmíněným tepelným pohybem.

2.3.3.3 Mezifázová polarizace

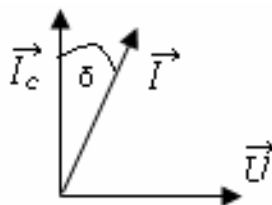
Tento efekt nastává v polymerních kompozitech, ale objevuje se i v jiných heterogenních systémech. Hlavním faktorem ovlivňujícím tento druh polarizace je nahromadění nábojů na povrchu polárních částic, tedy na rozhraní dvou fází (polymer – plnivo). Toto rozhraní charakterizuje rozdílná hodnota elektrické vodivosti a permitivity rozdílných typů materiálů. Často se v literatuře tento pojem objevuje pod označením **Maxwell-Wagner-Sillars efekt** [9].

2.3.4 Ztráty v dielektriku

Kondenzátory jsou často zapojeny v obvodech střídavých harmonických proudů a ideální kapacitou prochází střídavý proud tak, že je fázově posunut o 90° vůči napětí [25]. Výkon střídavého proudu je v tomto případě nulový:

$$P = UI \cos \varphi = UI \cos \frac{\pi}{2} = 0 \quad (32)$$

Skutečné dielektrikum v kondenzátoru může být částečně vodivé a pak se kondenzátor chová jako paralelní kombinace rezistoru s odporem R a ideální kapacity C . Fázový posun je pak menší než 90° a složka proudu, která je ve fázi s napětím na svorkách kondenzátoru, má činný výkon, který se mění na teplo. Fázový diagram ukazuje, že o této ztrátové složce rozhoduje úhel δ .



Obr. 14: Fázový diagram I/U

V tabulkách se pro dielektrika uvádí právě $\text{tg}\delta$.

2.3.5 Elektrický modul

Jestliže střídavá vodivost není zanedbatelná, přispívá k imaginární části komplexní permitivity ϵ'' . To je zřetelné hlavně u kompozitů s koncentrací vodivého plniva blízkou nebo vyšší než je perkolační práh. V těchto případech střídavá vodivost dominuje a překrývá relaxační jevy. Při snaze obejít tento problém je obvykle používán **komplexní elektrický modul M^*** [27]. Ten je definován vztahem (33):

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (33)$$

Kde M' je reálná a M'' imaginární složkou elektrického modulu, ε' je reálná a ε'' imaginární část komplexní permitivity. Tímto vztahem se minimalizují výkyvy ve vysokých hodnotách permitivity a vodivosti při nízkých frekvencích. Proto mohou být jevy, jako je efekt vodivosti, zakrývající relaxaci, odhaleny a ignorovány [9]. Elektrický modul může být převeden do dielektrických modelů (34 – 37).

Hybridní kompozity obsahující více druhů plniva, mají odlišné vlastnosti způsobené přítomností dalších relaxačních mechanismů. Elektrický modul může být použit pro zjištění různých relaxačních mechanismů podílejících se na celkové elektrické relaxaci.

2.3.6 Dielektrické modely

Reálný systém znázorněný **Cole-Cole diagramem** se často odlišuje od polokruhu, který značí **Debayovu relaxaci**, která byla odvozena pro dielektrickou relaxaci ideálních. Navzájem se neovlivňujících dipólů ve vnějším střídavém elektromagnetickém poli pod předpokladem, přítomnosti jediného relaxačního času. Tento fakt ukazuje, že reálný systém nemůže být popisován jediným relaxačním časem, ale vyžaduje spektrum relaxačních časů. S požadavkem různé přesnosti byly zavedeny různé empirické dielektrické modely, pro vyhodnocení experimentálních dat [28]. Mimo již zmíněný Debayův model, jsou nejvýznamnějšími Cole-Cole, Cole-Davidson a Havriliak-Negami modely. Modely jsou shrnuty v *tabulce č. 1*.

Tabulka č. 1: Nejvýznamnější dielektrické modely a jejich matematické vyjádření

Model	Matematické vyjádření modelu
Debye	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau}$ (34)
Cole-Cole	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^\alpha}$ (35)
Cole-Davidson	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + j\omega\tau)^\beta}$ ($0 < \alpha < 1$) (36)
Havriliak-Negami	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta}$ ($0 < \alpha < 1, 0 < \beta < 1$) (37)

2.4 Elektrická vodivost

2.4.1 Ohmův zákon

Georg Simon Ohm, profesor fyziky na univerzitě v Erlangenu, formuloval na základě přesných měření v roce 1826 vztah mezi proudem a napětím pro daný vodič. Proud protékající vodičem je přímo úměrný napětí na jeho koncích [25]. To platí jen tehdy, zůstanou-li ostatní fyzikální parametry (teplota atd.) konstantní. Ohmův zákon se uvádí v upraveném vztahu:

$$\frac{U}{I} = R \quad (38)$$

Tímto vztahem definujeme novou fyzikální veličinu nazvanou **odpor vodiče**. Jednotkou odporu

je:

$$1\Omega = \frac{1V}{1A} \quad (1 \text{ ohm}) \quad (39)$$

Jednotkový odpor má vodič, mezi jehož konci je napětí 1 volt právě tehdy, prochází-li jím proud 1 ampér.

Náboje se ve vodiči pohybují působením elektrických sil. Střední rychlost, které dosáhnou, je úměrná intenzitě elektrického pole ve vodiči. Vektor proudové hustoty je tedy přímo úměrný intenzitě elektrického pole [25].

$$\vec{j} = \rho\vec{v} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (40)$$

Lineární závislost takto formulovaná je Ohmův zákon v diferenciálním tvaru. Konstanta úměrnosti σ je tzv. **konduktivita vodiče**. Její hodnota je závislá na materiálu a fyzikálních podmínkách vodiče.

2.4.2 Elektronová vodivost v kovech

V kovech existují volné elektrony a jejich usměrněný pohyb znamená přenos náboje a vodičem tak prochází elektrický proud. **Ohmův zákon v diferenciálním tvaru** (40) obsahuje konstantu σ - měrnou vodivost (konduktivitu) kovů. Konduktivita σ má extrémní rozsah hodnot [25]:

- kovy $\sigma = 10^2 - 10^7 \text{ S.m}^{-1}$
- polovodiče $\sigma = 10^6 - 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$
- dielektrika $\sigma = 10^{-12} - 10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$

Dále je možné vodivost pevných látek ovlivnit změnou teploty, mechanického namáhání, ozáření, magnetickým polem, způsobem zpracování atd. [25].

Teprve určitá struktura z dostatečného počtu kovových atomů je schopna vést elektrický proud. V pevném skupenství mají kovy volné elektrony a ty se pohybují po objemu kovového vzorku v prostoru, kde jsou periodicky umístěny kladné ionty. Vzdálenost mezi atomy v kovu je řádově jednotky nanometru a elektrony mají náboj soustředěn v objemu o rozměrech o pět řádů menším. Při povrchu kovu je elektron vtahován dovnitř polem kladných iontů a na uvolnění elektronu z kovu je potřeba dodat energii rovnou výstupní práci elektronu z kovu.

Elektrony nabývají hodnot energií vymezených určitými intervaly. Mezi těmito intervaly jsou intervaly energií, které elektrony nemohou nabývat. Vedení elektrického proudu je podmíněno možností elektron urychlit elektrickými silami a tedy změnit jeho energii. Je-li možná práce elektrických sil menší, než šířka zakázaného pásu ΔE , elektron svou energii nezmění a zůstává vázán v obalu atomu. Vedení elektrického proudu v pevných látkách se mohou účastnit jen elektrony z valenční sféry. U kovů, kde je ve valenční sféře méně elektronů než možných kvantových stavů a hodnot energií, je i slabé elektrické pole schopné měnit energii elektronů a uvést je do pohybu ve směru působících elektrických sil. Proto mají kovy volné elektrony a jsou vodivé.

Z hlediska klasické fyziky lze považovat soubor volných elektronů v kovu za elektronový plyn. Elektrony se pohybují chaoticky po celém objemu kovu a dochází tak náhodně k jejich srážkám s ionty mřížky. Při každé srážce předává elektron část své kinetické energie iontu mřížky. S rostoucí teplotou se zvětšuje tepelný rozkmit iontů mřížky, ty tak více překáží v pohybu elektronů a zvyšuje se pravděpodobnost srážky [25]. Vodivost kovu tedy s rostoucí teplotou klesá.

2.4.3 Vodivost polovodičů

Dokonalý monokrystal germania nebo křemíku by měl při teplotě absolutní nuly obsazeny všechny dovolené hladiny energií ve valenčním pásu a **vodivostní pás** by byl zcela prázdný. Vodivost takového vzorku by byla nulová. Při pokojové teplotě okolo 300 K je střední energie atomů v takovém vzorku $E = 1,242 \cdot 10^{-20}$ J [25].

Díky fluktuacím energie ve vzorku je již velmi pravděpodobné, že některé z atomů mají v daném okamžiku energii větší a při vzájemném působení mezi atomy dojde k uvolnění elektronu z kovalentní vazby. Tento elektron, který získal energii rovnou alespoň zakázanému pásu (při-

bližně 1eV), je již v krystalu volný, a protože jsou ve vodivém pásu neobsazené hladiny energie, může takový elektron být urychlen elektrickým polem a vést elektrický proud.

Po uvolnění elektronu zůstává u původního atomu jedna neúplná elektronová dvojice a také jedno neobsazené místo v energetickém pásu. Přesun elektronu z nejbližších dvojic je možný a dochází k němu náhodně díky fluktuacím energie a může k němu dojít i působením elektrického pole. Volné místo se potom posouvá ve směru intenzity pole a ve vzorku se chová jako elementární kladný náboj. Tento fiktivní náboj se nazývá díra a náboj, který nese je +e. Je rozdíl mezi možnostmi pohybu vodivostních elektronů krystalu a děr. Elektrony se mohou pohybovat beze srážky na vzdálenost několika atomů, kdežto díry se přemísťují od atomu k atomu [25].

Při setkání díry a vodivostního elektronu je pravděpodobné znovuvytvoření kovalentní dvojice elektronů a tento děj je rekombinací nosičů náboje. Při každé teplotě se vytvoří dynamická rovnováha a je zřejmé, že při vyšší teplotě bude koncentrace děr i vodivostních elektronů větší. Vlastní vodivost polovodičů s rostoucí teplotou roste přibližně exponenciálně [25].

2.4.4 Vodivost dielektrik (izolantů)

Elektrickou vodivost považujeme všeobecně za jev, který není příznačný pro dielektrika. Od dielektrika, které zastává funkci izolantu, požadujeme, aby pod účinkem napětí nepropouštělo žádný elektrický proud. To znamená, že rezistivita by měla být nekonečně velká. Reálná dielektrika se takto ale nechovají. Po vložení do elektrického pole jimi vždy teče určitý, zpravidla velmi malý, elektrický proud. Proto i rezistivita těchto látek má svou konečnou hodnotu, podle které posuzujeme jejich kvalitu. Po vložení dielektrika mezi elektrody připojené na zdroj stejnosměrného napětí začne tímto téct elektrický proud, který se po proběhnutí přechodových jevů ustálí. Odpor objemové jednotky látky R_{iz} , **izolační odpor** [25], lze určit z Ohmova zákona (38) a elektrickou vodivost pak ze vztahu:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (41)$$

kde U je napětí (V), I proud tekoucí objemovou jednotkou (A).

Elektrický proud, který protéká dielektrikem, je vyvolaný elektrickým polem, v kterém se nachází dielektrikum. Silové účinky elektrického pole vyvolají uspořádaný pohyb těch částic, které nesou nevykompenzovaný elektrický náboj a mohou se v dielektriku volně pohybovat. To znamená, že nevyhnutelnou podmínkou existence elektrického proudu v dielektriku je přítomnost volných nosičů elektrického náboje [26].

Ve vodičích (kovy) je přítomnost velkého počtu volných nosičů náboje podmíněné strukturou látky a jejich koncentrace je srovnatelná s koncentrací atomů. V polovodičích a izolantech vznik volných nosičů náboje podmiňují procesy buzení. Jejich koncentrace je proto v porovnání s vodiči velmi nízká [26].

V dielektrikách se může vyskytovat více druhů volných nosičů náboje, tím pádem i různé mechanismy elektrické vodivosti:

- 1) **Elektronová** vodivost; nosiči náboje jsou elektrony.
- 2) **Dírová** vodivost; nosiče nábojů jsou nabity kladně.
- 3) **Iontová** vodivost; nosiči jsou ionty, které mohou mít kladný či záporný náboj (kationty popř. anionty). Iontová elektrická vodivost je vždy spojena s elektrolýzou, tedy s přenosem látky.
- 4) **Elektroforetická** vodivost; nosiči náboje jsou větší skupiny částic, např. koloidní částice.
- 5) **Fotoelektrická** vodivost; vyvolaná generací nábojů účinkem elektromagnetického záření.

V reálných dielektrikách se často vyskytuje více druhů nosičů, z nich však zpravidla jeden druh převládá [26].

2.4.5 Perkolační teorie

Přenos elektrických nábojů v polymerních kompozitních materiálech závisí na jejich struktuře a elektrických vlastnostech jednotlivých komponent. Hlavním faktorem určujícím stejnosměrnou vodivost kompozitu je koncentrace částic elektricky vodivého plniva. Vzdálenost mezi dvěma sousedními částicemi je rozhodující pro přenos náboje. Při nízké koncentraci, kdy vodivé částice jsou od sebe separovány vrstvou nevodivé matrice, se přenos náboje děje na principu **tunelování** nebo **přeskoku** [29].

Předpokládá se, že v případě, když vzdálenost mezi částicemi je větší než 10 nm, proces tunelování nemůže nastat a vodivost je daná vodivostí matrice. Jestliže vzdálenost mezi částicemi je menší než 10 nm, přenos náboje se uskuteční na principu tunelování a proud protékající (I_{tunnel}) vlivem vnějšího elektrického pole (E) lze vyjádřit vztahem:

$$I_{tunnel} = A \cdot E^n \cdot \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (42)$$

kde faktor (B/E) charakterizuje pravděpodobnost přenosu nosičů náboje a B je energie bariéry mezi plnivem a matricí. Pro případ, kdy přenos náboje je teplotně aktivován a je spojen s přeskokem, pak proud ($I_{\text{přeskok}}$) protékající je dán vztahem:

$$I_{\text{přeskok}} = A_R \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot E^{1/2} \phi}{k_B \cdot T}\right) \quad (43)$$

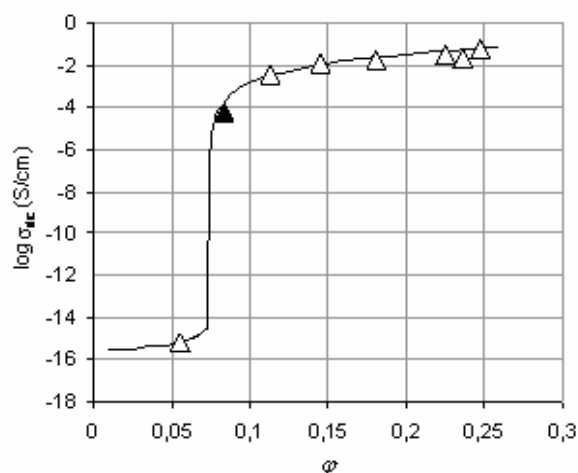
kde A je Schottky – Richardsonova konstanta, B , n a K jsou konstanty, Φ je funkcí výstupní práce, k_B je Boltzmanova konstanta, T je teplota. Závislost vodivosti na koncentraci plniva lze popsat pomocí **teorie efektivního média a perkolační teorie** [30]. Teorie efektivního média je založena na modelu částic plniva s vhodným tvarem, vložených do média (matrice). Tvar a uspořádání částic je možné kontrolovat pomocí přechodů (vodič-izolant). Poměr mezi vodivostí a objemovým podílem plniva je dán vztahem (44):

$$\frac{(\sigma_m - \sigma_k)}{(2\sigma_k + \sigma_m)}(1 - v_p) + \frac{(\sigma_p - \sigma_k)}{(2\sigma_k + \sigma_p)}v_p = 0 \quad (44)$$

kde σ_m , σ_p a σ_k jsou vodivosti matrice, plniva a kompozitu, a v_p je objemový podíl plniva.

Podle perkolační teorie pravděpodobnost převedení elektrického náboje mezi dvěma vodivými částicemi plniva klesá exponenciálně s jejich rostoucí vzdáleností. Mezi první navržené modely vycházející z perkolační teorie patří **model Broadbent and Hammersley** [31], který vychází z mřížkového modelu pro tok fluida přes statisticky neuspořádané médium. Autoři ukázali, že fluidum nemůže protékat v případě, kdy koncentrace aktivního média je menší než určitá nennulová prahová hodnota.

Zvyšováním obsahu částic v polymeru při koncentraci, kdy se částice začnou dotýkat a vytváří makroskopickou síť vodivých řetězců (oblast perkolace) vodivost vzroste o několik řádů skokem (*obr. 15*) a postupně se pak blíží vodivosti plniva [32].



Obr. 15: Závislost stejnosměrné vodivosti σ na koncentraci sazí φ v kompozitu [33]

Perkolační teorie vede ke třem základním vztahům mezi stejnosměrnou vodivostí kompozitu σ a objemovou koncentrací částic v :

$$\text{Pro } v < v_{\text{krit}} \quad \sigma = \sigma_m \cdot (v_{\text{krit}} - v)^{-q} \quad (45)$$

$$\text{Pro } v = v_{\text{krit}} \quad \sigma = \sigma_p \cdot (\sigma_m / \sigma_p)^s \quad (46)$$

$$\text{Pro } v > v_{\text{krit}} \quad \sigma = \sigma_p \cdot (v - v_{\text{krit}})^t \quad (47)$$

kde σ_m je vodivost matrice, σ_p je vodivost plniva, v objemová koncentrace částic a v_{krit} objemová koncentrace částic v perkolační mezi. Exponenty q , s a t jsou na sobě vzájemně závislé vztahem:

$$q = t \cdot \left(\frac{1}{s} - 1 \right) \quad (48)$$

Teoretické hodnoty kritického exponentu t vypočtené (podle 48) pro systém pravidelných vodičů sférických částic v nevodivé polymerní matrici leží mezi 1 a 2 [34]. Nejvyšší experimentální hodnoty kritického exponentu ($t = 3$) bylo dosaženo pro kompozitní materiál s vláknitým plnivem [33].

Fluktuace uspořádání dispergovaných částic v kompozitu v oblasti perkolace vede k značnému rozptylu naměřených hodnot vodivosti.

2.4.6 Teplotní závislost vodivosti polymerních kompozitů

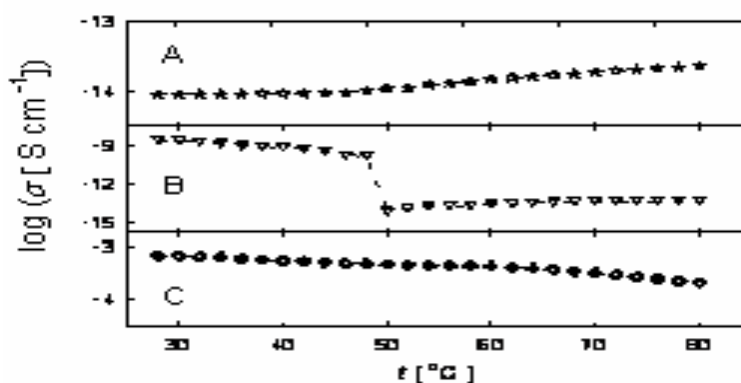
Teplotní závislost elektrické vodivosti lze vyjádřit **Arrheniovým vztahem**:

$$\sigma = \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (49)$$

kde E je aktivační energie vodivosti, k_B Boltzmannova konstanta, T teplota a σ_0 faktor závislý na pohyblivosti elektrických nábojů. Existuje lineární vztah mezi aktivační energií a faktorem σ_0 :

$$\ln \sigma_0 = a + b \cdot E \quad (50)$$

kde a a b jsou konstanty. Platnost tohoto vztahu byla ověřena též u kompozitu uhlíkových vláken v polyesterové pryskyřici [35]. Změny teploty kompozitů vedou ke změnám jejich struktury, které zvláště v oblasti perkolace citlivě odráží elektrická vodivost [36]. V případě větší teplotní roztažnosti polymerní matrice než elektricky vodivých částic při zahřívání nastává oddálení částic a rozepnutí kontaktů, což způsobí pokles vodivosti (*obr. 16*) až o několik řádů [35].



Obr. 16: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti σ kompozitu uhlíkových vláken s polyesterovou matricí. Podíl plniva (obj. %): (A) 0, (B) 1,3, (C) 9 [35]

Pro neplněnou polyesterovou matrici a pro plnění pod prahem perkolace, závislost vodivosti na teplotě jen mírně roste. Avšak při vyšším podílu plniva při nízkých teplotách vodivost klesá a při T_g následuje náhlý pokles doprovázený pozvolným vzrůstem vodivosti (*obr. 16B*). Tento rozpínací teplotní efekt byl vysvětlen přerušением kontaktů mezi vodivými vlákny a vzrůstem jejich vzájemné vzdálenosti jako výsledek teplotní roztažnosti matrice [33]. Taková změna v několika řádech vodivosti při kritické teplotě znamená přechod materiálu z vodivého do polovodivého stavu. Při vyšším podílu plnění se vytvoří více vodivých cest a spínací efekt je méně výrazný. Jestliže hustota vodivých cest byla tak vysoká, že se systém choval jako vodič (nad perkolačním prahem) vodivost klesala v celém rozmezí teplot.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je připravit vhodný vodivý polymerní materiál pro možné průmyslové aplikace a vyhodnotit jeho elektrické a dielektrické vlastnosti. Jako matrice byl zvolen polyuretanový elastomerní systém. Podstatná část práce byla věnována technologii přípravy polymerních kompozitních materiálů. Do systému byly přidávány různé koncentrace dvou kapalných vodivých přísad. Na porovnání s polymerními kompozity plněnými běžnými vodivými plnivými byly použity saze v různé koncentraci.

V práci se zaměřuji především na podrobné studium voltampérových charakteristik a výpočtu měrné elektrické vodivosti. Dále pak dielektrické spektroskopii a změně dielektrických parametrů v závislosti na teplotě. Další pozornost byla věnována vlivu koncentrace vodivých přísad a sazí na fyzikální a mechanické vlastnosti výsledného produktu.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly připraveny tři vodivé kompozity s různým vodivým plnivem. Dva kompozity s kapalnou kvartérní amoniovou solí a jeden se sazemí. Prostory, přístroje a materiál na přípravu vzorků poskytla společnost PLASTOR spol. s r.o. se sídlem v Otrokovicích. Tato společnost vyrábí především polyuretanové elastomery pro nejrůznější odvětví a použití.

4.1 Polyuretanová matrice

Na přípravu vzorků byl použit tříkomponentový quasi prepolymerní systém **MTQ 25145 + T20 + BDO** od firmy BAULÉ, který v současné době PLASTOR využívá. Tento systém byl, jak BAULÉ uvádí, původně vyvinut pro výrobu koleček na kolečkové brusle. Proto tento systém vykazuje především vysokou odolnost k oděru (výrobce udává oděrové ztráty 35 mm³ podle normy DIN 53516), výbornou pružnost (67 %), která snižuje valivý odpor koleček, ale má také odolnost vůči hydrolyze a mikroorganismům. Systém je složen z quasi prepolymeru na bázi polytetramethylenether glykolu (PTMEG s obchodním názvem T20) a diphenylmethan diizokianátu (MDI) Zpracovává se při 45 °C s polyolem T20 a 1,4 butandiolem. Je z něj možno připravit elastomer v tvrdostech 60 až 95 Shore A.

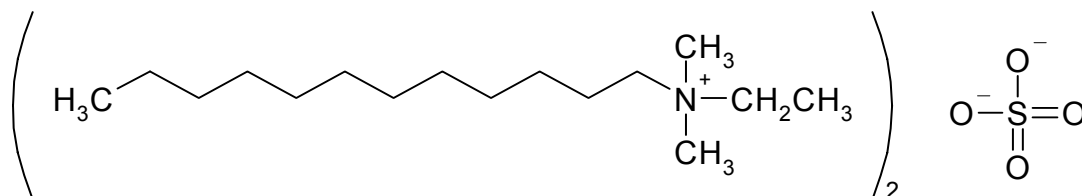
Zvolil jsem **polyuretan s tvrdostí 80 Shore A**, což je běžně požadovaná tvrdost materiálu, který lze využít při výrobě koleček závodních kolečkových bruslí. Na tuto tvrdost je směšovací poměr komponent 100 dílů quasi prepolymeru na 200 dílů polyolu T20 a 18,8 dílů extendru (BDO), reakce je katalyzována 0,6 % katalyzátoru SD5, který je na bázi rtuti. Materiálový list uvádí, že „pot life“ materiálu je 4 minuty, což dává krátký, ale dostatečný čas na přimíchání kapalných vodivých přísad, v případě sazí musí být technologický postup složitější. Materiálový list dále uvádí, že alkoholové složky (T20 a BDO) jsou při běžné teplotě v pevné fázi a je nutné je temperovat. To se týkalo také hlavně vzorků obsahující saze, jejichž příprava byla náročnější a zdlouhavější než v případě vodivých přísad.

4.2 Vodivé přísady a plnivo

4.2.1 Quarterní amoniové soli

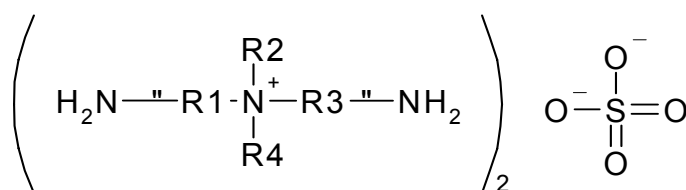
Pro aplikační použití existuje celá řada vodivých přísad. Byly použity vodivé přísady s označením ANTISTATIC od firmy BAULÉ, Francie a EFKA 8660 od firmy CIBA, Švýcarsko.

BAULÉ ANTISTATIC (dále jen **sůl typu „B“**) je nereaktivní amoniová sůl, EFKA 8660 (dále jen **sůl typu „E“**) je potom reaktivní amoniová sůl. Chemické složení soli B je dodecetyldimethyl amonium sulfát, jeho strukturní vzorec je vyjádřen na *obr. 17*.



Obr. 17: Strukturní vzorec nereaktivní amoniové soli „B“ - dodecetyldimethyl amonium sulfát

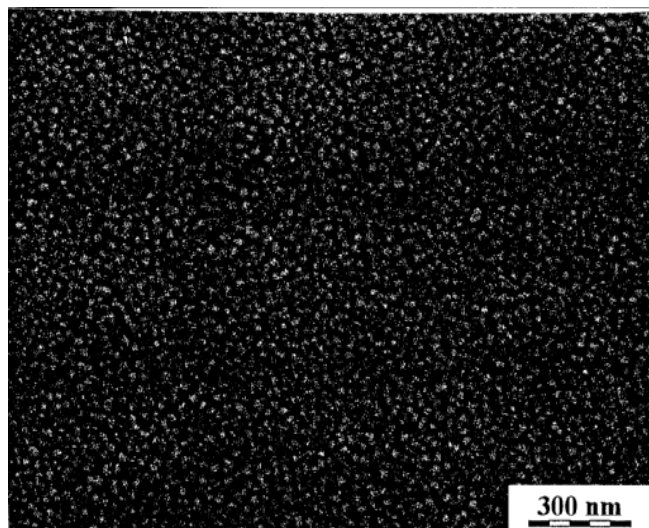
Přesné složení soli „E“ bohužel výrobce neposkytuje. Z dostupných informací, chování při reakci s prepolymérem a použitím diagnostických metod dostupných na technologické fakultě UTB (viz. kapitola 5.1), byl sestaven přibližný strukturní vzorec této soli.



Obr. 18: Strukturní vzorec reaktivní amoniové soli „E“

4.2.2 Saze

Byly použity saze VULCAN XC72 od firmy Cabot Corporation. Výrobce udává velikost částic sazí 30 nm a jejich hustotu $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Velikost a rozměr částic byly charakterizovány světelnou mikroskopií v odraženém světle (Zetopan Pol, Reichert, Rakousko). Jedná se o retortové saze s úzkou distribucí velikosti částic (*obr. 19*)



Obr. 19: Mikroskopický snímek sazí VULCAN XC72

4.3 Technologie přípravy kompozitních materiálů

4.3.1 Příprava formy

K přípravě odlévaných polyuretanů se používají nejrůznější formy s přihlédnutím na požadovaný výsledek. S ohledem na beztlaké zpracování za atmosférického tlaku nejsou zapotřebí složité a drahé formy. Ty tak mohou být vyrobeny z kovu, nejčastěji z oceli či hliníku, ale také z plastu, to ovšem není často využíváno. V našem případě byla použita plochá ocelová forma, mezi jejími deskami byl použit rámeček o tloušťce 3 mm. Celkový vnitřní rozměr formy byl tedy 500x250x3 mm. Forma byla plněna vrchní otevřenou štěrbinou. Tato forma však nebyla vhodná pro přípravu polymerního kompozitu se sazemí kvůli jeho vysoké viskozitě. Pro tento kompozit byla použita forma určená pro laboratorní lisování o vnitřních rozměrech 200x200x3 mm. Tato forma byla plněna před nasazením jedné ze stěn formy.

Předpříprava formy před samotnou přípravou vzorků byla prováděna v několika krocích. Nejdříve je nutno ocelovým kartáčem zbavit formu nečistot a zbytků materiálu z předchozího cyklu. Následuje separace formy, což je nanesení tenké vrstvy silikonového oleje na povrch formy, aby nedocházelo k přilnutí materiálu k formě, polyuretan má totiž velmi dobrou adhezi k oceli. Nanášení je prováděno kouskem textilu namočeného v oleji. Vrstva oleje musí být jen velmi tenká, aby nebyl narušen hladký povrch výrobku. Následuje sešroubování desek formy a její temperace v peci při 80 °C.

4.3.2 Polymerní systém polyuretan/kvartérní amoniové soli

Systémy s přidanými solemi typu „B“ a typu „E“ byly připravovány stejným způsobem. Polyuretanový systém byl připraven na tříkomponentním nízkotlakém licím stroji UM 3C/CV, výrobce BAULÉ, Francie (*obr. 20 a, b*). Do polypropylenového kelímku (500 ml) bylo ze stroje nadávkováno 200g reakční směsi, jejíž čas zpracovatelnosti je 4 minuty. Bylo přidáno předem spočítané množství amoniové soli, odpovídající 0 až 9 hmotnostních % a obsah kelímku byl důkladně míchán po dobu přibližně jedné minuty rotačním míchadlem. Po dostatečné dispergaci byl systém nalit do formy a ponechán při teplotě 80 °C doreagovat po dobu přibližně 30 minut. Z důvodu lepšího využití výrobních prostředků byla forma rozdělena částí rámu na 2 poloviny a mohly být tedy během jednoho výrobního cyklu připraveny dva vzorky s různou koncentrací solí.

Systém obsahující sůl typu „E“ vykazoval při zpracování odlišné vlastnosti. Reakce probíhala mnohem rychleji, než v případě použití soli typu „B“. To bylo způsobeno přítomností aminových skupin, které reagují rychleji než skupiny hydroxylové.



Obr. 20 a) Tříkomponentní nízkotlaký licí stroj UM 3C/CV, b) Licí hlava stroje

4.3.3 Polymerní kompozit polyuretan/saze

Příprava vzorků z kompozitu PU/saze byla odlišná a mnohem komplikovanější než příprava systému PU/amoniové soli. Saze byly sušeny v sušárně při 90 °C po dobu jedné hodiny a posléze ještě ve vakuové sušárně při 70 °C další hodinu. Z důvodu relativně krátké doby zpracovatelnosti PU systému musely být saze nejdříve rozptýleny v jedné z reakčních komponent. Byla zvolena směs polyolu s butandiolem (**P+B**). Prepolymer má sice nižší viskozitu a zpracování by bylo

jednodušší, ale při dalších krocích by existovalo nebezpečí částečné reakce prepolymeru se vzdušnou vlhkostí.

Bylo tedy do PP kelímku (500 ml) odváženo 70g směsi P+B, přidáno předem vypočtené množství sazí, odpovídající 0 až 25 hmotnostních %. Saze byly mechanicky homogenizovány. Výsledná směs byla vložena do vakuové sušárny, kde byly po dobu 30 minut a teplotě 60 °C odsány vzduchové bubliny. Po odsání vzduchových bublin bylo přidáno 32g prepolymeru, reakční směs byla zamíchána rotačním míchadlem a podle koncentrace respektive viskozity, byla buď nalita, nebo špachtlí nanášena do formy. Forma byla ponechána po dobu 30 minut doreagovat při 80 °C.

5 DISKUZE A VÝSLEDKY

Použité přísady (kvartérní amoniové soli) byly analyzovány pomocí IR spektrometru. Pomocí DSC analýzy byly stanoveny přechodové teploty čisté polyuretanové matrice a matrice s přidanými amoniiovými solemi.

Dále byly proměřeny voltampérové závislosti a dielektrická spektra testovaných kompozitů. Z voltampérových charakteristik byly vypočteny hodnoty měrné elektrické vodivosti.

Dále byly sledovány a proměřeny změny elektrické vodivosti s teplotou a to jak pro stejnosměrná, tak pro střídavá měření.

Nakonec byly testovány mechanické vlastnosti materiálů (tvrdość, modul pružnosti a protažení při přetržení).

5.1 Analýza amoniiových solí pomocí infračervené spektroskopie

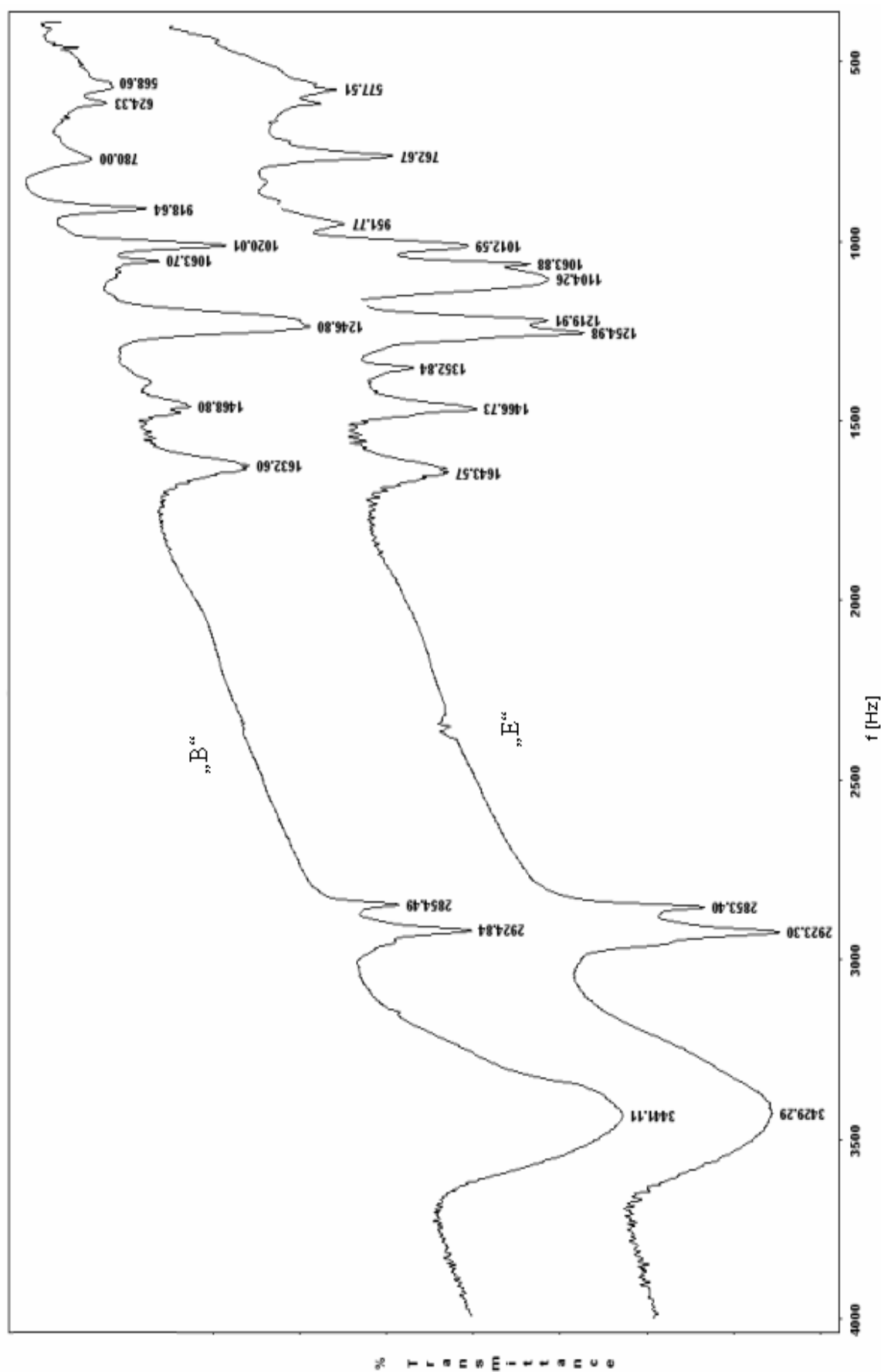
Pro infračervenou spektroskopii byl použit přístroj Mattson 3000 FTIR spectrometer od výrobce UNICAM, Německo. Byly označeny absorpční píky a porovnány rozdíly mezi spektry obou solí. Už z pohledu na *obr. 22* je evidentní, že se jedná o velmi podobné látky, existují zde však některé rozdíly, které napovídají o struktuře neznámého vzorku „E“.

Tabulka č. 2: Porovnání absorpčních píků infračervené spektroskopie amoniiových solí „B“ a „E“

Sůl typu „B“	Sůl typu „E“
Frekvence píků (Hz)	Frekvence píků (Hz)
3441	3429
2924	2923
2854	2853
1632	1643
1468	1466
1246	1254
-	1104
1020	1012
780	762

Z tabulky č. 2 je zřejmé, že většina píků se shoduje. Jediný výrazně odlišný pík je pík v oblasti frekvencí 1104 Hz, který se vyskytuje pouze u soli typu „E“.

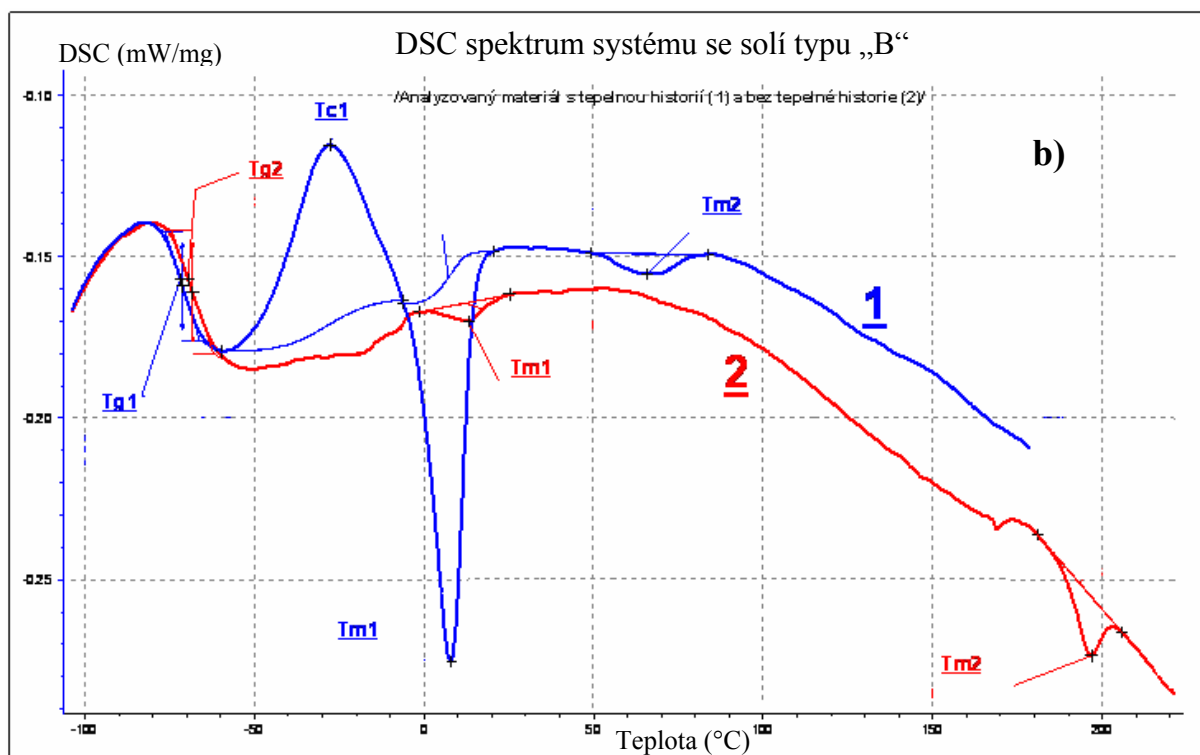
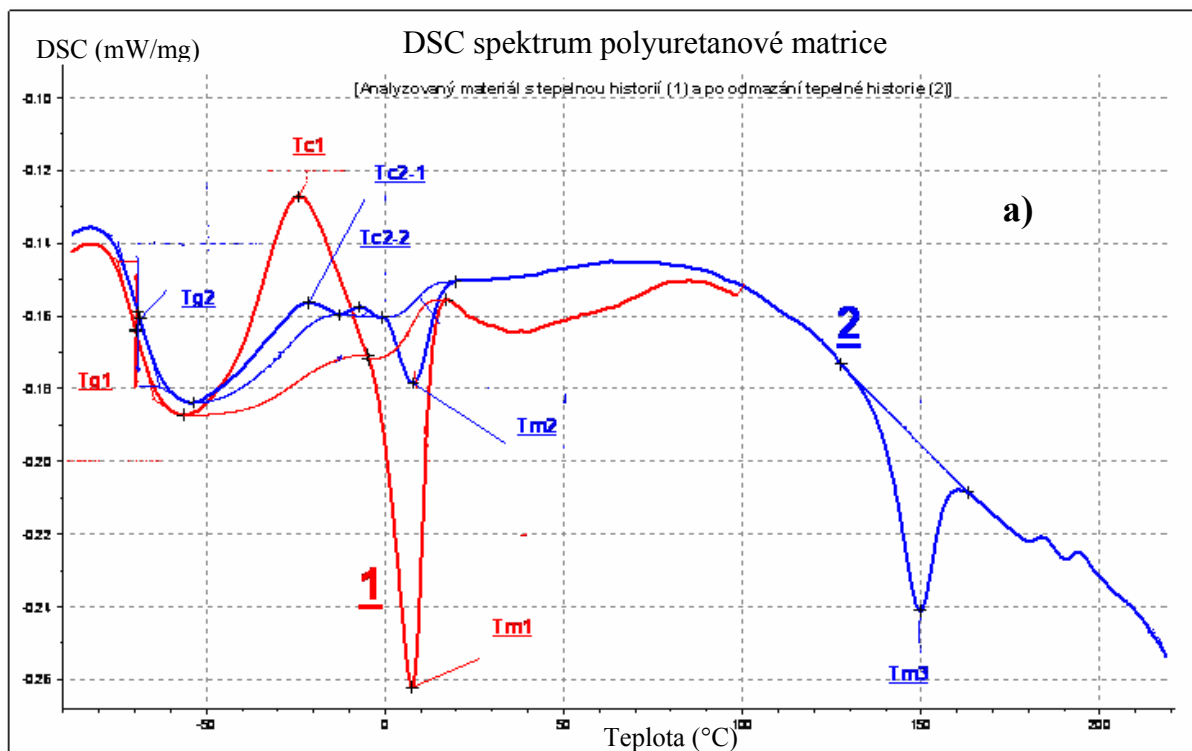
Vlnové délky pásů valenčních skupin C-N u nasycených necyklických aminů se projeví na spektech v oblasti 1400 až 1000 Hz [37]. Z toho vyplývá, že se ve vzorku nacházejí další skupiny CN a z chování látky při reakci s izokyanátovými skupinami prepolymeru se dá usoudit, že amoniová sůl obsahuje na svém centrálním dusíku uhlíkaté řetězce, z nichž dva jsou zakončeny primárním aminem.

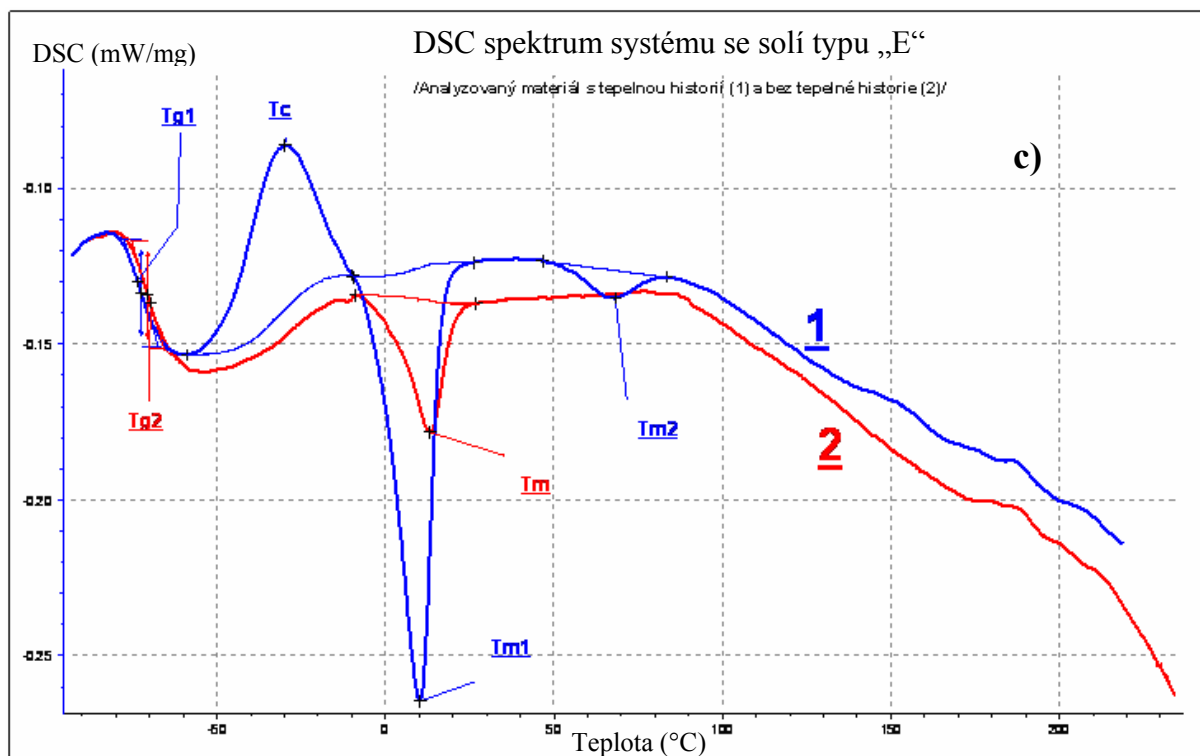


Obr. 21: Porovnání infračervených transmittančních spekter solí typu „B“ a „E“

5.2 DSC měření

Bylo provedeno DSC měření na přístroji DSC 200 PC Phox, Netzsch u vzorku čisté polyuretanové matrice, u matrice s 3 hm. % soli typu „B“ a s 3 hm. % soli typu „E“ (obr. 22 a, b, c).





Obr. 22 a) DSC spektrum pro čistý PU, b) DSC spektrum pro PU/3 hm. % soli typu „B“, c) DSC spektrum pro PU/3 hm. % soli typu „E“

U vzorku **čistého PU** byla provedena analýza (ohřev) v teplotním rozmezí: -170 °C až 100 °C z důvodu odmazání tepelné historie vzorku (obr. 22 a, křivka 1). Poté následoval druhý ohřev v teplotním rozmezí: -170 °C až 250 °C . Při obou cyklech byla naměřena teplota skelného přechodu $T_g = -70\text{ °C}$. Hodnota entalpie studené krystalizace T_c a hodnota entalpie tání (endotermní pík T_m2) byla při druhém ohřevu menší než T_m1 při prvním ohřevu. Při druhém ohřevu se navíc objevil endotermní pík tání T_m3 .

U vzorku materiálu **PU/sůl typu „B“ 3%** byla provedena analýza (první ohřev) v teplotním rozmezí: -170 °C až 180 °C z důvodu odmazání tepelné historie vzorku (obr. 22 b, křivka 1). Poté následoval druhý ohřev v teplotním rozmezí: -170 °C až 350 °C . Studená krystalizace T_c (exotermní pík) se při druhém ohřevu již neobjevuje. Následná oblast tání T_m (endotermní pík) je při druhém ohřevu menší než T_m1 při prvním ohřevu, druhá oblast tání T_m2 se již nevyskytuje, při teplotě $196,9\text{ °C}$ se objevil výrazný pík tání. Teplota skelného přechodu T_g zůstává stejná jako u čisté matrice -70 °C .

U vzorku materiálu **PU/sůl typu „E“ 3%** byla provedena analýza (první ohřev) v teplotním rozmezí: -170 °C až 220 °C z důvodu odmazání tepelné historie vzorku (obr. 22 c, křivka 1). Poté následoval druhý ohřev v teplotním rozmezí: -170 °C až 350 °C . Studená krystalizace T_c

(exotermní pík) se při druhém ohřevu neobjevuje, následná oblast tání T_m (endotermní pík) je při druhém ohřevu menší než T_{m1} při prvním ohřevu, druhá oblast tání T_{m2} se již nevyskytuje. Teplota skelného přechodu T_g je opět $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Měrná elektrická vodivost

Byla vypočtena podle vztahu
$$\sigma = G \cdot \frac{d}{S} = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{S} \quad (51)$$

kde G (S) je elektrická vodivost, I (A) je proud protékající vzorkem pod napětím U (V), d (cm) je tloušťka vzorku a S (cm^2) je plocha elektrod. Jednotkou měrné elektrické vodivosti je $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Měrná elektrická vodivost byla vypočítána na základě voltampérových charakteristik (kapitola 5.3.1) pro všechny vzorky (tabulka č. 3 a, b, c)

Tabulka č. 3a: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/sůl typu „B“

hm. %	obj. %	$(\sigma \pm \delta\sigma)$ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	0	$(1,82 \pm 0,34) \cdot 10^{-12}$
0,1	0,1	$(4,51 \pm 1,01) \cdot 10^{-11}$
0,23	0,23	$(2,00 \pm 0,33) \cdot 10^{-10}$
0,54	0,54	$(3,22 \pm 0,51) \cdot 10^{-10}$
0,78	0,78	$(3,83 \pm 0,74) \cdot 10^{-10}$
1	1	$(7,66 \pm 2,38) \cdot 10^{-10}$
3	3	$(1,63 \pm 0,42) \cdot 10^{-9}$
6	6	$(3,02 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$
9	9	$(4,25 \pm 0,32) \cdot 10^{-9}$

Tabulka č. 3b: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/sůl typu „E“

hm. %	obj. %	$(\sigma \pm \delta\sigma)$ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	0	$(1,82 \pm 0,34) \cdot 10^{-12}$
0,11	0,11	$(2,89 \pm 0,99) \cdot 10^{-12}$
0,2	0,2	$(4,28 \pm 2,64) \cdot 10^{-12}$
0,34	0,34	$(6,04 \pm 1,19) \cdot 10^{-12}$
0,6	0,6	$(1,12 \pm 0,32) \cdot 10^{-11}$
1	1	$(2,07 \pm 0,33) \cdot 10^{-11}$
3	3	$(4,69 \pm 0,68) \cdot 10^{-11}$
6	6	$(1,04 \pm 0,08) \cdot 10^{-10}$
9	9	$(1,26 \pm 0,68) \cdot 10^{-10}$

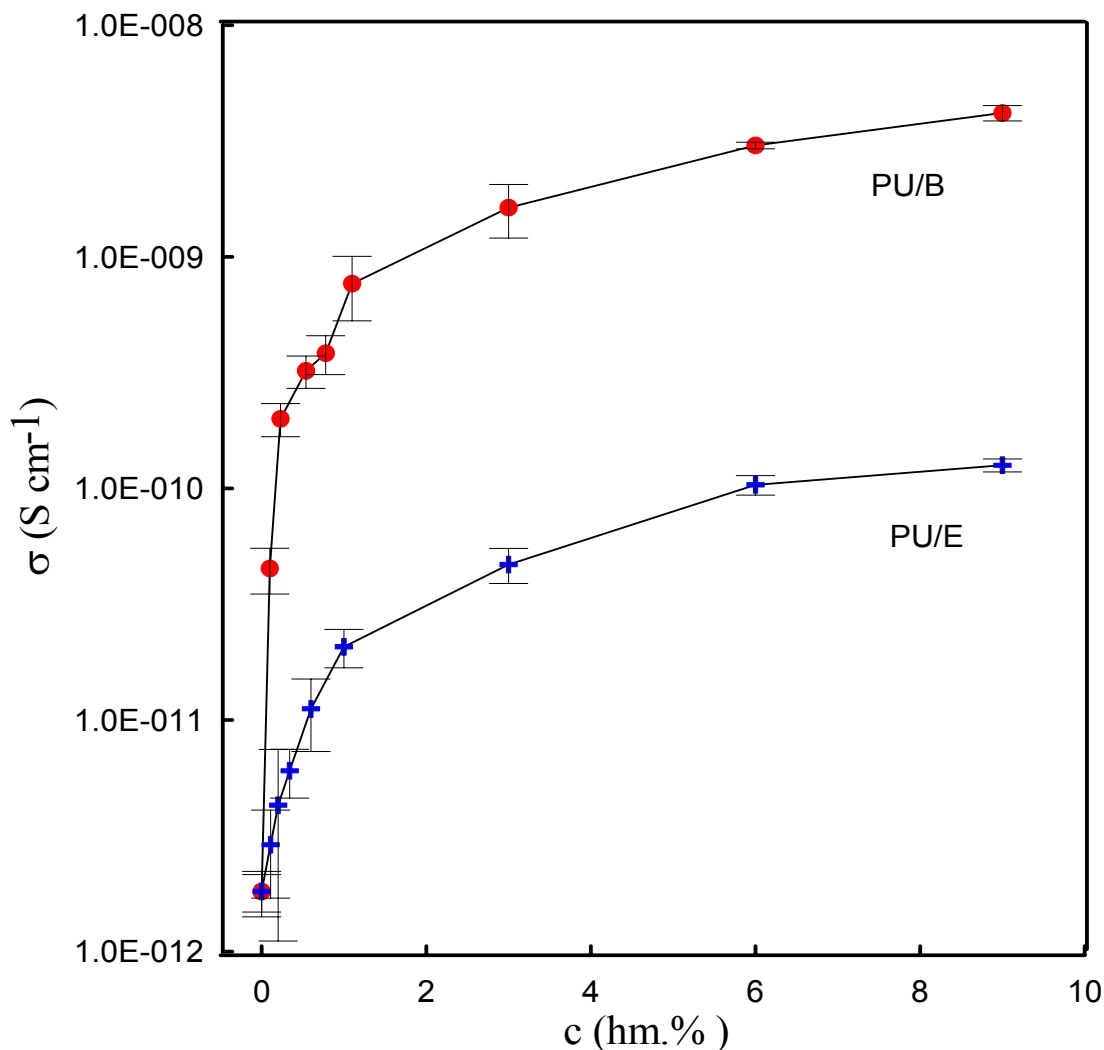
Tabulka č. 3c: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/saze

hm. %	obj. %	$(\sigma \pm \delta\sigma)$ [S.cm ⁻¹]
0	0	$(1,82 \pm 0,34) \cdot 10^{-12}$
5	2,97	$1,91 \pm 0,50) \cdot 10^{-12}$
7	4,16	$(2,04 \pm 0,76) \cdot 10^{-12}$
9	5,35	$(2,29 \pm 0,38) \cdot 10^{-12}$
12	7,13	$(1,15 \pm 0,16) \cdot 10^{-10}$
14	8,32	$(2,60 \pm 0,83) \cdot 10^{-9}$
16	9,51	$(2,92 \pm 0,69) \cdot 10^{-8}$
18	10,70	$(3,01 \pm 1,12) \cdot 10^{-7}$
20	11,89	$(1,47 \pm 0,55) \cdot 10^{-6}$
25	14,86	$(2,45 \pm 1,11) \cdot 10^{-6}$

Na základě vypočtených hodnot měrné elektrické vodivosti byly sestaveny závislosti měrné elektrické vodivosti na koncentraci solí respektive sazí.

V grafu č. 1 je vynesena závislost měrné elektrické vodivosti σ na hmotnostní koncentraci solí systémů polyuretan/sůl typu „B“ a sůl typu „E“. Lze pozorovat, že již malý přírůstek soli má za důsledek růst vodivosti. Nevyskytuje se tedy žádný perkolační práh a závislosti nevykazují esovitý průběh charakteristický pro perkolační chování. Při velmi malých koncentracích solí v matrici jsou vysoké hodnoty směrodatných odchylek od aritmetického průměru vodivosti (tabulka č. 3a, b).

Vodivost systému nejdříve prudce stoupá, ale přibližně od koncentrace 1 hm. % vodivé přísady se vodivost začíná blížit své maximální hodnotě. Při vzájemném porovnání vodivosti solí, je zřetelné, že vodivost systému PU s nereaktivní solí typu „B“ je přibližně o dva řády vyšší než vodivost systému PU s reaktivní solí typu „E“ pro koncentrace 9 hm. %. Hodnoty měrné elektrické vodivosti obou systémů se pohybují v oblasti polovodičů.



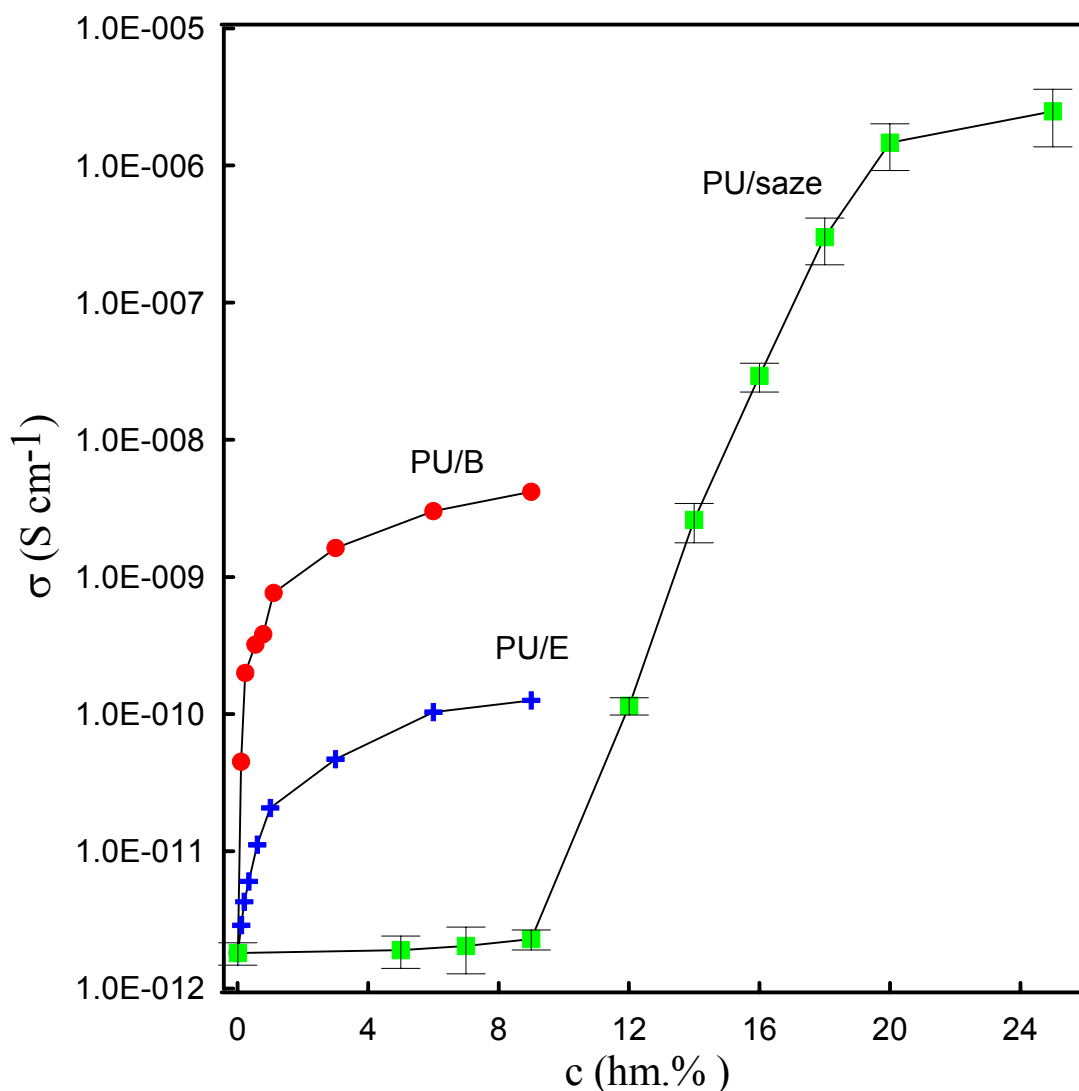
Graf č. 1: Závislost měrné elektrické vodivosti PU systému na koncentraci solí „B“ a „E“

V grafu č. 2 jsou porovnávány systémy obsahující amoniové soli s kompozitem PU/saze. Rozdíl mezi částicovým plnivem a kapalnými přísadami je zřetelný na první pohled. Zatímco systémy s kapalnými přísadami vykazují nárůst vodivosti již při minimální koncentraci, kompozit obsahující saze vykazuje perkolaci chování (typický esovitý tvar křivky).

V oblasti plnění **pod perkolacním prahem** (0 – 9 hm. %) vodivé cesty ještě nejsou vytvořeny a mezi jednotlivými částicemi se nachází nevodivá polymerní matrice a proud je přenášen jen tunelováním a přeskokovým mechanismem, vodivost je tedy jen velmi nízká (10^{-12} S.cm⁻¹).

V oblasti perkolace (12 – 16 hm. %) se začínají tvořit první vodivé cesty a již malé zvýšení koncentrace se projeví značným nárůstem vodivosti. Tuto oblast rovněž nazýváme oblastí zvýšených fluktuací a dokazují to rovněž odchylky od aritmetických průměrů vodivosti jednotlivých kompozitů (tabulka č. 3c).

Nad perkolačním prahem (18 – 25 hm. %) jsou zcela vytvořeny vodivé cesty a další zvyšování plnění má jen minimální dopad na vodivost kompozitu. Vodivost polymerního kompozitu se sazemi zde převyšuje svojí vodivostí oba systémy s amoniiovými solemi.



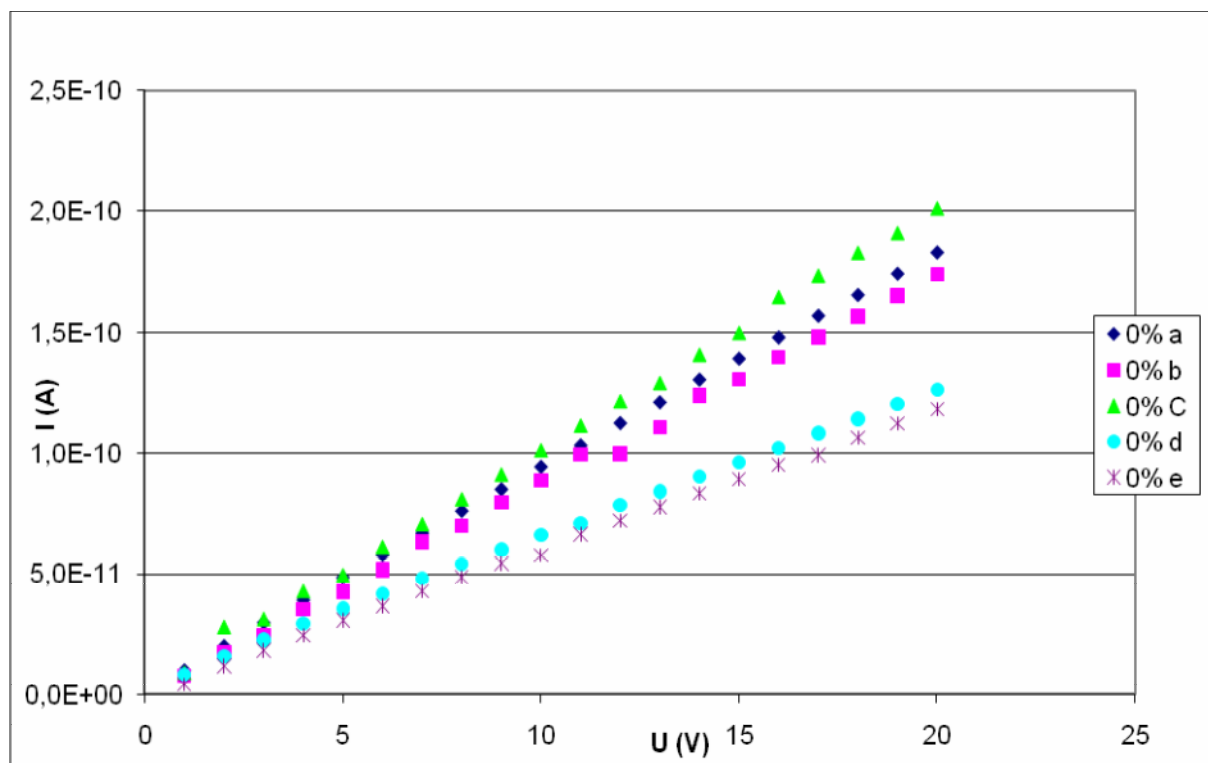
Graf č. 2: Porovnání měrné elektrické vodivosti solí s perkolační křivkou sazí

5.3.1 Voltampérové charakteristiky kompozitních materiálů

Voltampérové charakteristiky byly měřeny při laboratorní teplotě (přibližně 23 °C) na programovatelném elektrometru KEITHLEY 6517A, který zároveň sloužil jako zdroj stejnosměrného napětí.

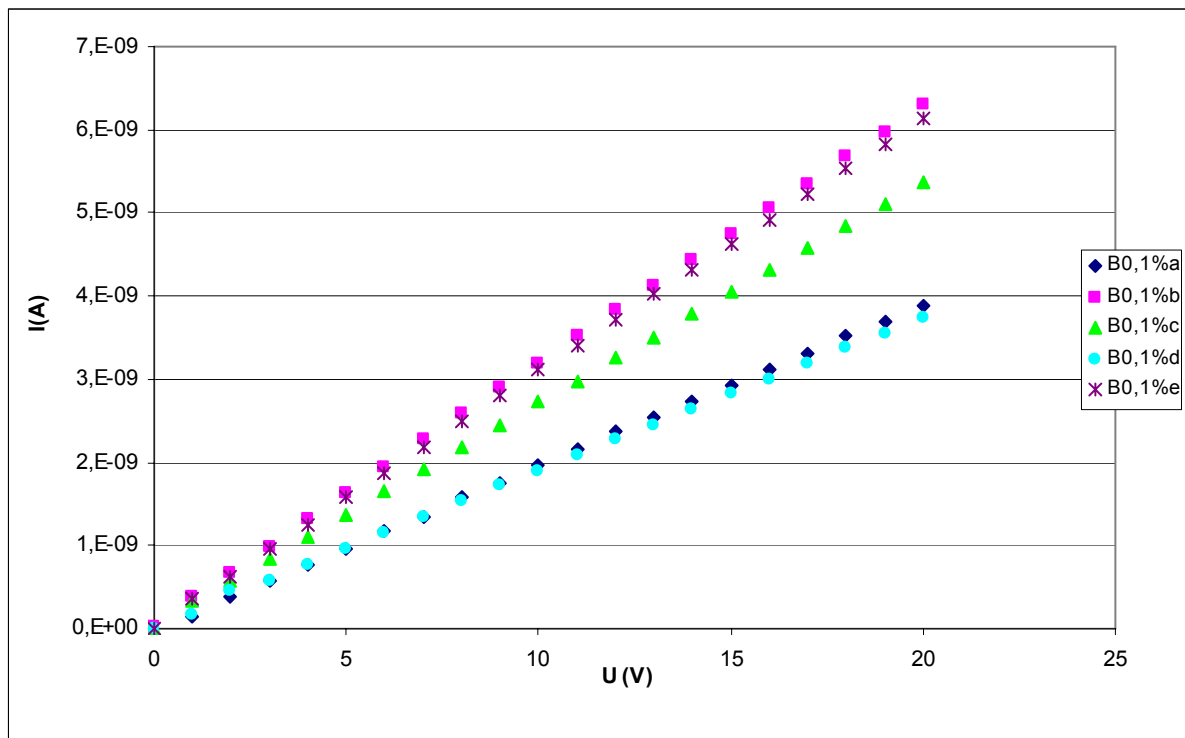
Byly naměřeny voltampérové charakteristiky pro čistý polyuretan a pro PU systémy s oběma amoniiovými solemi a to v koncentracích 0,1 – 9 hmotnostních % soli, kompozit PU/saze byl

připraven v koncentracích sazí 5 – 25 hm. %. Z každého polymerního systému bylo získáno pět vzorků (s označením a, b, c, d, e). Měření bylo prováděno v rozsahu napětí 1 – 20 V. V tomto intervalu měřený proud v závislosti na rostoucím napětí lineárně rosl. Čistým polyuretanem procházel v rozsahu aplikovaného napětí proud v intervalu 10^{-11} až 10^{-10} A (graf č. 3). Jeho vodivost je dána především nečistotami a nezreagovanými zbytky katalyzátorů. Mluvíme tedy o **iontové vodivosti**.

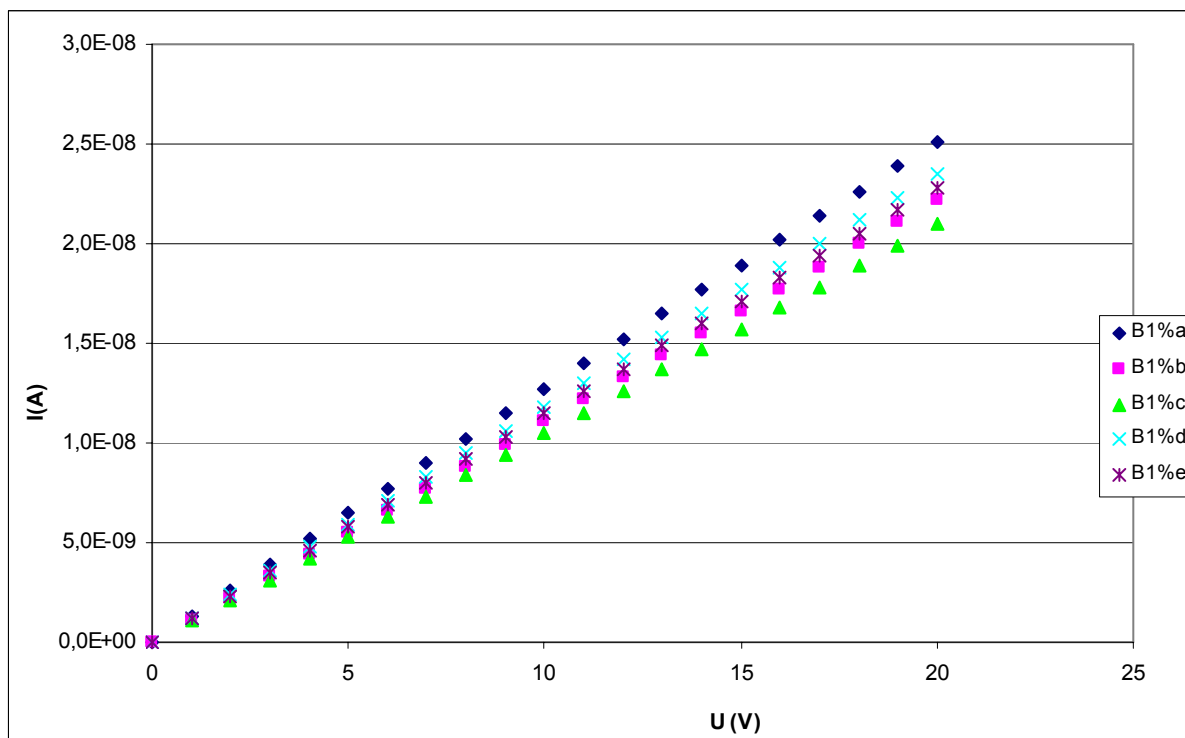


Graf č. 3: Voltampérová charakteristika čistého polyuretanu

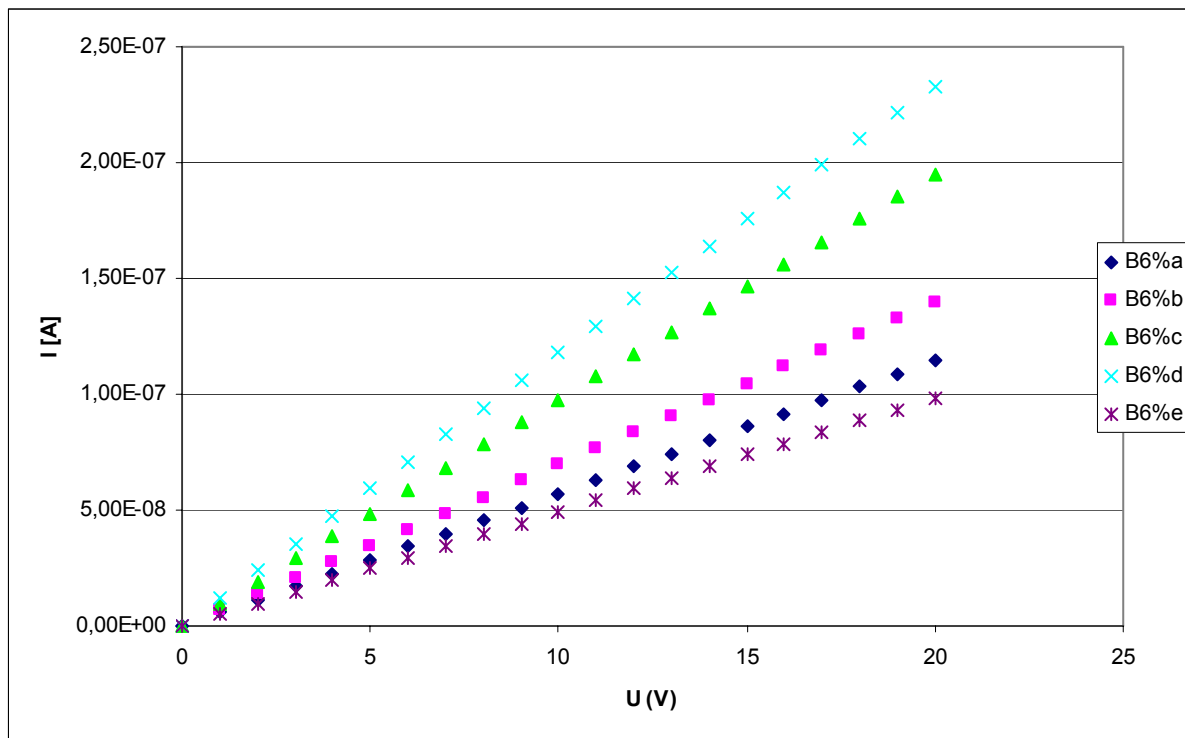
U systému obsahující **nereaktivní sůl „B“** (grafy č. 4, 5 a 6) se s rostoucí koncentrací a rostoucím napětím měřené hodnoty proudu pohybovaly od 10^{-9} do 10^{-7} A. Závislosti vykazují lineární průběhy proudu na napětí a přenos náboje je tedy ohmický.



Graf č. 4: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „B“ 0,1%

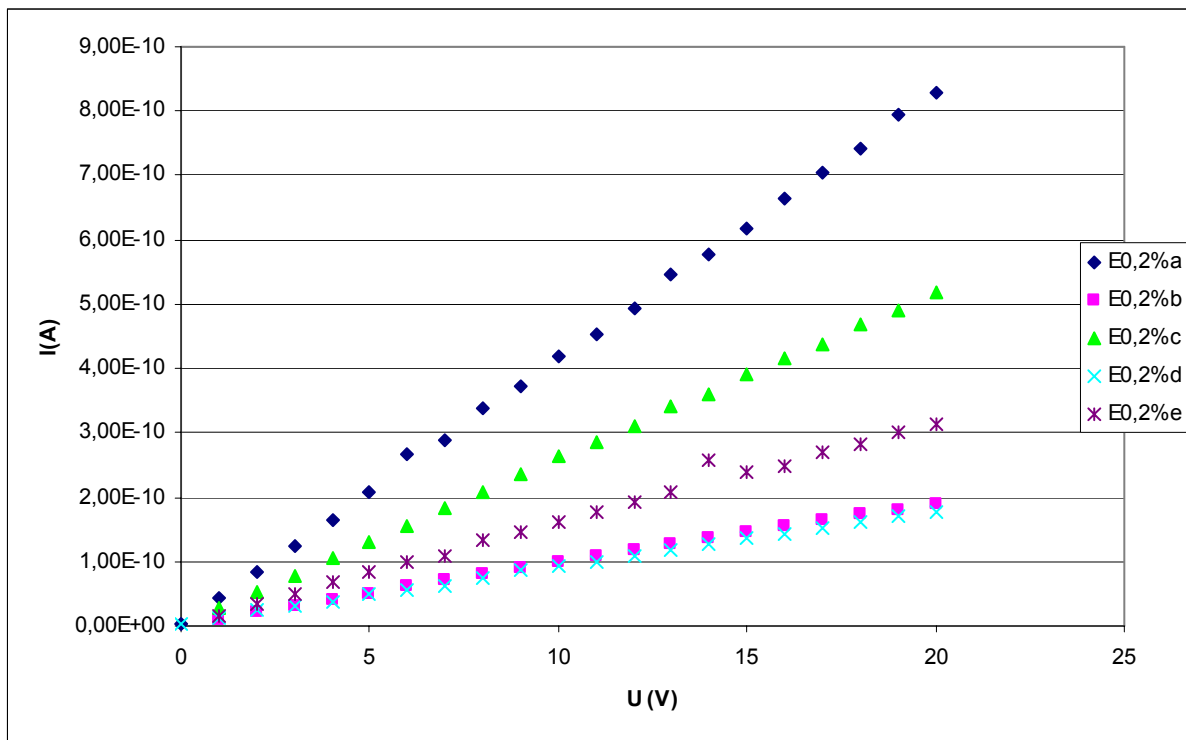


Graf č. 5: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „B“ 1%

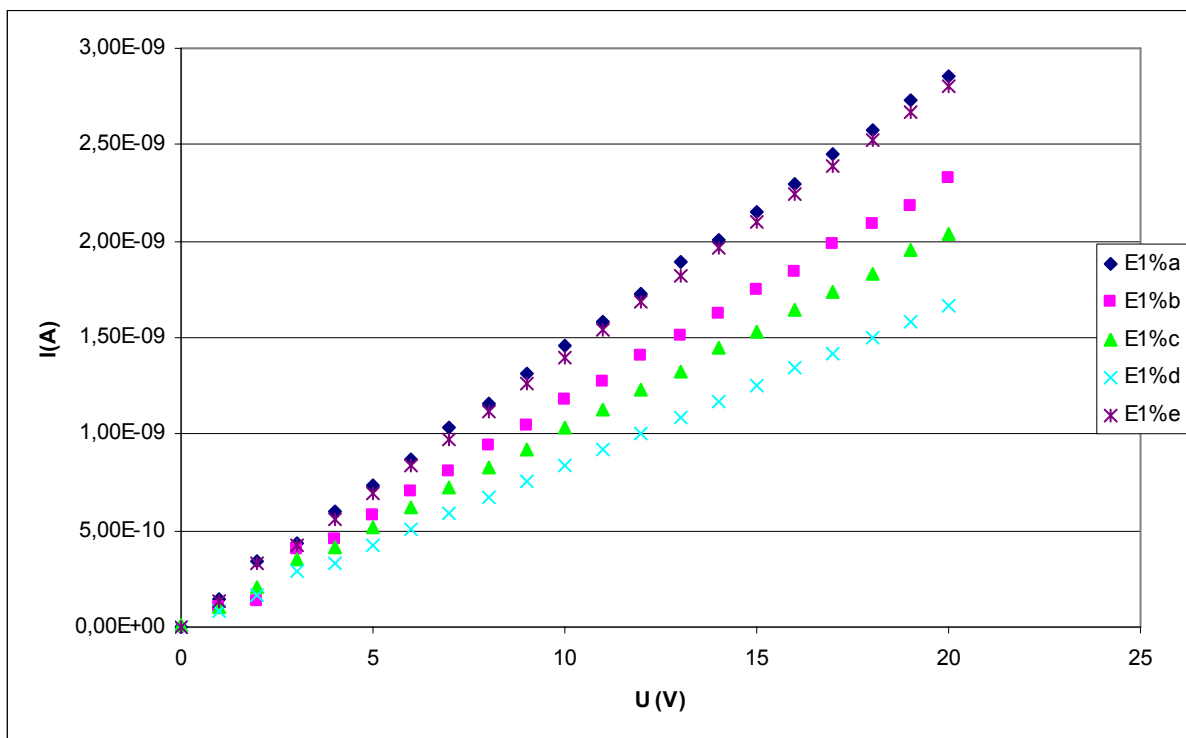


Graf č. 6: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „B“ 6%

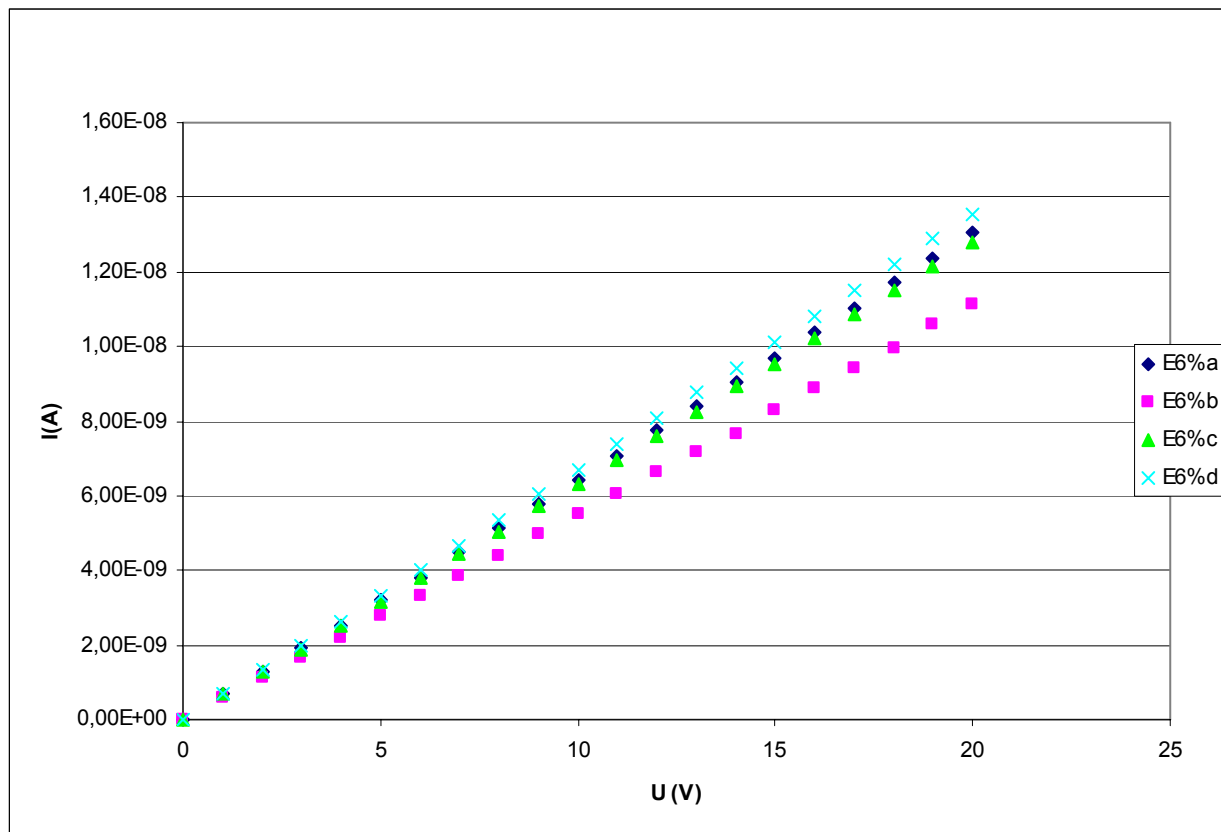
U systému obsahujícího **reaktivní sůl typu „E“** (grafy č. 7, 8 a 9) byl naměřen proud od 10^{-10} do 10^{-9} A. Nižší hodnoty protékajícího proudu při působícím stejnosměrném elektrickém napětí jsou způsobeny zabudováním kationtů soli do makromolekulárního řetězce polymerní matrice, což způsobuje sníženou pohyblivost nosičů náboje. Opět lze pozorovat lineární ohmické chování.



Graf č. 7: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „E“ 0,2%



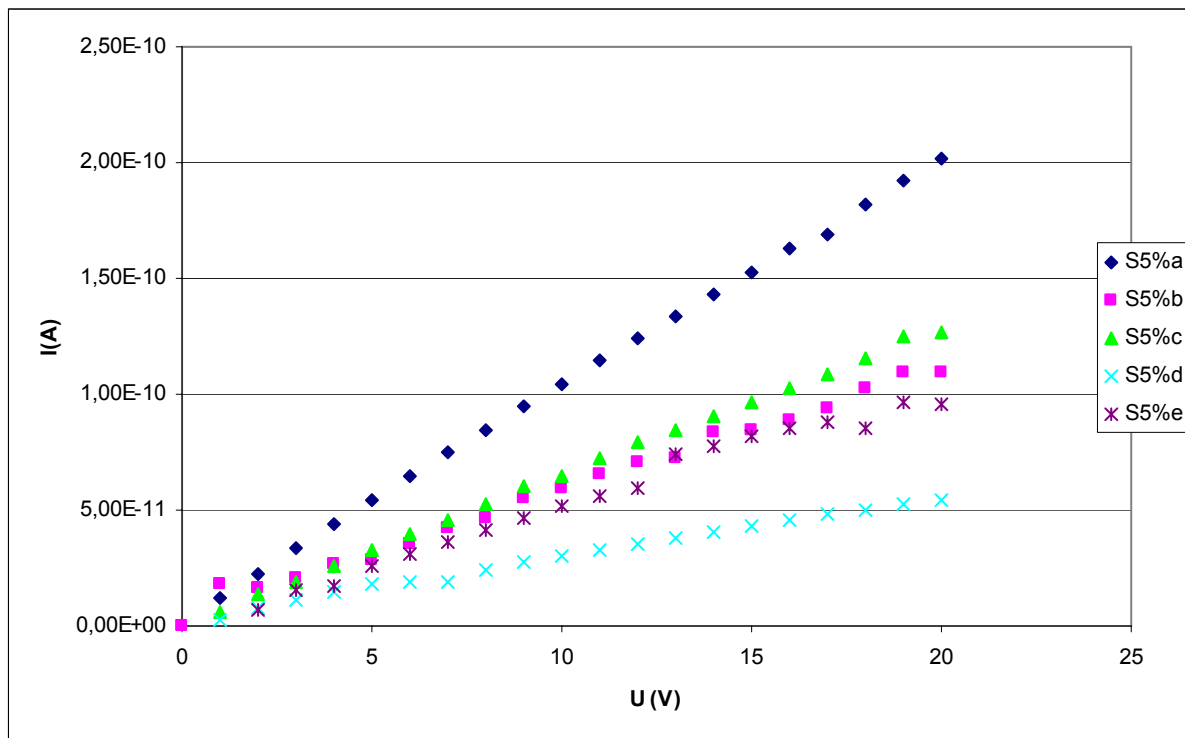
Graf č. 8: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „E“ 1%



Graf č. 9: Voltampérová charakteristika systému polyuretan/sůl typu „E“ 6%

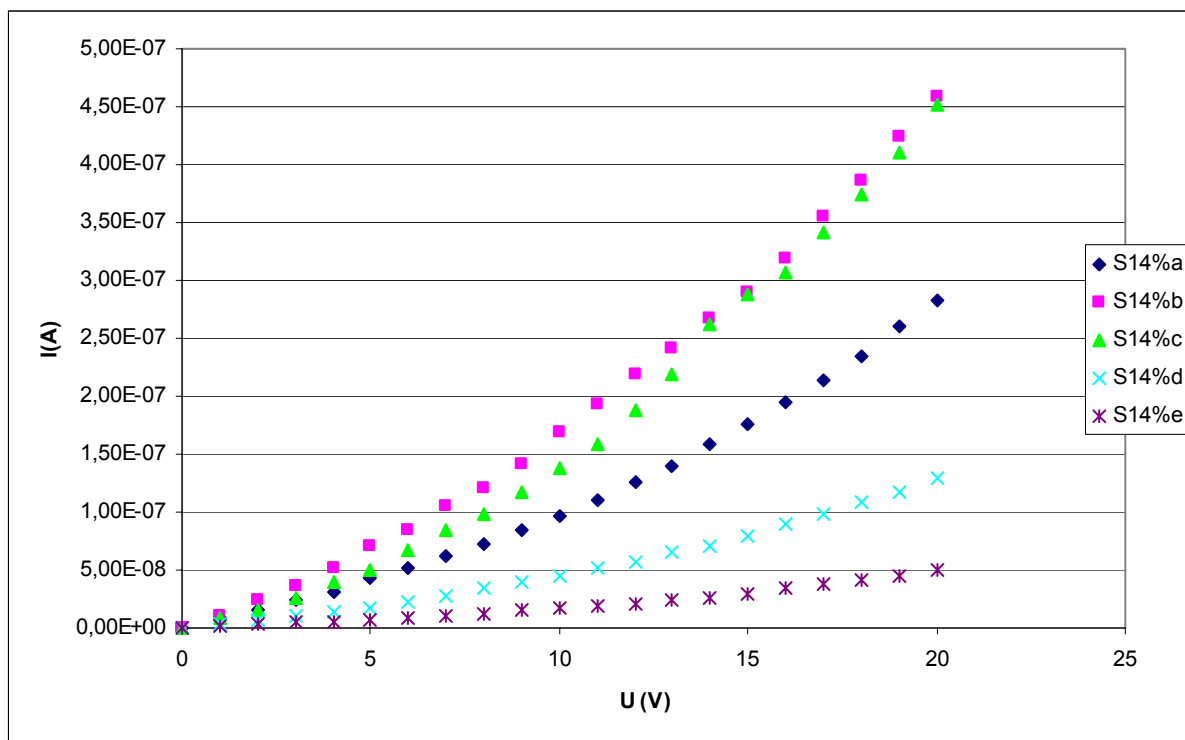
Voltampérové charakteristiky **kompozitu PU/saze** (grafy č. 10, 11 a 12) a podle chování se dají rozdělit do tří základních skupin.

V oblasti **nízkého plnění** matrice sazemi (5 – 9 hm. % sazí) nejsou částice v přímém kontaktu a nevytvořila se tedy ještě žádná vodivá cesta skrze matici, částice působí jako nečistoty a vodivost lze považovat za iontovou. Daný kompozitní materiál se chová jako polovodič a vedení elektrického proudu je realizováno přeskokovým mechanismem a vodivostí samotné matrice. Chování kompozitu s podprahovým plněním je znázorněno v *grafu č. 10*. Průběh závislosti je ohmicky lineární, vychází z chování polymerní matrice a hodnota protékajícího proudu je 10^{-12} S.cm⁻¹.



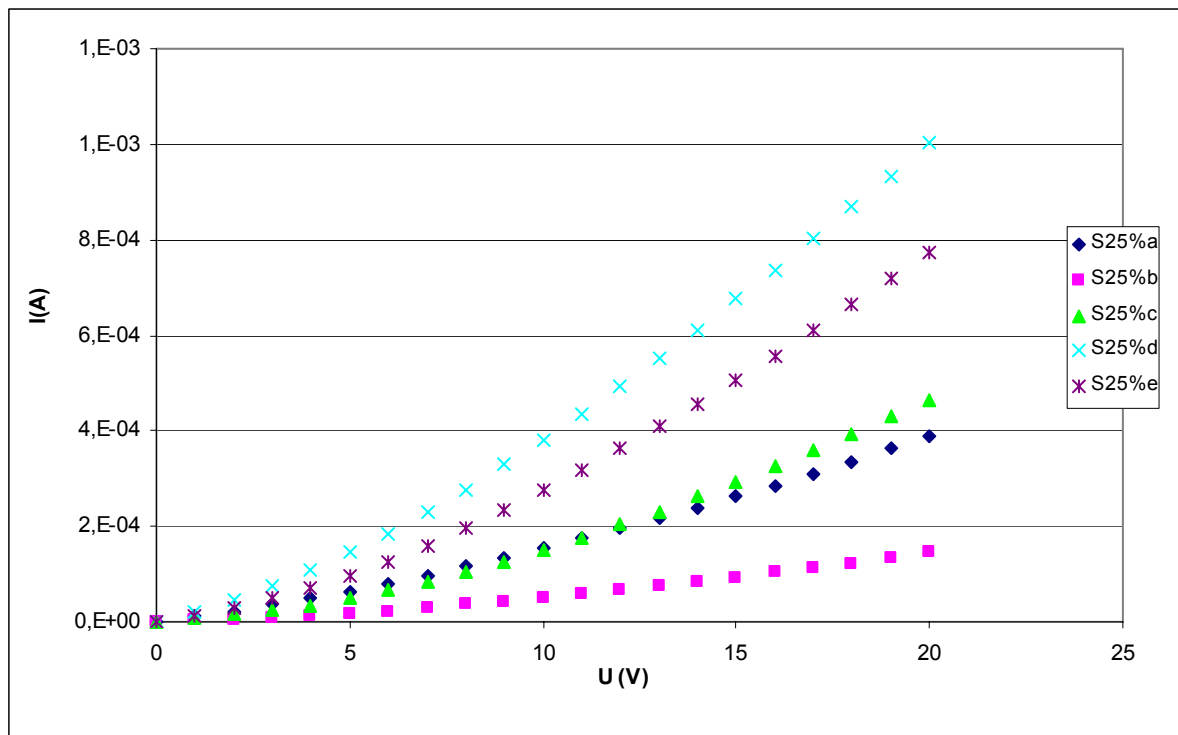
Graf č. 10: Voltampérová charakteristika kompozitu polyuretan/saze 5%

Mezi 12 až 16 hm. % se již vytvořili první elektrovedivé cesty sazí skrze matrici. Množství těchto cest v matrici však značně fluktuuje (graf č. 11). Důvodem je různá distribuce sazí u vzorků se stejnou koncentrací plniva. V některých případech se pak částice dotýkají v celém objemu vzorku a jiných nikoliv. Tuto oblast můžeme nazvat oblastí perkolace neboli, **perkolačním prahem**. Tato oblast je rovněž považována za oblast zvýšených fluktuací [33]. Průběh závislosti proudu na napětí má exponenciální charakter.



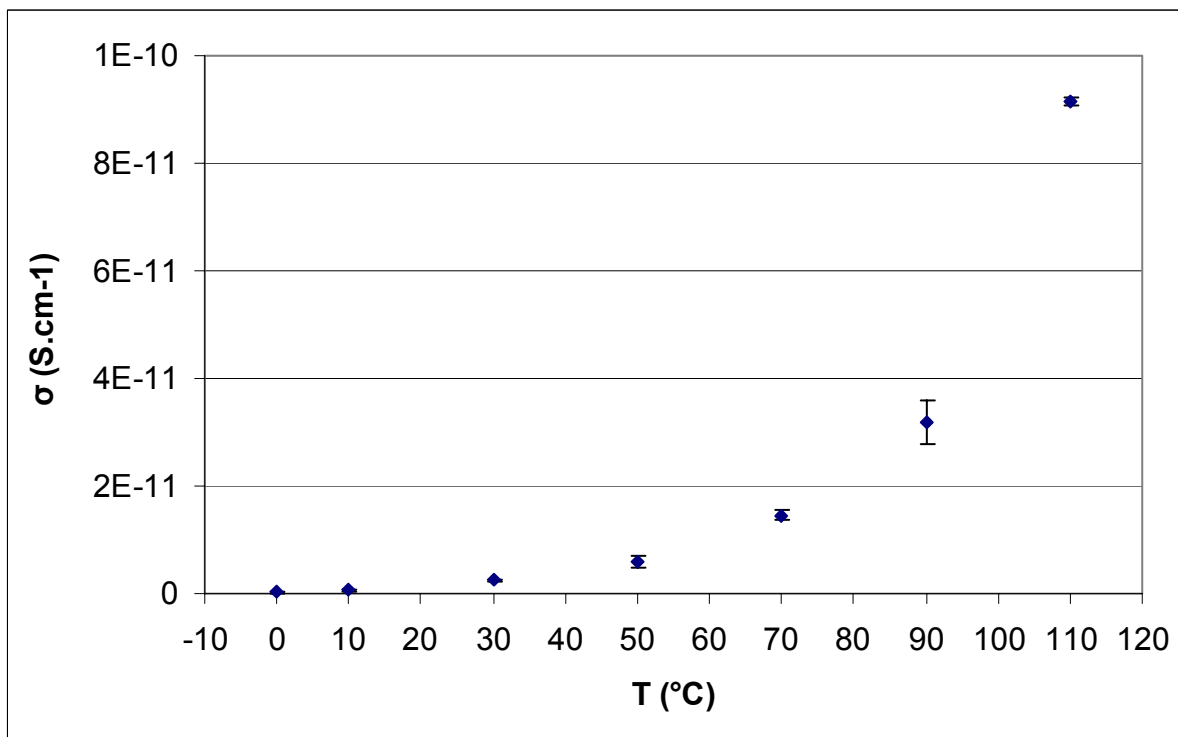
Graf č. 11: Voltampérová charakteristika kompozitu polyuretan/saze 14%

V oblasti **vysokého plnění** kompozitu sazemi 20 až 25 hm. % plniva se již vytvořily elektro-
vodivé cesty sazí skrze matici a daný materiál vede elektrický proud (graf č. 12). Přestože
se kompozitní materiál s koncentrací sazí (25 hm. %), nachází nad perkolační mezí, závislost
proudu na napětí nelze považovat za lineární.

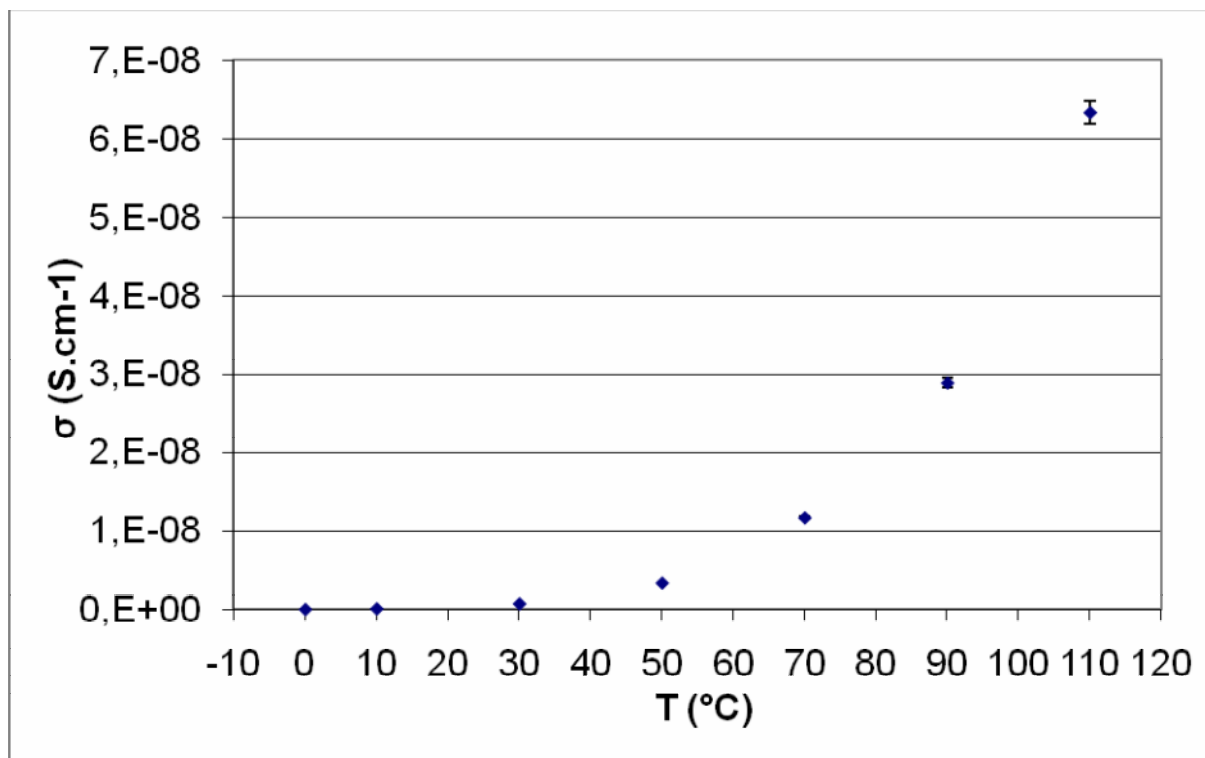


Graf č. 12: Voltampérová charakteristika kompozitu polyuretan/saze 25%

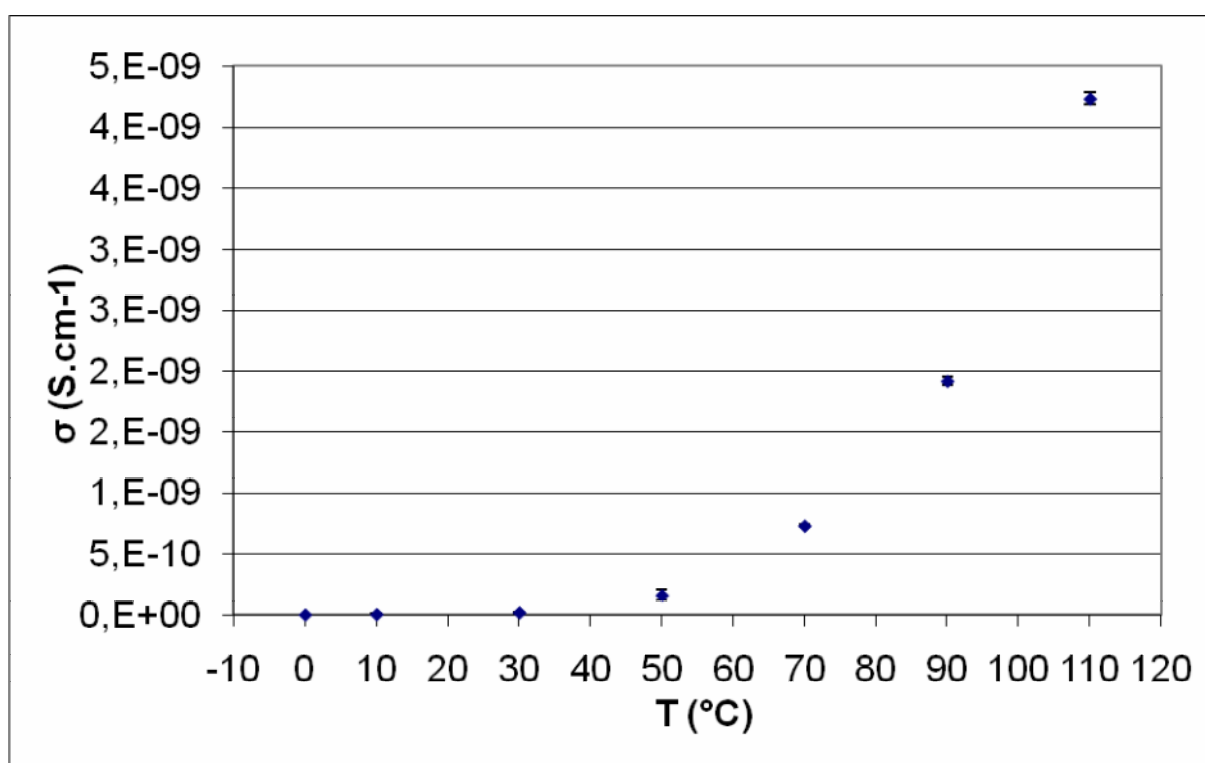
Voltampérové charakteristiky byly také měřeny v závislosti na teplotě. Z nich byla vypočtena měrná elektrická vodivost vzorků a sestaveny její závislosti na teplotě.



Graf č. 13: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro čistý polyuretan



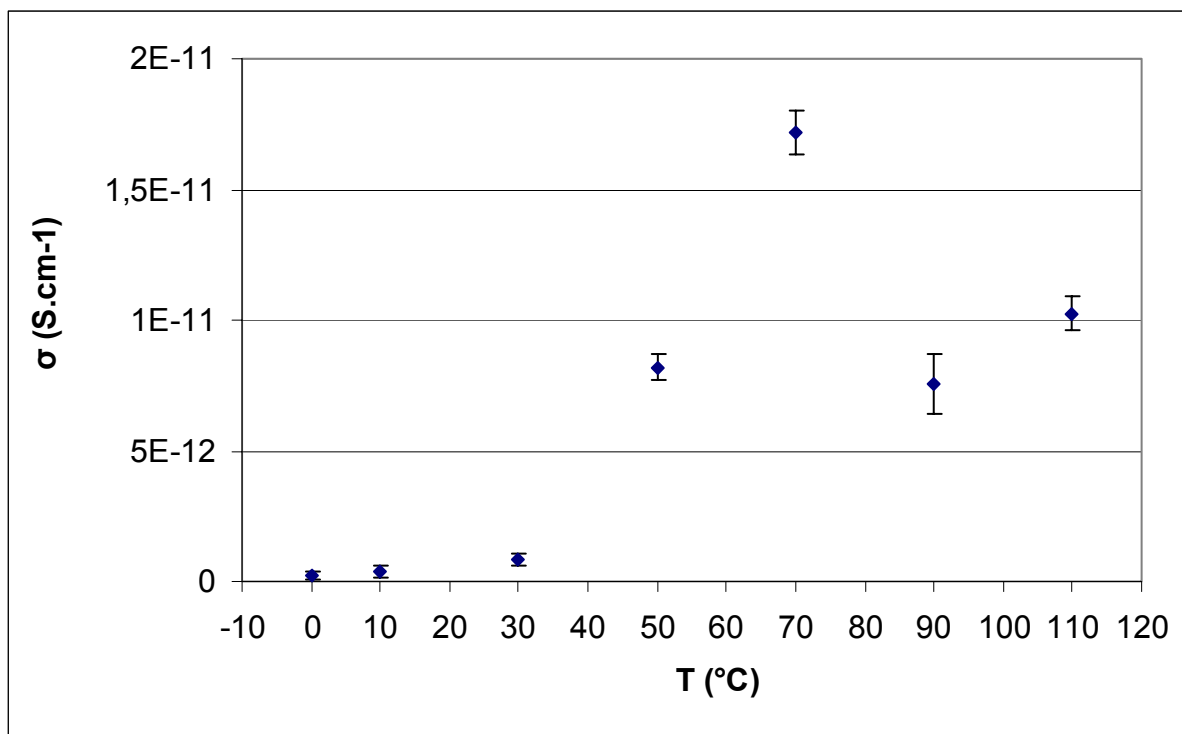
Graf č. 14: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro systém polyuretan/sůl typu „B“ 1%



Graf č. 15: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro systém polyuretan/sůl typu „E“ 1%

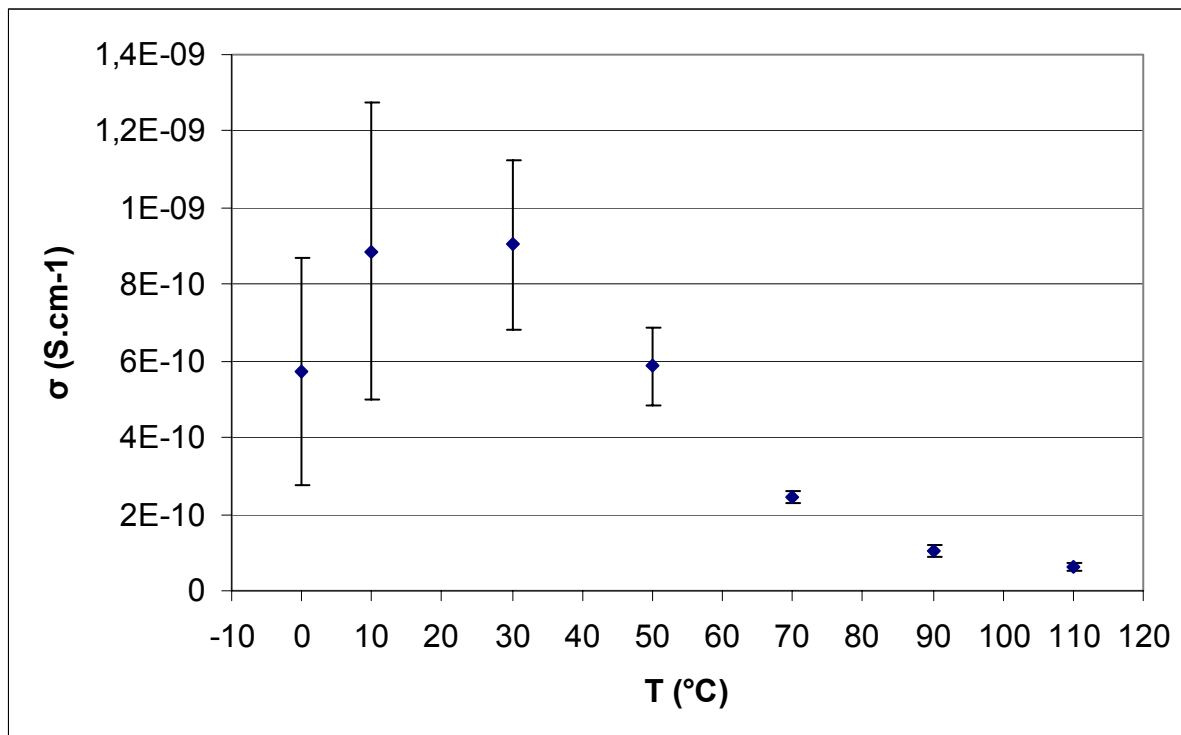
Průběh všech teplotních křivek systému **polyuretan/amoniová sůl** a **čistého polyuretanu** (grafy č. 13, 14, 15) měl exponenciální tvar. To ukazuje na polovodivé vlastnosti těchto systémů. Vodi-

vost v nich roste s teplotou. To je způsobeno mechanismem přenosu nábojů. K uvolnění nosiče náboje je totiž potřebná energie. Z toho vyplývá, že čím více energie do systému dodáme, v našem případě formou tepla, tím více nosičů náboje se aktivuje a tím bude vyšší vodivost.



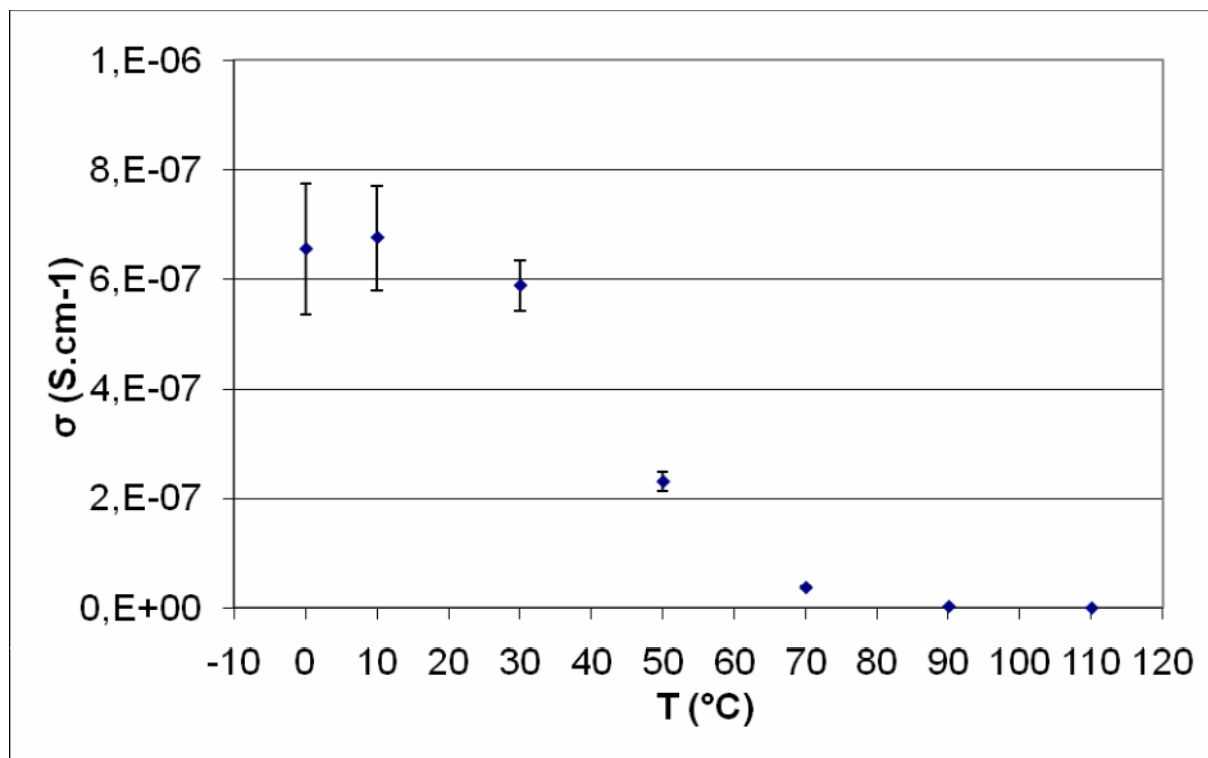
Graf č. 16: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro kompozit polyuretan/saze 10%

U sazí je tato situace odlišná. V **kompozitu PU/saze** je vodivost závislá na vzdálenosti dvou sousedních částic plniva. Při **malých koncentracích** je mezi částicemi plniva nevodivá polymerní matrice. Přenos náboje probíhá tedy pouze tunelováním a přeskokem [29]. Přeskokový mechanismus probíhá ve větší míře, dodáme-li do systému energii, a proto při nízké podprahové koncentraci plniva vodivost s teplotou roste. V *grafu č. 16* sice dojde k lokálnímu skokovému poklesu následovaného dalším vzrůstem, což je zřejmě způsobeno uvolněním pohybů segmentů v matrici a oddálením částic plniva. Přidáním plniva nejspíše také dojde k posunutí teploty T_{m1} (*obr. 22a*) směrem k vyšším teplotám.



Graf č. 17: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro kompozit polyuretan/saze 14%

V případě plnění v oblasti **perkolačního prahu** pozorujeme nejdříve nárůst, poté pokles vodivosti. Jsou zde totiž již z části vytvořeny vodivé cesty, jejichž vodivost výrazně převyšuje vodivost zprostředkovanou přeskokovým mechanismem. Nárůst vodivosti při nižších teplotách je způsoben uvolňováním nosičů náboje v sazích. S rostoucí teplotou se sice matrice objemově rozpíná, ale protože vodivých cest je zatím jen málo a nejsou v celém objemu matrice, efekt oddálení částic plniva se projeví až při vyšší teplotě a vyšším roztažení polymeru. Tento jev je dobře viditelný v *grafu č. 17*. Oddalování částic plniva je způsobeno odlišnou teplotní roztažností polymerní matrice a plniva.



Graf č. 18: Teplotní závislost měrné elektrické vodivosti pro kompozit polyuretan/saze 20%

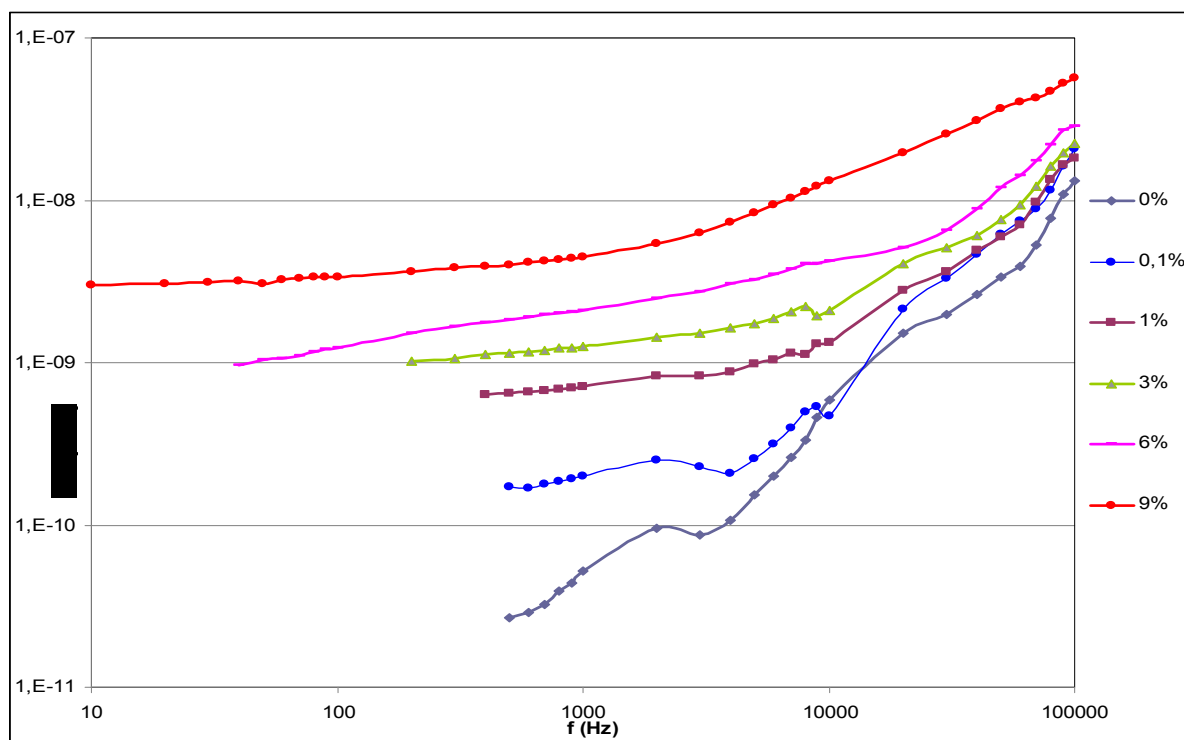
V oblasti plnění **nad percolačním** prahem jsou již v celém objemu matrice vytvořeny vodivé cesty. Ty jsou s rostoucí teplotou a s oddalováním částic plniva přerušovány a vodivost tak s teplotou téměř monotónně klesá (graf č. 18).

5.4 Dielektrická spektroskopie

Dielektrická spektra byla naměřena při laboratorní teplotě (přibližně 23 °C) na RLC můstku s označením HIOKI 3522-50 LCR HiTESTER ve frekvenčním rozsahu 10 Hz - 100 kHz.

5.4.1 Polyuretanový systém se solí „B“

Rostoucí koncentrace soli „B“ zvyšuje hodnotu střídavé vodivosti (graf č. 19). Od 1 hm. % koncentrace se začíná objevovat plató stejnosměrné vodivosti. Růst střídavé vodivosti s frekvencí je způsoben přítomností polarizačního proudu, který vzniká orientačním oscilačním pohybem dipólů. Celková hodnota střídavé vodivosti je tedy dána součtem stejnosměrné vodivosti a polarizační dipólové vodivosti.



Graf č. 19: Frekvenční závislost střídavé vodivosti pro systém se solí „B“

Kromě střídavé vodivosti byla měřena elektrická kapacita C a tangenta ztrátového úhlu $\text{tg}\delta$. Z výsledků dielektrických měření byla vypočítána reálná ε' a imaginární ε'' část komplexní permitivity:

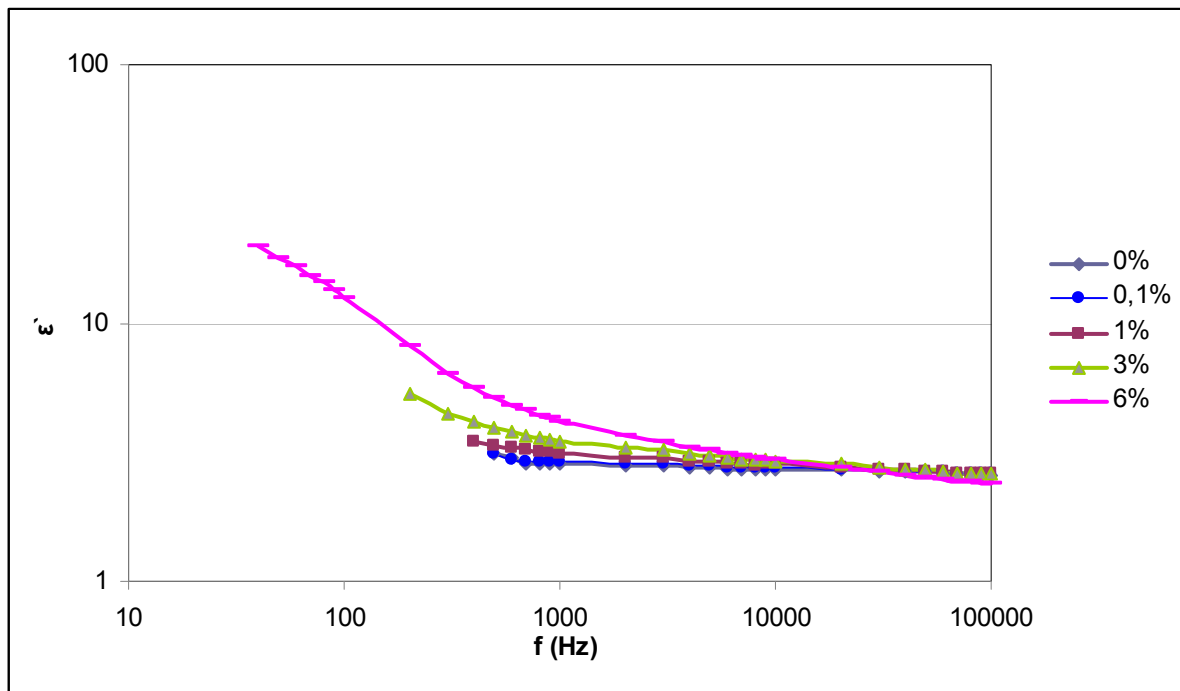
$$\varepsilon' = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad (52)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\text{tg}\delta}{\varepsilon'} \quad (53)$$

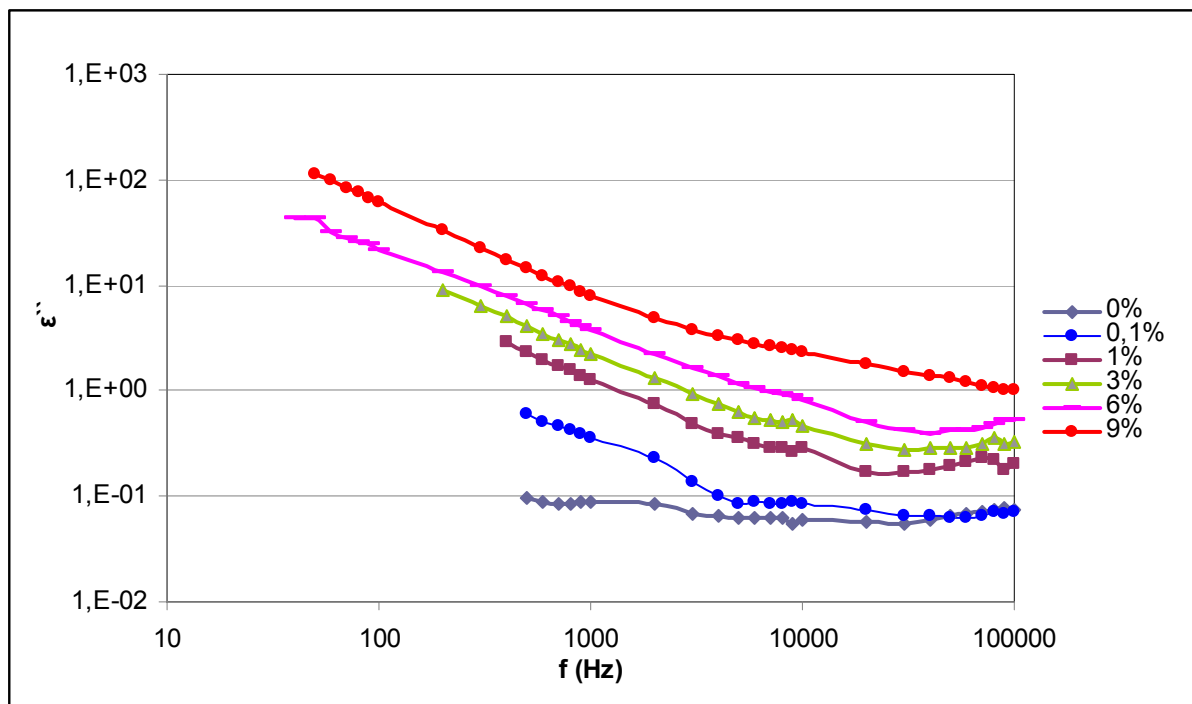
kde C je elektrická kapacita vzorku, d je tloušťka vzorku, S povrch elektrod, ε_0 permitivita vakua. Byly sestaveny frekvenční závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity.

V grafech č. 20 a 21 jsou vyneseny frekvenční závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity systému **PU/sůl typu „B“**. Obě složky komplexní permitivity rostou se zvyšující se koncentrací soli. To je způsobeno zvyšující se koncentrací přidaných iontů. Ionty nejsou v matici kovalentně vázány. Jejich pohyb je omezen pouze vlastním objemem matrice a přitažlivými silami dipólů skupin řetězce. Tyto bariéry jsou ale překonány působením vnějšího elektrického pole.

Dále je vidět, že permitivita s rostoucí frekvencí vnějšího pole klesá. Pokles je způsoben ztrátou schopnosti nosičů náboje sledovat změnu elektrického pole při vysokých frekvencích, což se označuje jako **disperze permitivity**.



Graf č. 20: Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity systému PU/sůl „B“



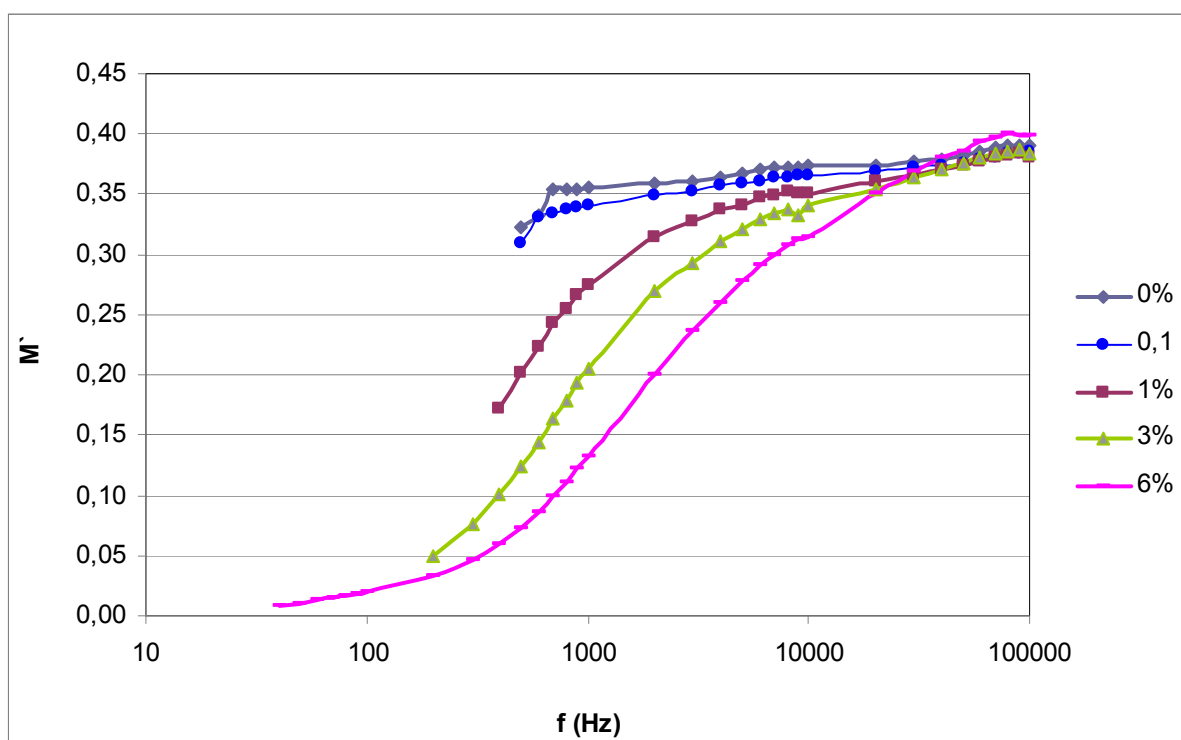
Graf č. 21: Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity systému PU/sůl „B“

Relaxační mechanismy nejsou v těchto závislostech příliš patrné, neboť jsou překryty vysokou stejnosměrnou vodivostí, která se promítá do imaginární složky permitivity podle vztahu:

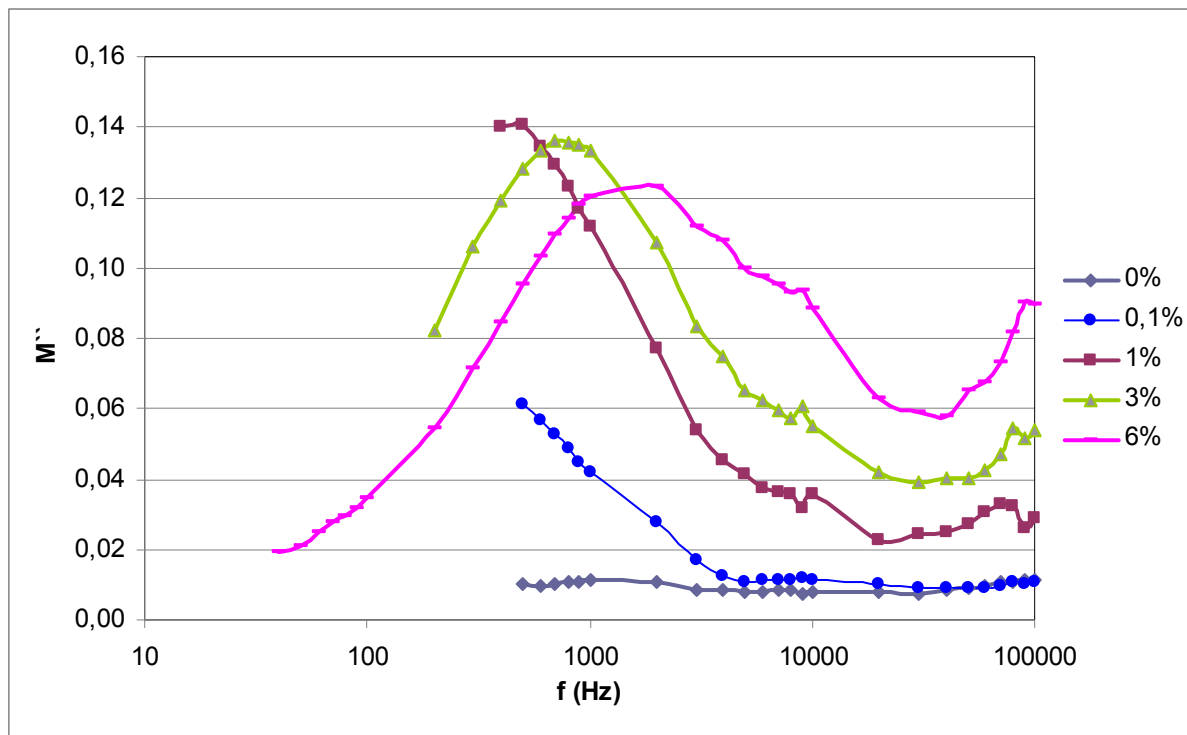
$$\sigma_{AC} = 2\pi f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \tag{54}$$

Proto se komplexní permitivita ε^* v takových případech s výhodou převádí na elektrický modul M^* , ve kterém je vliv stejnosměrné vodivosti částečně potlačen. Komplexní permitivita (ε^*) byla převedena pomocí vztahu (33) na elektrický modul, z kterého jsou lépe zřejmé přítomné relaxační procesy.

V grafu č. 22 a, b je uvedena frekvenční závislost elektrického modulu pro systém se **solí typu „B“**. Imaginární část (22 b) obsahuje od koncentrace 1 % poměrně zřetelný absorpční pík, který koresponduje s existencí oblasti stejnosměrného plató v grafu č. 19. Pík se s rostoucí koncentrací soli v systému posouvá k vyšším frekvencím. Vzhledem k přítomnosti volných iontů soli v systému a podle polohy píku v oblasti frekvencí 1000 Hz se pravděpodobně jedná o mechanismus iontové relaxace.

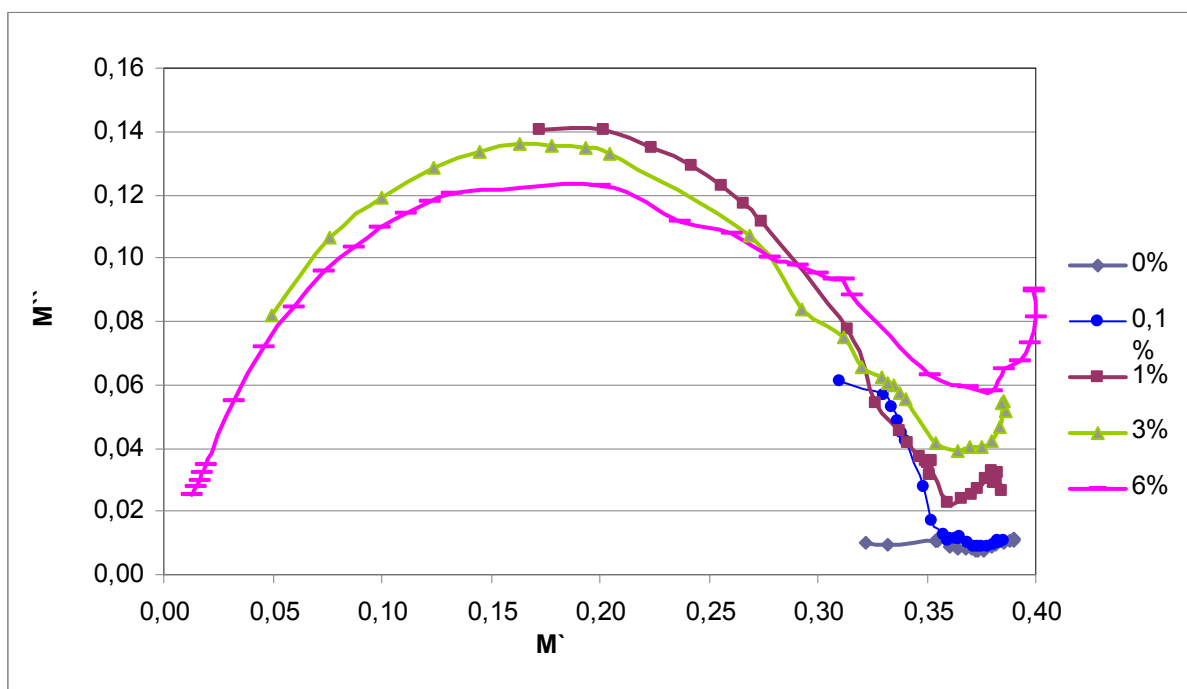


Graf č. 22a: Reálná složka elektrického modulu



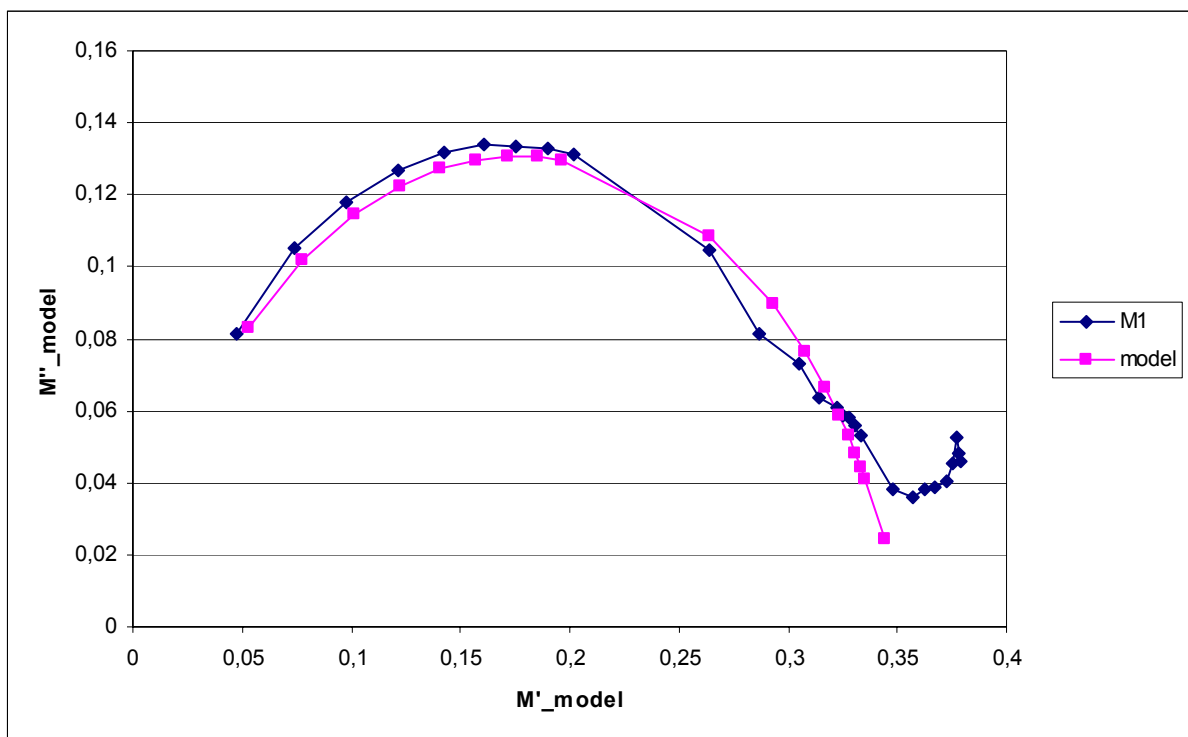
Graf č. 22b: Imaginární složka elektrického modulu

Jasnou známku této relaxace, kterou lze sledovat v *grafu č. 22 a, b* nalezneme také v Cole-Cole diagramu uvedeném v *grafu č. 23*.



Graf č. 23: Závislost imaginární na reálné části elektrického modulu (Cole-Cole diagram) pro systém se solí typu „B“

Toto zobrazení nezohledňuje různé relaxační časy, které se jinak projeví posunem píku ve frekvenční závislosti. Nicméně z tvaru a polohy křivky v *grafu č. 23* lze usoudit distribuci relaxačních časů. Pro relaxační proces charakterizovaný jedním relaxačním časem, by se **Debyův model** (34) zobrazil jako půlkružnice. Systém popsaný spektrem relaxačních časů by vykazoval zploštění křivky a její posun pod osu x. Z průběhu křivek v *grafu č. 23* tudíž vyplývá, že systém soli typu „B“ v polyuretanu nemá pouze jeden relaxační čas, ale odchylky od **Debyova modelu** nejsou příliš velké. To je patrné také z výsledků aproximace měření (*graf č. 24*) **Cole-Davidsonovým modelem** (36), kde hodnota parametru β rovna 0.81 se příliš neliší od Debyova modelu, na který **Cole-Davidsonův model** přechází při hodnotě β rovno 1.



Graf č. 24: Aproximace měření Cole-Davidsonovým modelem, pro systém PU/sůl „B“ 3%

Z měření frekvenčních závislostí komplexní permitivity v teplotním rozsahu od 0 do 110 °C byly určeny hodnoty aktivační energie relaxačního procesu. Závislost relaxačního času na teplotě (*graf č. 25*) je popsána rovnicí:

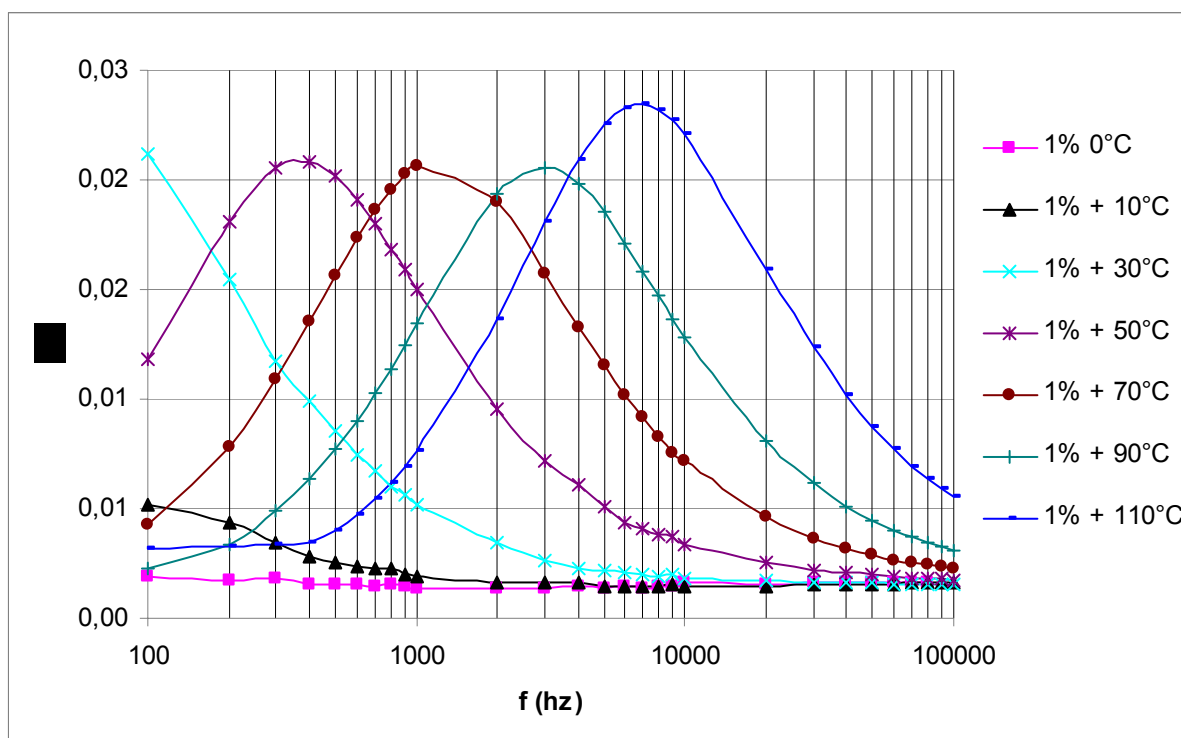
$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (55)$$

kde ω je relaxační kruhová frekvence, ΔE aktivační energie a k_B Boltzmanova konstanta.

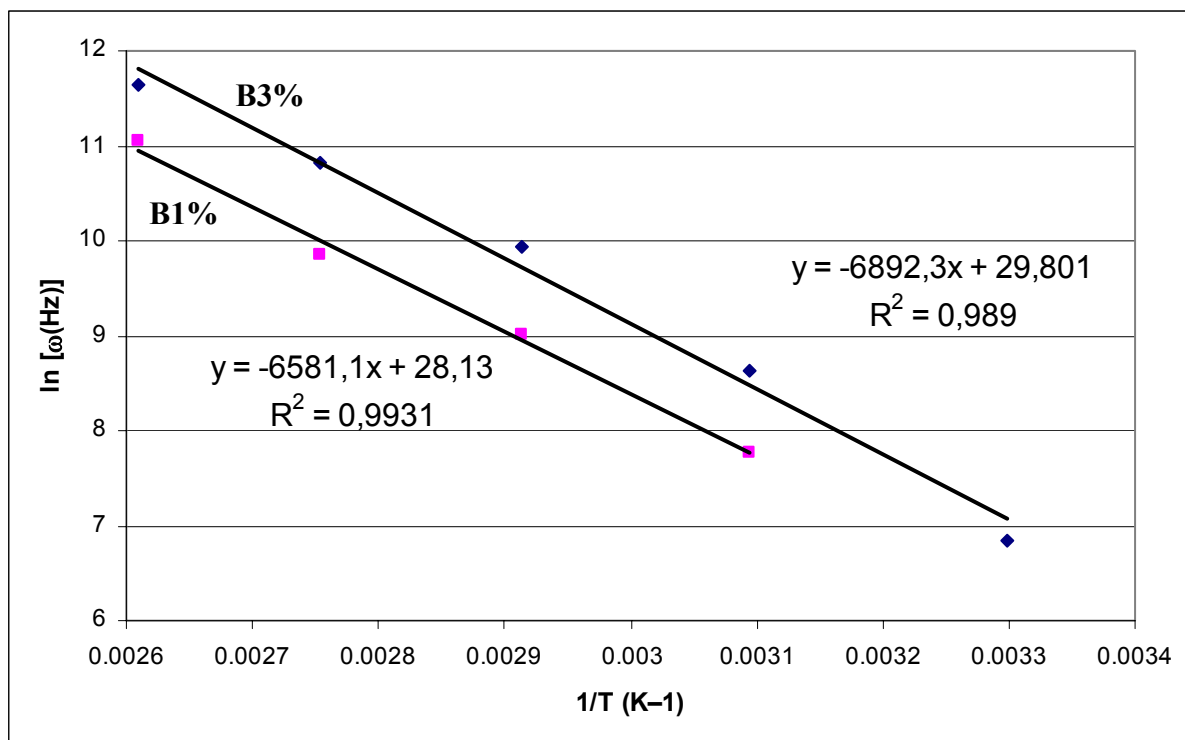
Po linearizaci (55) dostaneme:

$$\ln \omega = \ln \omega_0 - \frac{\Delta E}{k_b T} \quad (56)$$

Následným vynesemím logaritmu relaxační frekvence $\ln \omega$ proti reciproké hodnotě absolutní teploty a regresní analýzou byly stanoveny hodnoty aktivační energie relaxačního procesu pro koncentrace 1 a 3 hm. % soli typu „B“. V obou případech ($\Delta E_{1\%} = 54,7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta E_{3\%} = 57,3 \text{ kJ/mol}$) se aktivační energie příliš nelišila, což lze vidět na grafu č. 26.

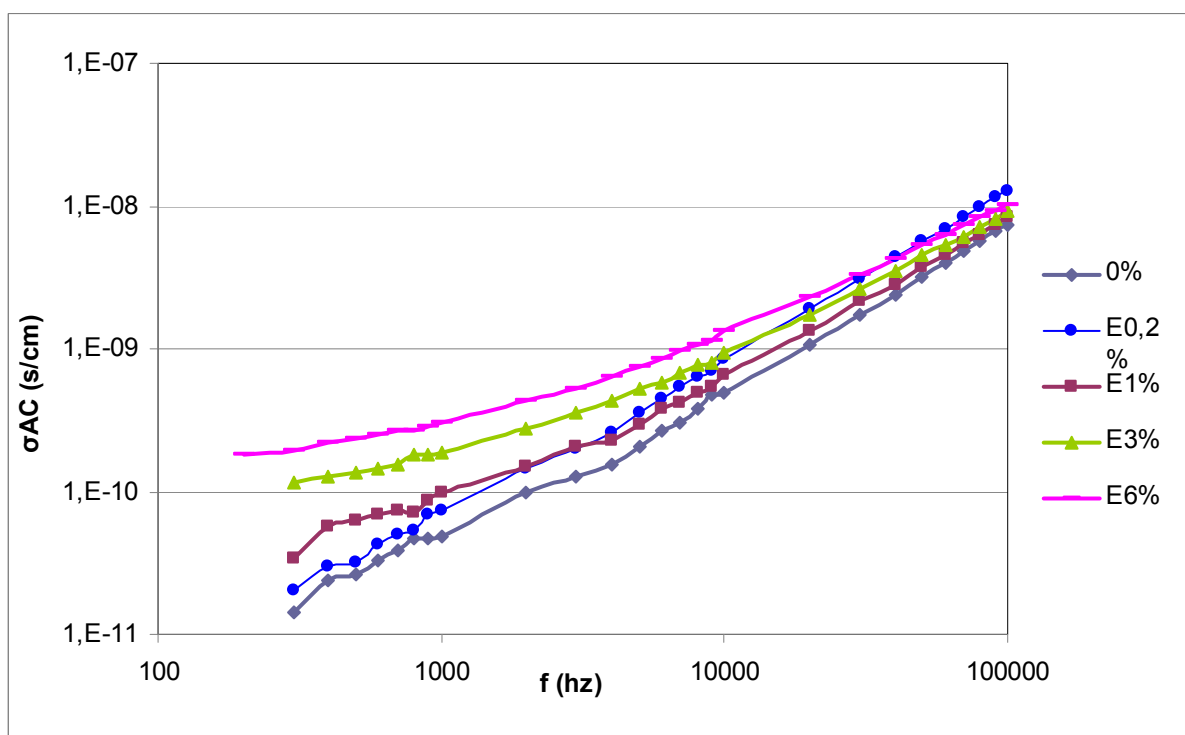


Graf č. 25: Disperzní křivky M'' pro 1 % soli typu „B“ v polyuretanu



Graf č. 26: Relaxační frekvence v závislosti na teplotě pro systém soli typu „B“ v polyuretanu

5.4.2 Polyuretanový systém se solí „E“



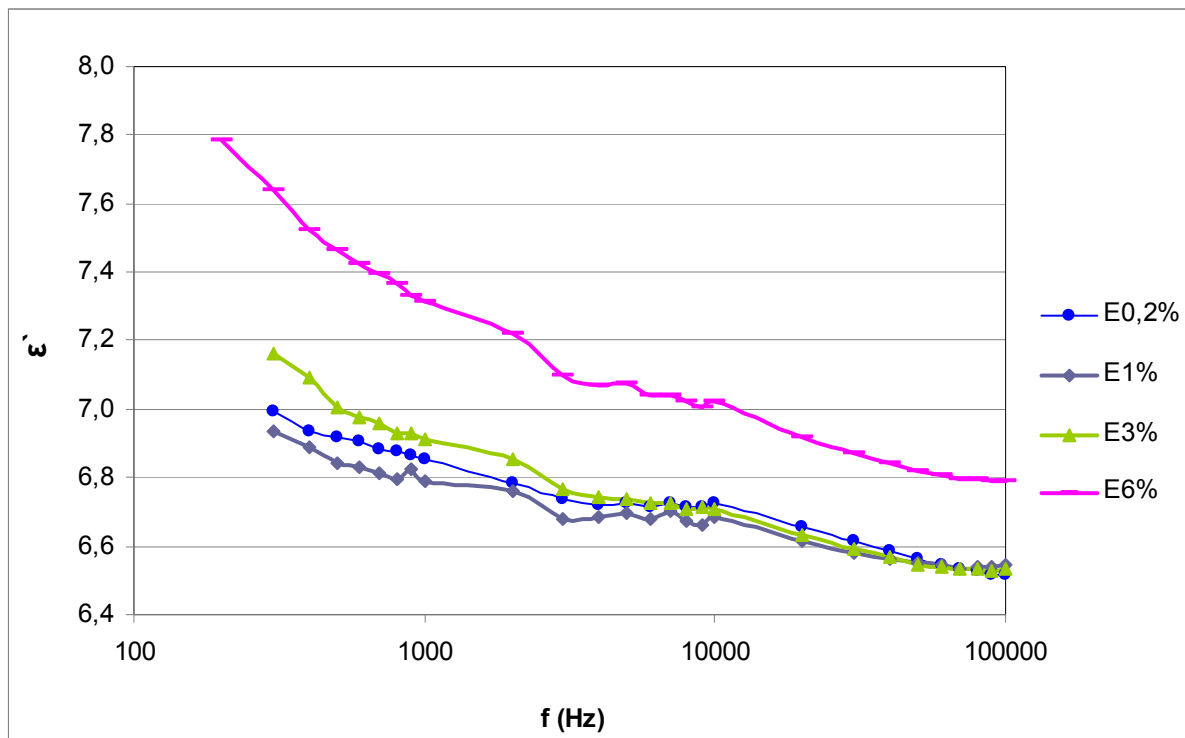
Graf č. 27: Frekvenční závislost střídavé vodivosti pro systém se solí „E“

Dielektrická měření solí „E“ v PU byla vyhodnocena obdobně jako u předchozího typu soli „B“. Rostoucí koncentrace soli „E“, stejně jako v předchozím případě zvyšuje hodnotu střídavé vodivosti, nicméně při stejných koncentracích je hodnota vodivosti nižší (graf č. 27). Stejnosemerná vodivost se u tohoto vzorku téměř neprojevuje. Lehký náznak stejnosměrného plató se dá najít jen u koncentrace 3 hm. % a 6 hm. %. Růst střídavé vodivosti s frekvencí je způsoben přítomností polarizačního proudu, který vzniká orientačním oscilačním pohybem dipólů. Celková hodnota střídavé vodivosti je tedy dána především polarizační dipólovou vodivostí.

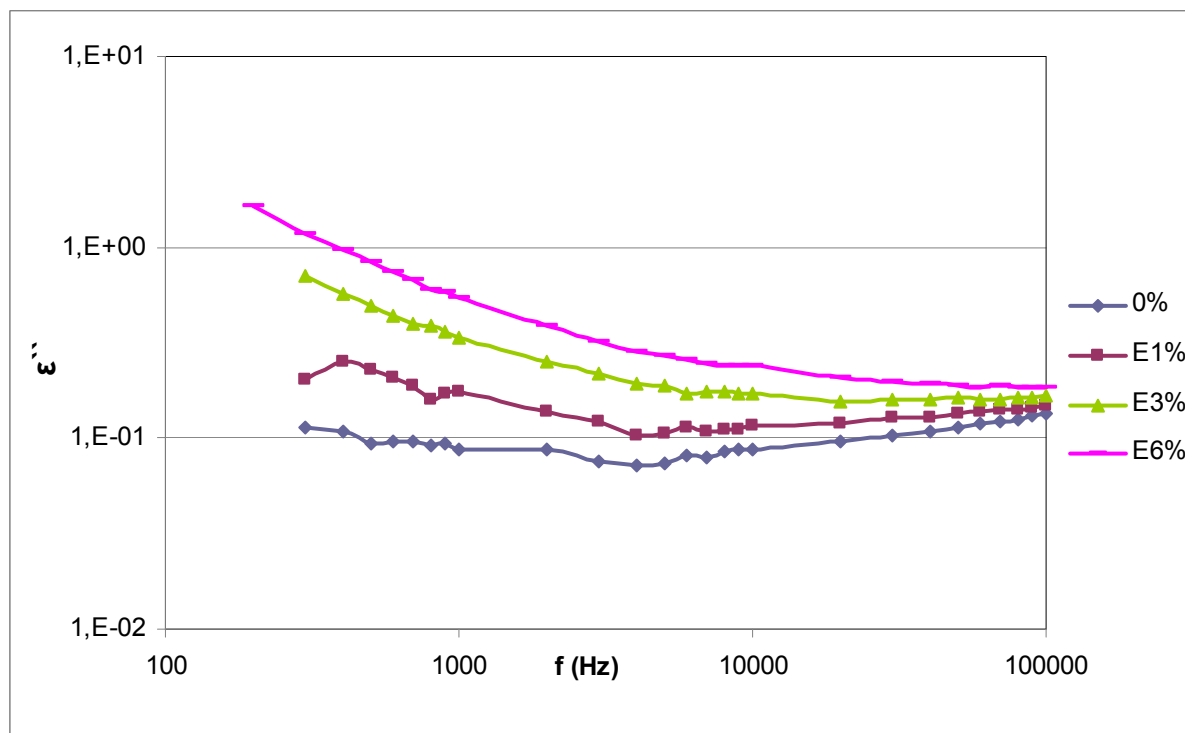
V grafech č. 28 a 29 jsou vyneseny frekvenční závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity systému PU/sůl typu „E“. Obě složky komplexní permitivity se chovají stejně jako je tomu v grafech č. 20 a 21 u soli typu „B“

Nižší vodivost a dielektrické vlastnosti systémů se solí „E“ jsou způsobeny zabudováním soli do řetězce polyuretanu. Kationt soli je zabudován v řetězci makromolekuly, na rozdíl od soli „B“ kde je jak kationt, tak aniont volně rozprostřen v mezimolekulárních prostorech polymerní matrice. Nedá se počítat s tím, že by se kationt soli „B“ nějak výrazně podílel na vodivosti z důvodu jeho relativně dlouhých substituentů. I přesto je pohyblivost iontů soli „B“ výrazně vyšší než u soli typu „E“, proto jsou permitivity systémů se solí „E“ výrazně nižší.

Relaxační mechanismy by pravděpodobně byly ve frekvenčních závislostech permitivit systému se solí „E“ dobře patrné z důvodu nepřítomnosti stejnosměrné vodivosti, ale není tomu tak, neboť relaxace zřejmě probíhá ve frekvenčním spektru mimo rozsah frekvencí měřícího přístroje. Křivky naznačují, že relaxace probíhá směrem k nižším frekvencím (graf č. 28, 29).

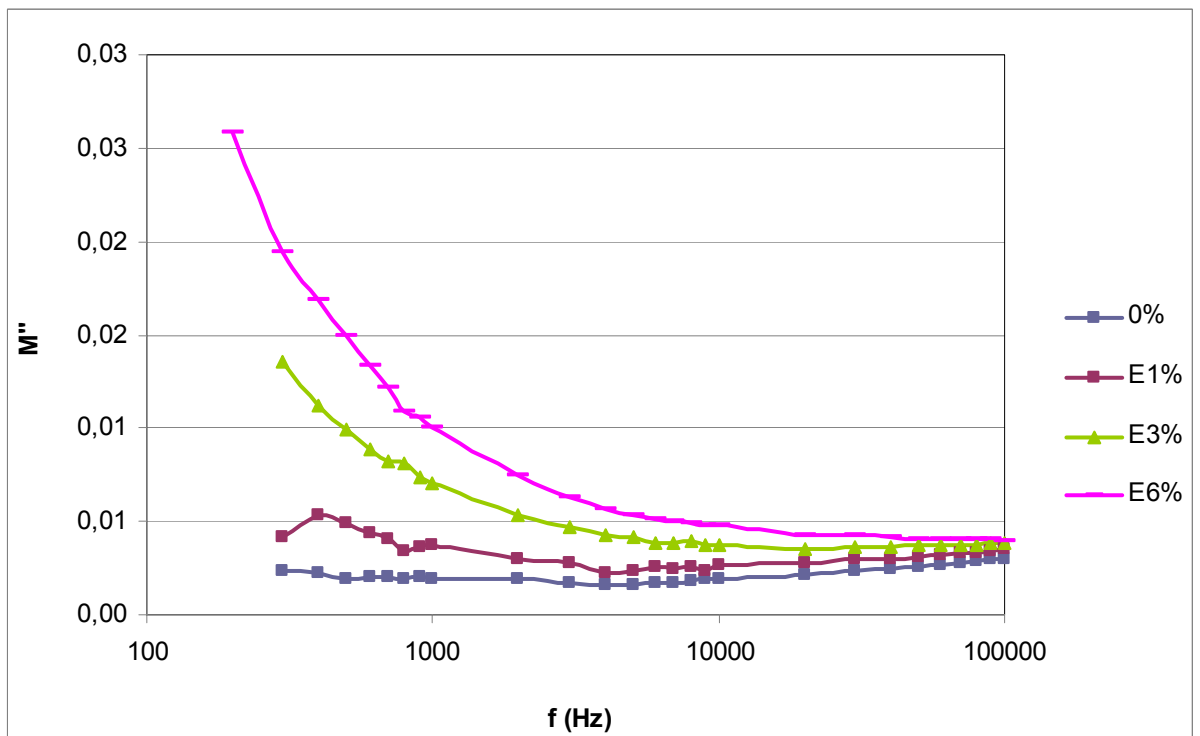
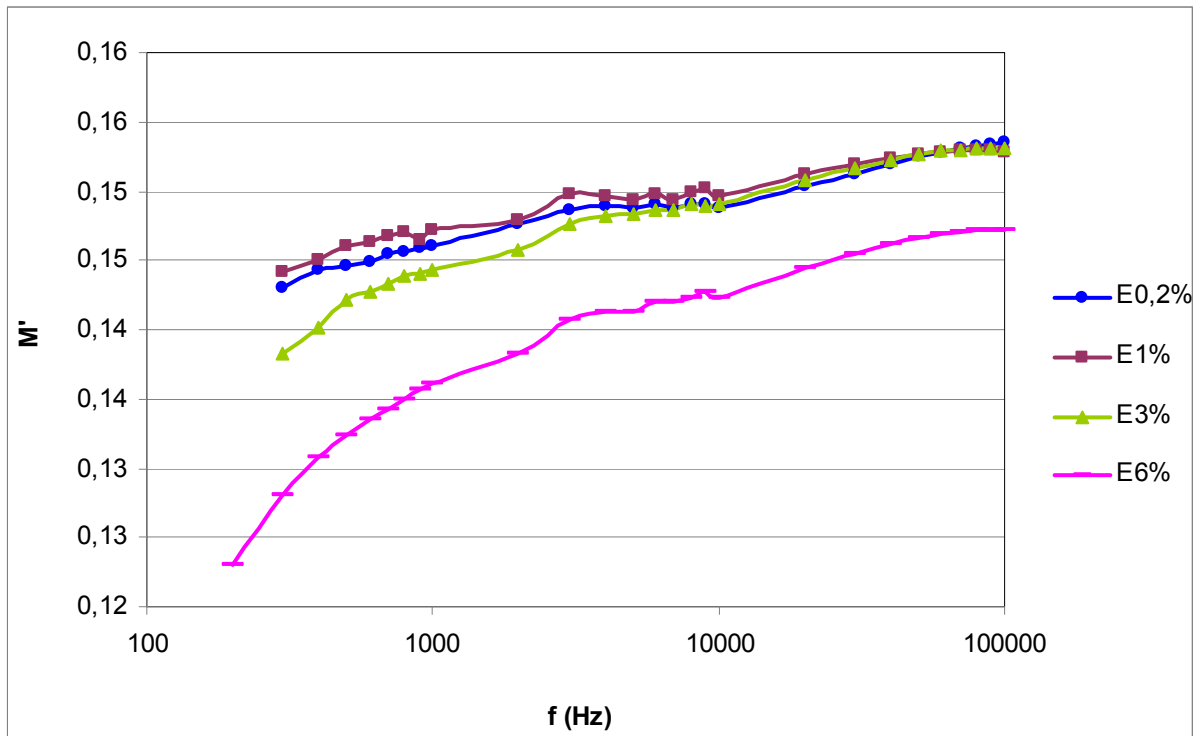


Graf č. 28: Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity systému PU/sůl „E“



Graf č. 29: Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity systému PU/sůl „E“

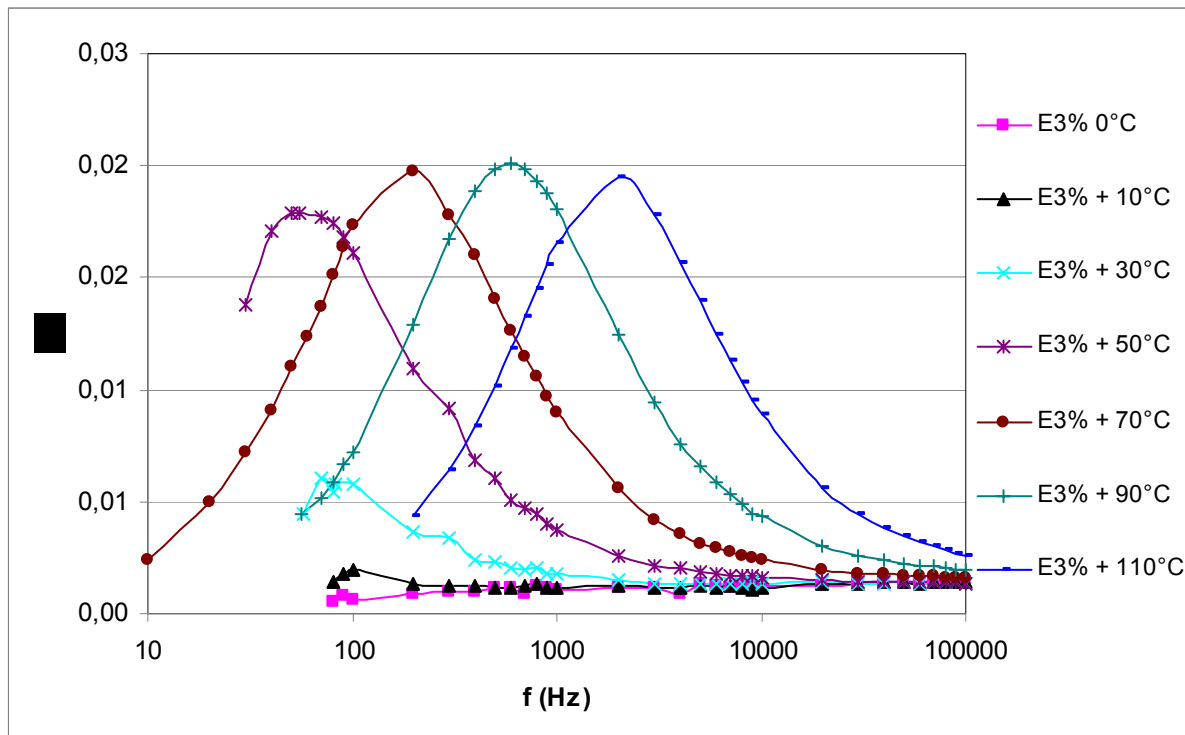
Komplexní permitivita ϵ^* byla převedena na elektrický modul M^* , i když ani zde se nedá předpokládat identifikace relaxačního mechanismu.



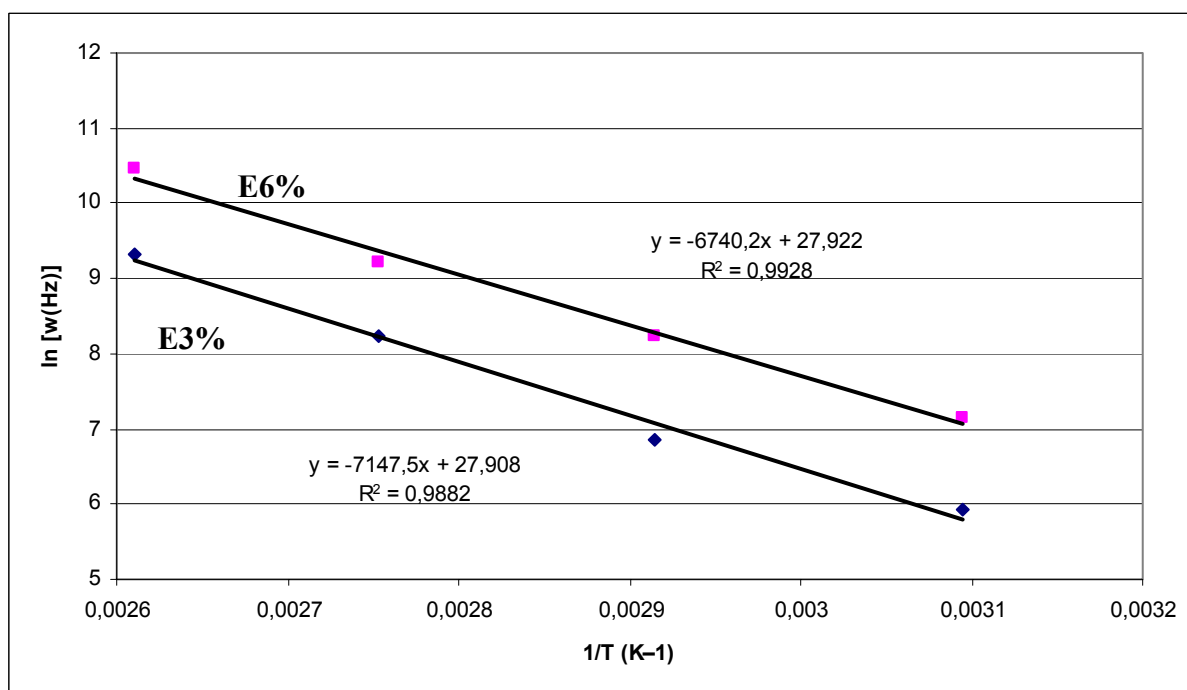
Graf č. 30 a) Reálná složka elektrického modulu b) Imaginární složka elektrického modulu

Komplexní permitivita (ϵ^*) byla převedena pomocí vztahu (54) na elektrický modul. Ten pouze potvrdil předpoklad, že je relaxační mechanismus posunut směrem k nižším frekvencím a není tedy možné jej zachytit pomocí použitého měřicího přístroje (graf č. 30).

Absorbční píky se dají pozorovat až při měření za zvýšené teploty, kdy se relaxační frekvence posouvá k vyšším hodnotám (graf č. 31). Díky tomuto posunu je možno i pro sůl typu „E“ určit hodnotu aktivační energie.



Graf č. 31: Disperzní křivky M'' pro 3 hm. % soli typu „E“ v polyuretanu

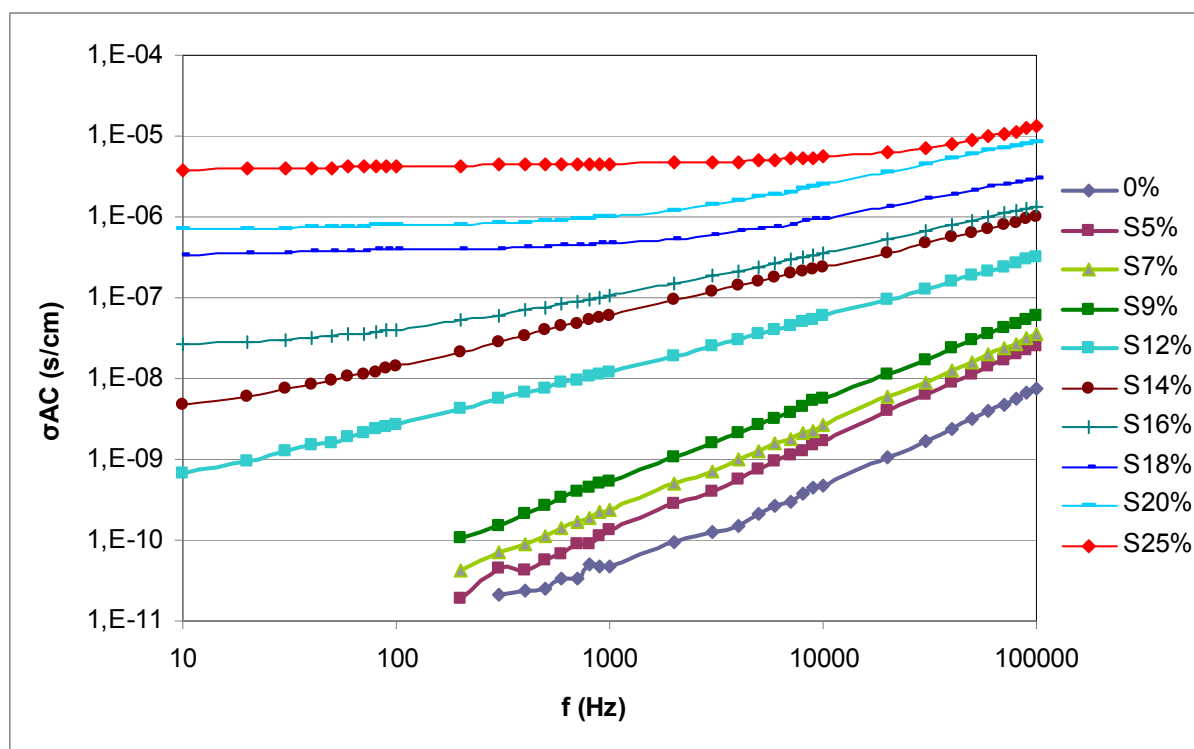


Graf č. 32: Relaxační frekvence v závislosti na teplotě pro systém soli typu „E“ v polyuretanu

Z měření teplotní závislosti komplexní permitivity (*graf č. 31*) byla určena hodnota aktivační energie relaxačního procesu $\Delta E = 57$ kJ/mol, což je hodnota velmi blízká hodnotě relaxační energie systému se solí typu „B“.

5.4.3 Polyuretanový kompozit se sazemi

Rostoucí koncentrace sazí zvyšuje hodnotu střídavé vodivosti. V *grafu č. 33* lze rozlišit tři skupiny křivek podle koncentrace plniva. **0 až 9 hm. %** plniva jsou koncentrace pod perkolačním prahem, což se v grafu projevuje lineárním tvarem křivek a nepřítomností plató oblasti stejnosměrné vodivosti. Hodnota vodivosti je tedy dána jen polarizační dipólovou vodivostí.

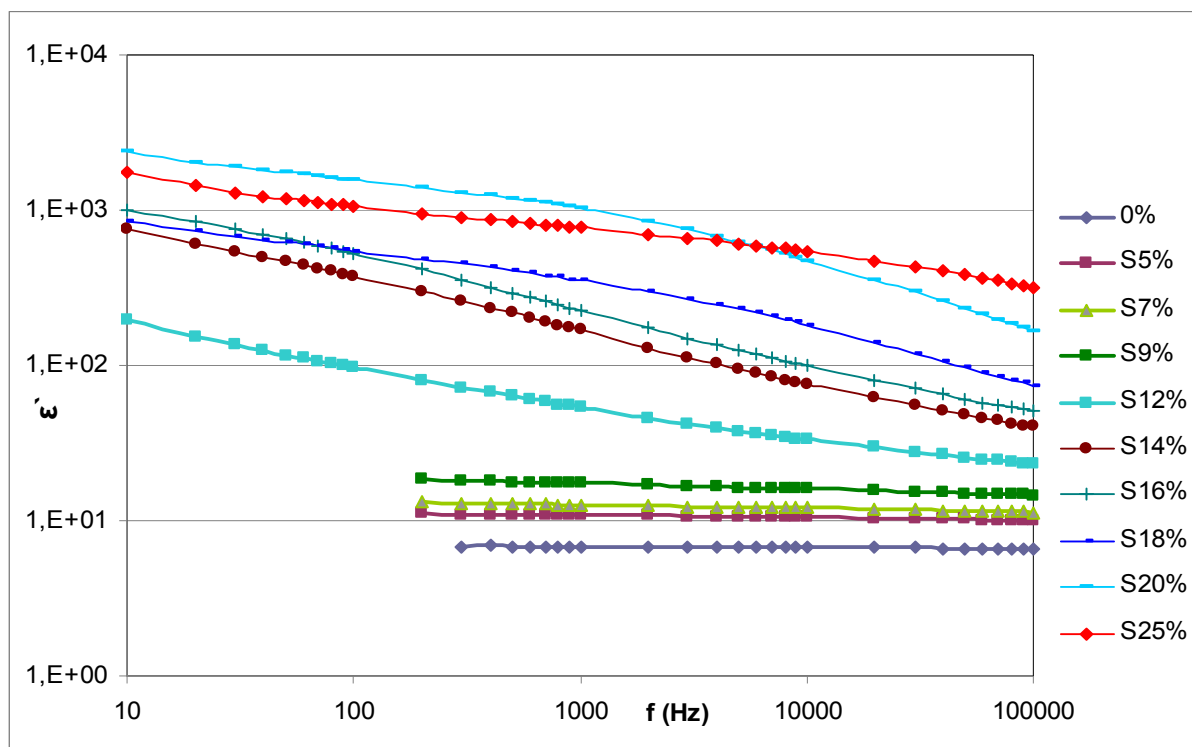


Graf č. 33: Frekvenční závislost střídavé vodivosti pro kompozit PU/saze

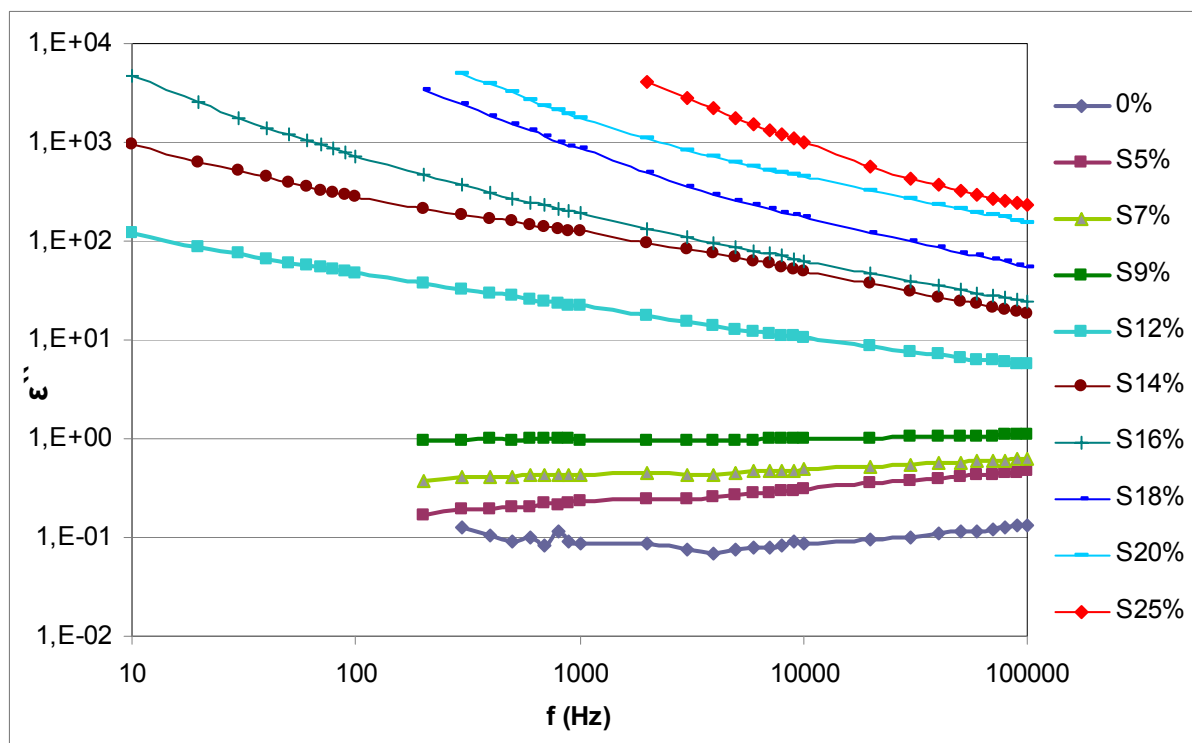
Od **12 do 16 hm%** jsou prahové neboli perkolační koncentrace. V grafu se to projevuje jinou směrnici křivek a začínající, avšak jen velmi nevýrazným stejnosměrným plató. Křivky již nejsou tedy zcela lineární a projevuje se zde už částečně i stejnosměrná vodivost. Celková hodnota střídavé vodivosti je tedy dána součtem stejnosměrné vodivosti a polarizační dipólové vodivosti.

Poslední skupinu tvoří nadprahové koncentrace plniva **18 až 25 hm. %**. Ty se v *grafu č. 33* vyznačují výrazným plató stejnosměrné vodivosti. Polarizační dipólová vodivost je vůči stejno-

směrné vodivosti téměř zanedbatelná a celková vodivost kompozitu je tedy dána především stejnosměrnou vodivostí.



Graf č. 34: Frekvenční závislost reálné složky komplexní permitivity kompozitu PU/saze



Graf č. 35: Frekvenční závislost imaginární složky komplexní permitivity kompozitu PU/saze

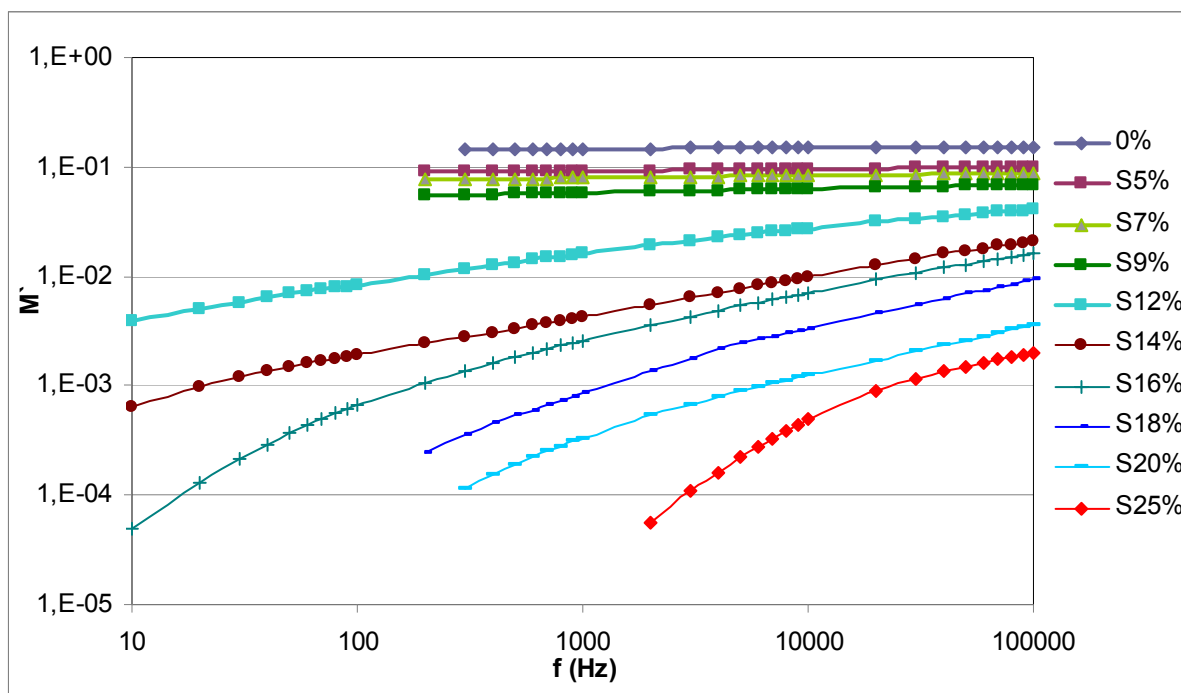
V *grafech č. 34 a 35* jsou vyneseny frekvenční závislosti reálné a imaginární složky komplexní permitivity systému PU/saze. Obě složky komplexní permitivity rostou se zvyšující se koncentrací sazí. V obou *grafech* je také možno rozlišit tři skupiny koncentrací, **podprahové**, **prahové** a **nadprahové**.

U reálné složky permitivity (*graf č. 34*) vykazují křivky podprahových plnění konstantní lineární průběh, prahové koncentrace mají klesající tendenci a tvar jejich křivek je konvexní. Křivky nadprahových koncentrací opět klesají, ale jejich průběh je konkávní.

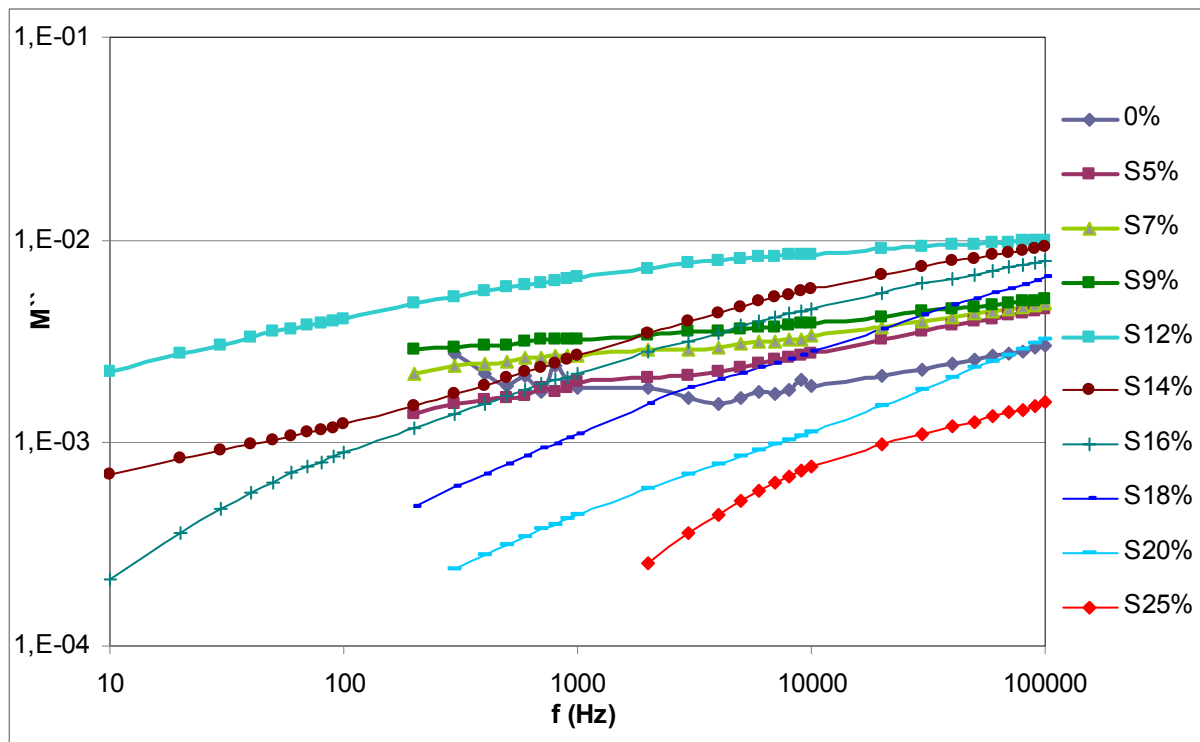
U imaginární složky permitivity (*graf č. 35*) jsou všechny křivky sice přibližně lineární, ale liší se směrnici. Změny imaginární složky permitivity odpovídají změnám v reálné složce.

Relaxační mechanismy nejsou v těchto závislostech patrné, neboť jsou stejně jako u systémů se solí typu „B“ překryty vysokou stejnosměrnou vodivostí. Proto i zde převedeme komplexní permitivit ϵ^* na elektrický modul M^* (*graf č. 36*).

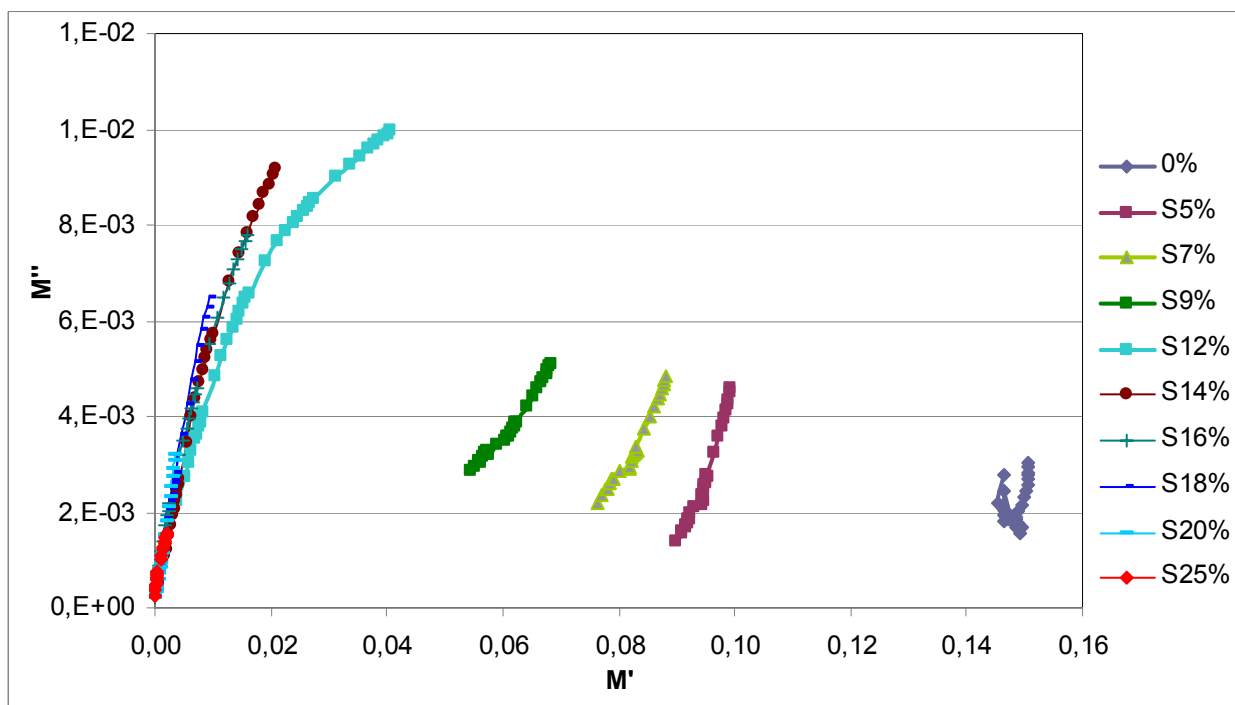
Křivky elektrických modulů v závislosti na frekvenci vykazují širokou oblast relaxačních časů, což souvisí s širokou distribucí velikosti částic sazí. Maxima křivek jsou navíc posunuty oproti systémům se solemi směrem k vyšším hodnotám frekvencí. To je spojeno s vyšším elektrickým modulem kompozitu. Tento posuv je patrný i na **Cole-Cole diagramu** (*graf č. 37*), kde je zachycen pouze začátek oblouku, který je měřitelný v rozsahu frekvencí měřicího přístroje.



Graf č. 36a: Reálná složka elektrického modulu kompozitu PU/saze



Graf č. 36b: Imaginární složka elektrického modulu kompozitu PU/saze



Graf č. 37: Závislost imaginární na reálné části elektrického modulu (Cole-Cole diagram) pro kompozit PU/saze

Výpočet aktivačních energií pro kompozit PU/saze nebyl stanoven, neboť data nebyla dostupná (absorbční pik se neobjevil, protože byl v oblasti frekvencí mimo měřící rozsah přístroje).

5.5 Mechanické zkoušky

Pro zjištění efektu obsahu kapalných přísad a sazí v polymerní matrici byly provedeny mechanické zkoušky. Byla měřena tvrdost vzorků a provedeny tahové zkoušky.

5.5.1 Měření tvrdosti

Měření tvrdosti bylo prováděno na základě normy ČSN ISO 7619 – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměrů. Zkušebním zařízením byl **tvrdoměr Shore A**. Tloušťka zkušebního tělesa pro stanovení tvrdosti tvrdoměrem musí být nejméně 6 mm. K dosažení požadované tloušťky může být zkušební těleso složeno z několika tenčích vrstev, ne však více jak ze tří, přičemž žádná z vrstev nesmí být tenčí než 2 mm. Ostatní rozměry by měly být dostatečně velké, aby se mohlo měřit ve vzdálenosti nejméně 12 mm od kteréhokoliv okraje zkušebního tělesa. Povrch tělesa přicházejícího do styku s opěrnou patkou musí být rovný.

Zkušební těleso se položí na tvrdý povrch. Tvrdoměr se přiloží na těleso tak, aby střed zkušebního hrotu byl nejméně 12 mm od okrajů zkušebního tělesa. Opěrná patka tvrdoměru se přiloží co nejrychleji, avšak bez nárazu. Na opěrnou patku se zatlačí tak, aby bylo dosaženo pevného dotyku opěrné patky se zkušebním tělesem. Naměřená hodnota tvrdosti se odečítá během 1 s po dosažení pevného dotyku opěrné patky s tělesem. Tvrdost se změří na pěti různých místech tělesa, vzdálených nejméně 6 mm a vypočte se průměrná hodnota.

Výsledky měření tvrdosti a odchylky od aritmetického průměru tvrdosti jsou uvedeny v *tabulkách č. 4 a, b, c*.

Tabulka č. 4a: Tvrdost systému PU/sůl typ „B“

hm. %	obj. %	tvrdost Shore A
0	0	81,6 ± 0,55
0,1	0,1	81,8 ± 1,10
0,23	0,23	80,8 ± 0,84
0,54	0,54	81,8 ± 0,84
0,78	0,78	82 ± 1,00
1	1	80,6 ± 0,55
3	3	70,2 ± 1,79
6	6	73,2 ± 1,30
9	9	70,4 ± 0,89

Tabulka č. 4b: Tvrdość systému PU/sůl typ „E“

hm. %	obj. %	tvrdost Shore A
0	0	81,6 ± 0,55
0,11	0,11	82,2 ± 1,30
0,2	0,2	79,8 ± 0,45
0,34	0,34	81 ± 1,00
0,6	0,6	80,8 ± 0,86
1	1	80,6 ± 1,52
3	3	77,6 ± 0,55
6	6	70,4 ± 0,89
9	9	91,4 ± 1,52

Tabulka č. 4c: Tvrdość kompozitu PU/saze

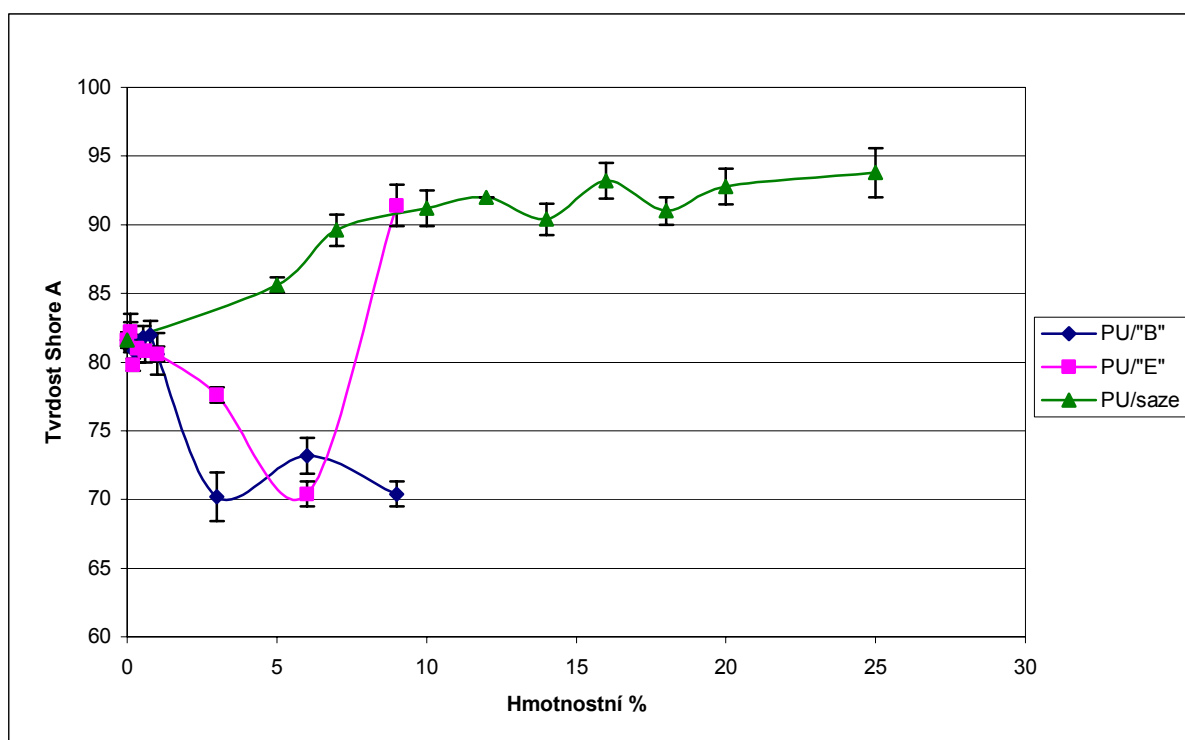
hm. %	obj. %	tvrdost Shore A
0	0	81,6 ± 0,55
5	2,97	85,6 ± 0,55
7	4,16	89,6 ± 1,14
10	5,94	91,2 ± 1,30
12	7,13	92 ± 0,0
14	8,32	90,4 ± 1,14
16	9,51	93,2 ± 1,30
18	10,70	91 ± 1,0
20	11,89	92,8 ± 1,30
25	14,86	93,8 ± 1,79

Tvrdości vzorků byly vyneseny v závislosti na koncentraci plnění. Z grafu č. 38 je patrný rozdíl v tvrdostech s rostoucí koncentrací především v porovnání systémů se solemi a kompozitem. Tvrdość kompozitu PU/saze roste z 81 Shore A čisté matrice až na 94 Shore A při plnění 25 hm. %. U systému PU/soli je trend opačný.

Tvrdość s přidavkem kapalné soli podle očekávání klesá. Mezi solemi je však znatelný rozdíl v chování. Tvrdość systému s nereaktivní solí typu „B“ klesá více již při koncentraci soli 3 hm. % na hodnotu 70 Shore A, ale poté již zůstává, až na drobné odchylky, konstantní.

Reaktivní sůl typu „E“ vykazuje odlišné chování. Pokles tvrdosti je pomalejší. Na hodnotu 70 Shore A poklesne až při koncentraci 6 hm. %. Pokles u obou typů solí je způsoben přítomností nízkomolekulárních látek v systému. U soli typu „B“ je touto nízkomolekulární látkou samotná sůl. Sůl typu „E“ je však reaktivní a zabudovává se do polymerního řetězce. Zabírá tím místo polyolu, který je z přítomných reakčních složek reaktivní nejméně. Polyol má však vyšší molární hmotnost a za běžné teploty je v tuhém stavu ($T_m = 45 \text{ }^\circ\text{C}$), a proto způsobuje menší změkčení systému. Abnormální chování při 9 hm. % koncentraci soli „E“ se dá vysvětlit nahrazením vel-

kého počtu polyolových molekul v řetězci polymeru molekulami soli. Polyol se svým dlouhým řetězcem totiž v molekule polyuretanu funguje jako měkký segment a jeho nahrazení kratším řetězcem amoniové soli znamená zvýšení tvrdosti. Navýšení se projevilo až u 9 hm. % zřejmě z důvodu existence přebytku izokianátových skupin v systému, takže polyol byl v řetězci nahrazen až po vyčerpání těchto přebytečných skupin (graf č. 38)



Graf č. 38: Tvrdost vzorků

5.5.2 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly provedeny na Univerzálním zkušebním stroji Zwick 1456. Měření bylo provedeno na základě normy ČSN 62 1436 – Stanovení tahových vlastností.

Podstatou zkoušky je namáhání zkušebního tělesa tahem konstantní rychlostí až k jeho přetržení. Měřily se síly při daném prodloužení zkušebního tělesa a prodloužení měřené délky pracovní části zkušebního tělesa v okamžiku jeho přetržení. Z působící síly a rozměrů vzorku byl potom

$$\text{vypočítán modul pružnosti } E: \quad E = F \frac{d}{S} \quad (\text{N/mm}) \quad (57)$$

Zkušební tělesa měla tvar oboustranné lopatky.

Rozměry zkušebních lopatek: délka lopatky – 115 mm
 šířka hlavy lopatky – 24 mm
 délka pracovní oblasti – 30 mm
 délka měřené pracovní oblasti – 20 mm
 šířka lopatky v pracovní oblasti – 6 mm
 tloušťka lopatky – okolo 3 mm (liší se podle vzorku)

Tabulka č. 5a: Výsledky tahových zkoušek systému PU/sůl typu „B“

hm. %	obj. %	E (N/mm)	ϵ v přetržení (%)
0	0	15,78 ± 2,06	753,08 ± 27,83
0,1	0,1	17,48 ± 2,04	793,46 ± 15,40
0,5	0,5	17,47 ± 1,8	708,92 ± 79,94
1	1	14,24 ± 1,85	773,87 ± 84,85
3	3	11,29 ± 1,46	900,44 ± 32,95
6	6	8,64 ± 1,89	1043,13 ± 47,54
9	9	6,41 ± 2,45	1020,07 ± 49,72

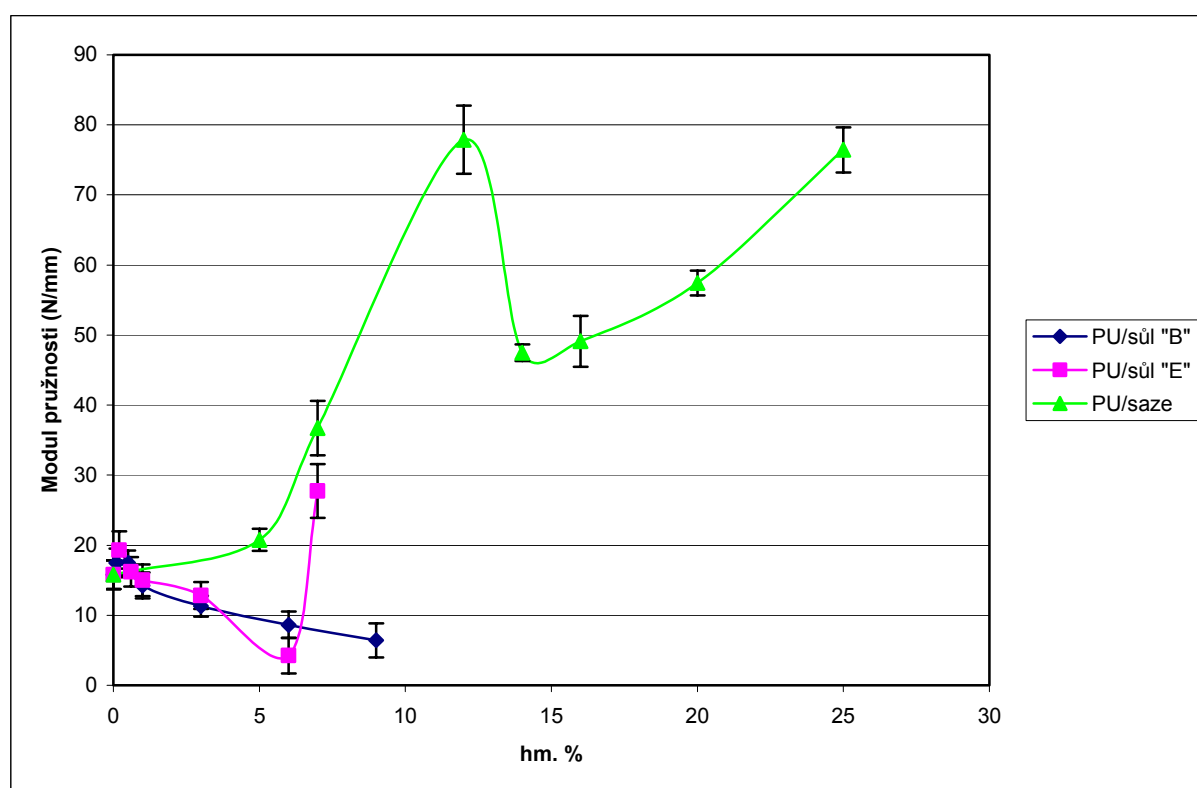
Tabulka č. 5b: Výsledky tahových zkoušek systému PU/sůl typu „E“

hm. %	obj. %	E (N/mm)	ϵ v přetržení (%)
0	0	15,78 ± 2,6	753,08 ± 27,83
0,2	0,2	19,31 ± 2,68	367,1 ± 52,62
0,6	0,6	16,2 ± 2,11	471,93 ± 46,03
1	1	14,99 ± 2,26	819,16 ± 27,65
3	3	12,82 ± 1,91	715,65 ± 32,58
6	6	4,24 ± 2,56	180,72 ± 7,57
9	9	27,73 ± 3,84	125,93 ± 24,78

Tabulka č. 5c: Výsledky tahových zkoušek kompozitu PU/saze

hm. %	obj. %	E (N/mm)	ϵ v přetržení (%)
0	0	15,78 ± 2,06	753,08 ± 27,83
5	2,97	20,77 ± 1,56	269,6 ± 30,49
7	4,16	36,71 ± 3,88	186,08 ± 82,98
12	7,13	77,88 ± 4,85	90,06 ± 66,70
14	8,32	47,49 ± 1,18	188,41 ± 59,98
16	9,51	49,12 ± 3,63	143,53 ± 56,91
20	11,89	57,43 ± 1,78	119,63 ± 25,71
25	14,86	76,44 ± 3,21	91,49 ± 50,77

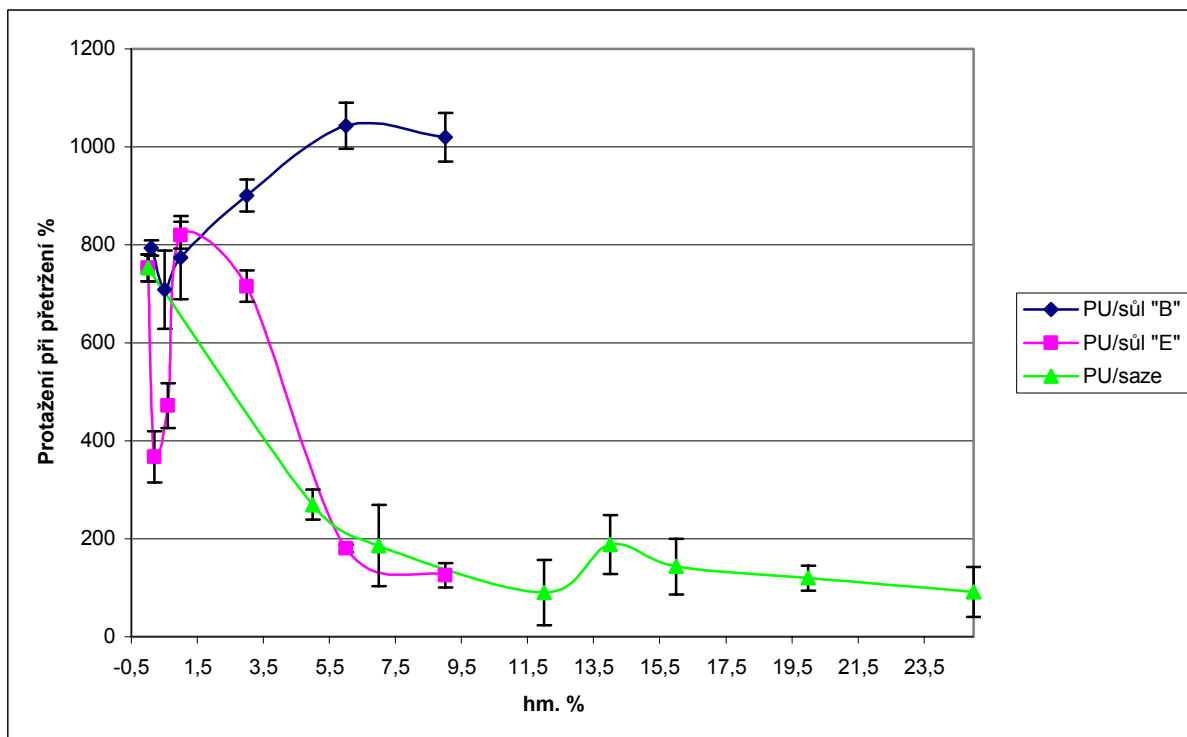
Naměřená data (modulů pružnosti a protažení při přetržení) pro polyuretanové systémy s amoniiovými solemi jsou shrnuta v *tabulce č. 5a, b* pro kompozity se sazemi v *tabulce č. 5c*. Z *grafu č. 39* je dobře patrný rozdíl v modulu pružnosti E mezi kompozitem se sazemi a amoniiovými solemi. Modul kompozitu se sazemi téměř monotónně stoupá, viditelné je anomální chování v perkolační oblasti u koncentrace sazí v kompozitu 12 hm. %. Nízkomolekulární příměsi v systémech s amoniiovými solemi způsobují pokles modulu. Při koncentraci soli typu „E“ 9 hm. % se opět (stejně jako u měření tvrdosti) objevila skoková změna vlastností. Ta byla způsobena vytěsněním polyolu s dlouhým řetězcem z makromolekuly a jeho nahrazením amoniiovou solí s řetězcem kratším (popsáno již u měření tvrdosti).



Graf č. 39: Modul pružnosti v závislosti na koncentraci přísad a plniva

V *grafu č. 40* jsou vyneseny závislosti protažení vzorku při přetržení na koncentraci plniv. Kompozit se sazemi vykazuje monotónní pokles protažení s rostoucí koncentrací, což koresponduje s rostoucím modulem. Systémy se solemi vykazují navzájem rozdílné chování. Oproti čisté matici vykazují oba systémy nejdříve pokles následovaný růstem protažení. Nereaktivní sůl „B“, která působí v systému, jako změkčovadlo působí dále už jen zvětšení protažení. Systém se solí „E“ se chová odlišně. Od koncentrace 3 hm. % nastává pokles protažení, to je způsobeno zabu-

dováním soli do řetězce makromolekuly stejně jako u tvrdosti a modulu, zde se tento efekt projevuje již u nižší koncentrace soli (*graf č. 40*).



Graf č. 40: Protážení při přetržení vzorků

6 APLIKAČNÍ VYUŽITÍ

Připravil jsem polymerní systém polyuretanu s kapalnými amoniiovými solemi, který vykazoval zvýšenou vodivost a komplexní permitivitu již při koncentracích, které ještě neměly významný dopad na zhoršení jeho mechanických vlastností. Pro aplikace, kde je potřeba vyšší vodivosti, je vhodnější použití soli typu „B“. Když stačí jen malé navýšení vodivosti při zachování konstantních mechanických vlastností, je možné použít sůl typu „E“ za předpokladu upravení receptury, aby nedocházelo k eliminaci polyolu z řetězce.

Takto připravené polymerní systémy mohou být použity v různých průmyslových odvětvích. Například v elektronice a elektrotechnice, jako antistatické ochranné pokovení různých kovových částí strojů, či poplastování koleček v provozech, kde je nepřípustný vznik statického náboje. Mezi takové provozy patří hutě, nebo podpovrchové doly, kde by vznik elektrostatického výboje mohl způsobit požár či výbuch.

Kapalné soli se dají s výhodami použít i při strojové výrobě polyuretanových vodivých systémů. Při zpracování na vícekomponentních licích nebo vstřikovacích strojích, je možno jako jednu z komponent zařadit amoniiovou sůl. Hotový výrobek může být pak vyroben v jednom stupni a není potřeba zařazovat další technologické kroky, které by finální cenu výrobku výrazně navýšily.

Další nespornou výhodou kapalných vodivých přísad do polymerů je fakt, že přídavek vodivé přísady nemá žádný dopad na změnu barvy polymeru, narozdíl od tradičních pevných plniv. Proto je možno připravit jak výrobek v přírodní barvě, tak také měnit barvu pomocí různých pigmentů.

ZÁVĚR

Byly připraveny dva polymerní systémy polyuretanu s amoniiovými solemi a kompozit polyuretanu se sazemi. Vzorky byly připraveny přímo v průmyslových podmínkách a byly tedy vyzkoušeny možné technologické postupy pro eventuální pozdější aplikaci. Polymerní matrice byla připravena tříkomponentním nízkotlakým licím strojem UM 3C/CV BAULÉ, Francie. Pro kvalitní měření voltampérových charakteristik i dielektrické spektroskopie bylo důležité připravit vzorky v co nejlepší kvalitě. Přítomnost nehomogenit a jiných objemových defektů, jako jsou například bubliny, by mohla ovlivnit výsledky měření.

Voltampérové charakteristiky systémů se solemi vykazovaly lineární průběh závislosti U kompozitu se sazemi při vyšších koncentracích jsem sledoval exponenciální závislosti. Z voltampérových charakteristik byly vypočteny hodnoty měrné tepelné vodivosti a vyneseny její závislosti na koncentraci přidaných plniv. Pro popis změny elektrické vodivosti s koncentrací pro kompozit se sazemi bylo možné použít perkolačního modelu. Hodnota perkolační koncentrace byla stanovena pro oblast 12 až 16 hm. %. Systémy se solemi prokázaly jiné chování v porovnání s kompozity a perkolace se zde neprojevila. Vodivost systému s reaktivní solí typu „E“ byla ze všech systémů nejnižší (10^{-12} až 10^{-10} S.cm⁻¹). Vodivost systému nereaktivní soli typu „B“ byla naměřena v rozmezí hodnot od 10^{-11} do 10^{-9} S.cm⁻¹. Maximální hodnoty vodivosti systému se solí „B“ odpovídají hodnotám vodivosti kompozitu se sazemi v perkolační oblasti, vodivost kompozitu se sazemi dosáhla maximální hodnoty 10^{-6} S.cm⁻¹.

Systémy polyuretanu se solemi se chovají v závislosti na teplotě jako polovodiče. S rostoucí teplotou jejich vodivost exponenciálně roste. Kompozity se sazemi vykazují odlišné chování. Při podperkolačních koncentracích s rostoucí teplotou vodivost roste. Při perkolačních koncentracích vodivost nejprve roste a následně klesá, při nadperkolačních koncentracích se vodivost kompozitu s rostoucí teplotou snižuje. Pokles vodivosti s rostoucí teplotou je zde způsoben vyšší teplotní roztažností matrice, oddálením vodivých částic plniva a přerušením vodivých cest.

U všech systémů byly také změřeny frekvenční závislosti dielektrických parametrů, kapacita a tangenta ztrátového úhlu δ a střídavá vodivost. Z naměřených hodnot byly vypočteny složky komplexní permitivity a vyneseny jejich závislosti na frekvenci. S rostoucí koncentrací amoniiových solí i sazí měla střídavá vodivost i permitivity polymerních kompozitů rostoucí tendenci. Reálná složka permitivity systému se solí typu „B“ dosáhla při nejvyšší koncentraci 9 hm. % hodnotu 20 při 100 Hz, u systému se solí „E“ byla permitivita z důvodu zabudování kationtu do polymerního řetězce nižší a dosáhla hodnoty 7,8 při 100 Hz. Kompozit se sazemi vykazoval

permitivitu o několik řádů vyšší. Při maximálních koncentracích byla hodnota reálné složky komplexní permitivity 1000 při 100 Hz.

Z důvodu identifikace relaxačních jevů byla komplexní permitivita převedena na elektrický modul. U systému s amoniiovou solí typu „B“ se nacházely jasně zřetelné absorpční píky. Z jejich posunu s rostoucí teplotou byla vypočtena hodnota relaxační energie systému $\Delta E_B = 56$ kJ/mol. Relaxace systému s amoniiovou solí typu „E“ probíhala při nízkých frekvencích, které již byly mimo rozsah měřicího přístroje. Píky se podařilo zaznamenat až díky jejich posunu k vyšším frekvencím při vyšších teplotách. Bylo tedy také možno určit relaxační energii tohoto systému $\Delta E_E = 57$ kJ/mol. Hodnoty relaxačních energií obou systémů byly téměř totožné, což napovídá, že relaxace byla způsobena totožným mechanismem. Elektrický modul byl vypočten i pro kompozit se sazemi. Absorpční pík zde byl velmi široký, což naznačuje širokou distribuci relaxačních časů a množství různých relaxačních mechanismů. Maximum píků bylo posunuto do vysokých frekvencí (na použitém přístroji neměřitelných), takže nebylo možno určit relaxační energii kompozitu se sazemi.

Dále byly provedeny mechanické zkoušky na připravených materiálech. Byla změřena tvrdost vzorků a provedeny tahové zkoušky. Vliv přídavku nízkomolekulární kapaliny na snížení tvrdosti materiálu byl potvrzen. Polyuretanová matrice měla tvrdost 82 Shore A. Při 3% hmotnostní koncentraci soli „B“ se snížila tvrdost vzorku na hodnotu 70 Shore A, další pokles již nebyl zaznamenán. Tvrdost systému se solí „E“ klesla na hodnotu 70 Shore A až při koncentraci 6 hm. %. Při 9% hm. koncentraci však následoval prudký nárůst tvrdosti až nad hodnotu 90 Shore A, což bylo způsobeno nahrazením měkkých polyolových segmentů v makromolekule matrice krátkými neohebnými molekulami reaktivní amoniiové soli „E“. Tvrdost kompozitu se sazemi s rostoucí koncentrací plniva se zvyšovala.

Přídavek nízkomolekulární amoniiové soli měl vliv i na modul pružnosti materiálu. Modul měl s rostoucí koncentrací klesající tendenci. U 9% hm. koncentraci soli „E“ se opět projevil efekt nahrazení měkkých polyolových segmentů v matrici a modul zde vykazuje prudký nárůst. Modul pružnosti kompozitu se sazemi s rostoucí koncentrací roste. Objevuje se zde anomální chování při perkolační koncentraci 12 hm. %.

Závěrem lze říci, že na základě dosažených výsledků lze připravené polymerní systémy navrhnout pro aplikační využití v oblasti, kde je kladen důraz na antistatické i mechanické vlastnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **Moučka R.** 2004; Studium elektrických vlastností tuhých polymerních gelů celulózo-vých derivátů a jejich směsných kompozitů; UTB - fakulta technologická; Zlín; diplomová práce.
- [2] **Jančář J.** 2003; Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů (1. vyd.); Vysoké učení technické (VUT); Brno; 194 pp.; ISBN 80-214-2443-5 (brož.).
- [3] **Gul V. E.** 1996; Structure and Properties of Conducting Polymer Composites; VSP; Utrecht; The Netherlands.
- [4] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/359704-acetylenove-saze>; Acetylenové saze; ©1996-2008; [citováno dne: 23. 4. 2008].
- [5] <http://www.velebil.net/mineraly/grafit>; Grafit; © 2007; [citováno dne: 23. 4. 2008].
- [6] http://wopedia.mobi/cs/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno; Uhlíkové vlákno; [citováno dne: 23. 4. 2008].
- [7] **Sacheva K. a Attri A. K.**; Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples; School of Environmental Sciences; Jawaharlal Nehru University; 1025-1034 pp.
- [8] **Ghose S., Watson K. A., Working D. C., Connell J. W., Smith J. G. jr., Sun Y. P.** 2008; Thermal conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer/nanofiller blends; Composites Science and Technology (7-8 vyd.); 1843-1853 pp.
- [9] **Psarras G. C., Manolakaki E., Tsangaris G. M.** 2003; Dielectric dispersion and ac conductivity in Iron particles loaded polymer composites; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing; 34(12): 1187–1198 pp.
- [10] **Burghardt J., Hansen N., Hansen L., Hansen G.** 2006; Technical Conference Proceedings; Long Beach; 30(4).
- [11] **Delmonte J.** 1989; Metal polymer composites; Kluwer Academic Publishers; 264 pp.; ISBN 0442221002.
- [12] **Kouloumbi N., Tsangaris G. M., Kyvelidis G. C., Psarras G. C.** 1999; Composite coatings and their performance in corrosive environment; British Corrosion Journal; 34(4): 267-272 pp.

- [13] **Prokeš J., Stejskal J., Omastová M.** 2001; Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů; Chemické Listy; 95: 484-492 pp.
- [14] **Burmistr M. V., Sukhyy K. M., Shilov V. V., Pissis P., Polizos G., Spanoudaki A., Gomza Y. P.** 2005; Structure, thermal properties and ionic conductivity of polymeric quarternary ammonium salts (polyionenes) containing ethylene oxid and aliphatic chain fragments; Solid State Ionics; 176(19-22): 1787-1792 pp.
- [15] www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf; Polyanilin - vodivý polymer; RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc.; [citováno dne: 23.4.2008].
- [16] **O'Sullivan D.** 1987; Conference Marks 50th Polyurethane Anniversary; Chem. Eng. News; 65(42): 20-22 pp.
- [17] **Król P.** 2007; Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers; Progress in Materials Science; 52(6): 915-1015 pp.
- [18] **Sanchez-Adsuar M. S.** 2000; Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers; International Journal of Adhesion and Adhesives; 20(4): 291-298 pp.
- [19] **Oertel G.** 1994; Polyurethane handbook; Hanser Gardner Pubns; Mnichov; 688 pp.; ISBN 9781569901571.
- [20] **CD-ROM**; Baulé company presentation.
- [21] **Pérez-Limiñana M. A. a Aràn-Ais F.** 2005; Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups; International Journal of Adhesion and Adhesives; 25(6): 507-517 pp.
- [22] **Zámorský Z.** 1980; Nauka o polymerech II (1. vyd.); VUT Brno; 235 pp.
- [23] **Yang C. Z., Grasel T. G., Bell J. L., Register R. A., Cooper S. L.** 1991; Carboxylate-containing chain-extended polyurethanes; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics; 29(5): 581-588 pp.
- [24] Informační brožura **firmy 5M**
- [25] **Hubeňák J.** 2002; Elektrina a magnetismus (1. vyd.); Gaudeamus; Hradec Králové; 204 pp.; ISBN 80-7041-089-2.

- [26] **Poljak F.** 1983; Dielektriká – Izolanty (1.vyd.); Alfa; Bratislava; 169 pp.
- [27] **Hammami H., Arous M., Lagache M., Kallel A.** 2007; Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites; Journal of alloys and compounds; 430(1-2): 1–8 pp.
- [28] **Kao K. C.** 2004; Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes; Academic Press; 579 pp.; ISBN 0123965616.
- [29] **Sahini M.** 1994; Applications of Percolation Theory; Routledge; 258 pp.; ISBN 978-0-7484-0076-8.
- [30] **Landauer R.** 1977; Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media; Journal of the Optical Society of America; 67(7-9): 714 pp.
- [31] **Broadbent S. R. a Hammersley J. M.** 1957; Percolation processes. I. Crystals and mazes; Cambridge Philosophical Society; 53: 629-641 pp.
- [32] **Efros A. L. a Shklovskii B. I.** 1976; Physics State Solid B; 76(9): 475 pp.
- [33] **Jäger K. M., McQueen D. H., Vilčáková J.** 2002; Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing; Journal of Physics D: Applied Physics; 35(10): 1068-1075 pp.
- [34] **Carmona F. a Mouney C.** 1992; The Journal of Materials Science; 27: 1322 pp.
- [35] **Vilčáková J., Sába P., Křesálek V., Quadrat O.** 2000; Pre-exponential factor and activation energy of electrical conductivity in polyester resin/carbon fibre composites; Synthetic Metals; 113(1-2): 83-87 pp.
- [36] **Jachym B., Sodolski H., Slupkowski T., Zielinski R.** 1976; Physics State Solid A; 34: 657 pp.
- [37] **Milata V. a Segl'a P.** 2004; Spektrálne metódy v chémii; Slovenská technická univerzita; Bratislava; 327 pp.; ISBN 80-227-2049-6.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BDO	1,4-butandiol
ČSN ISO	Česká technická norma
DIN	označení německých norem (Deutsches Institut für Normung)
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
EMI	elektromagnetické rušení
ESD	elektrostatický výboj
L/D	štíhlostní poměr
MBOCA	4,4'-metylen-bis (2-chloroanilin)
MDI	difenylmetandiizokyanát
PAN	polyakrylonitril
P+B	polyol plus butandiol
PC	polykarbonát
PE	polyetylén
PET	polyetylentereftalát
PP	polypropylén
PPG	polyoxypropylen glykol
PS	polystyren
PTMEG	polytetrametylenéter glykol
PU, PUR	polyuretan
PVA	polyvinylacetyl
PVC	polyvinylchlorid
RFI	oblast rádiových vln
SD5	rtuťnatý katalyzátor
T20	obchodní název pro polytetrametylenéter glykol
T _c	teplota krystalizace

TDI	toluendiizokyanát
T _g	teplota skelného přechodu
T _m	teplota tání
UTB	Univerzita Tomáše Bati
UV záření	ultrafialové záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Struktura grafitu</i>	11
<i>Obr. 2: Příprava diizokyanátů</i>	15
<i>Obr. 3: Nejpoužívanější diizokyanáty, TDI (izomery 2,4 a 2,6) a MDI</i>	16
<i>Obr. 4: Schéma funkce extenderu</i>	17
<i>Obr. 5: 1,4 butandiol</i>	18
<i>Obr. 6: 4,4'-metylen-bis (2-chloroanilin)</i>	18
<i>Obr. 7: Příprava prepolymeru</i>	18
<i>Obr. 8: Třísložkový One Shot systém</i>	20
<i>Obr. 9: Dvoukomponentní quasi prepolymerní systém</i>	21
<i>Obr. 10: Tříkomponentní quasi prepolymerní systém</i>	21
<i>Obr. 11: Intenzita pole soustavy bodových nábojů</i>	26
<i>Obr. 12: Hladina potenciálu</i>	27
<i>Obr. 13: Orientační polarizace dielektrika v elektrickém poli</i>	31
<i>Obr. 14: Fázový diagram I/U</i>	32
<i>Obr. 15: Závislost stejnosměrné vodivosti, σ_{dc}, na koncentraci sazí, φ, v kompozitu [BG]</i>	39
<i>Obr. 16: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti σ, kompozitu uhlíkových vláken s polyesterovou maticí. Podíl plniva (obj.%): (A) 0, (B) 1,3, (C) 9 [BI]</i>	40
<i>Obr. 17: Strukturní vzorec nereaktivní amoniové soli „B“ - dodecyletyldimetyl amonium sulfát</i>	44
<i>Obr. 18: Strukturní vzorec reaktivní amoniové soli „E“</i>	44
<i>Obr. 19: Mikroskopický snímek sazí VULCAN XC72</i>	45
<i>Obr. 20 a: Tříkomponentní nízkotlaký lící stroj UM 3C/CV</i>	46
<i>Obr. 20 b: Lící hlava stroje</i>	46
<i>Obr. 21: Porovnání infračervených transmistančních spekter solí typu „B“ a „E“</i>	50

<i>Obr. 22 a: DSC spektrum pro čistý PU</i>	51
<i>Obr. 22 b: DSC spektrum pro PU/3 hm. % soli typu „B“</i>	51
<i>Obr. 22 c: DSC spektrum pro PU/3 hm. % soli typu „E“</i>	51

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka č. 1: Nejvýznamnější dielektrické modely a jejich matematické vyjádření</i>	33
<i>Tabulka č. 2: Porovnání absorpčních piků infračervené spektroskopie amoniových solí „B“ a „E“</i>	48
<i>Tabulka č. 3a: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/sůl typu „B“</i>	53
<i>Tabulka č. 3b: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/sůl typu „E“</i>	53
<i>Tabulka č. 3c: Měrná tepelná vodivost systému polyuretan/saze</i>	54
<i>Tabulka č. 4a: Tvrdost systému PU/sůl typ „B“</i>	84
<i>Tabulka č. 4b: Tvrdost systému PU/sůl typ „E“</i>	85
<i>Tabulka č. 4c: Tvrdost kompozitu PU/saze</i>	85
<i>Tabulka č. 5a: Výsledky tahových zkoušek systému PU/sůl typu „B“</i>	87
<i>Tabulka č. 5b: Výsledky tahových zkoušek systému PU/sůl typu „E“</i>	87
<i>Tabulka č. 5c: Výsledky tahových zkoušek kompozitu PU/saze</i>	87