

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Syntéza a charakterizace Epoxy - Geo hybridních
kompozitních systémů

Autor: **Bc. Stanislava PODMANICKÁ**

Vedoucí práce: **Ing. Tomáš KOVÁŘÍK, PhD.**

Akademický rok 2014/2015

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

Poděkování

Chtěla bych vyjádřit poděkování vedoucímu diplomové práce, Ing. Tomáši Kováříkovi, PhD., za přesné vedení při zpracování zadaného tématu, vstřícný přístup a ochotu kdykoliv reagovat na moje dotazy či připomínky. Dále děkuji Ing. Marcele Čekalové, za ochotu, pomoc a cenné rady během experimentálního programu a Michalu Polovi, Ing. Lucii Kullové a Ing. Jaroslavu Kadlecovi, za pomoc při provádění některých analýz. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svojí rodině, především babičce Anně, bez které bych nemohla své studium uskutečnit. Děkuji.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Podmanická	Stanislava	
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUcí PRÁCE	Ing. Kovářík, PhD.	Tomáš	
PRACOVISŤE	ZČU - NTC		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Syntéza a charakterizace Epoxy – Geo hybridních kompozitních systémů		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2015
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	74	TEXTOVÁ ČÁST	54	GRAFICKÁ ČÁST	20
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)	Diplomová práce se ve své teoretické části věnuje popisu vlastností základních složek zkoumaného hybridního materiálu – geopolymerního pojiva, vodního skla, epoxidové pryskyřice a mikromletého zrnělce. Experimentální část diplomové práce je zaměřena na přípravu kompozitního materiálu s hybridní anorganicko-organickou maticí a popis vlastností takto připraveného materiálu.
KLÍČOVÁ SLOVA	Hybridní materiály, kompozity, geopolymer, epoxidová pryskyřice, teplotní odolnost, rozměrová stabilita, nasákavost, pórovitost, mechanické charakteristiky

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Podmanická	Stanislava	
FIELD OF STUDY	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Ing. Kovářik, PhD.	Tomáš	
INSTITUTION	ZČU - NTC		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Synthesis and characterization of Geo – Epoxy hybrid composite systems		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2015
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	74	TEXT PART	54	GRAPHICAL PART	20
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	Teoretical part of the thesis deals with the characterization of the essential components of the examined hybrid material - geopolymer binder, water glass, epoxy resins and micronized phonolite. Experimental work is focused on the preparation of a composite material with a hybrid inorganic-organic matrix and characterization of the prepared material.
KEY WORDS	Hybrid materials, composites, geopolymer, epoxy resin, heat resistance, dimensional stability, water absorption, porosity, mechanical characteristics

Obsah

1	Úvod	8
2	Hlinitokřemičitá pojiva	9
2.1	Základní charakteristika a vývoj.....	9
2.2	Složení pojiv	9
2.2.1	Charakteristika pucolánů.....	10
2.2.2	Jílové minerály	10
2.2.3	Vodní sklo	12
2.3	Struktura pojiv	15
3	Epoxidové pryskyřice.....	18
3.1	Základní informace.....	18
3.2	Struktura a výroba	18
3.3	Vytvrzování epoxidových pryskyřic	19
3.4	Vlastnosti	20
3.5	Použití.....	21
4	Hybridní kompozitní materiály	22
4.1	Definice kompozitních materiálů	22
4.2	Charakteristika hybridních systémů	22
4.3	Způsob přípravy.....	23
4.4	Výhody hybridních systémů.....	23
4.5	Typy plniv částicových kompozitů.....	24
4.5.1	Betony	24
4.5.2	Keramika	25
4.5.3	Hlinitokřemičitany (geopolymery).....	26
5	Motivace pro výrobu hybridních systémů.....	27
6	Návrh experimentální části práce	28
7	Popis experimentu	29
8	Identifikace vstupních surovin	30
8.1	Hlinitokřemičitan.....	30
8.2	Sodné vodní sklo	32
8.3	Epoxidová pryskyřice	32
8.4	Znělec mikromletý.....	33
9	Příprava směsi a experimentálních vzorků.....	35

9.1	Příprava směsi.....	35
9.2	Formování zkušebních těles	37
10	Soubor experimentálních vzorků a metodika měření.....	38
10.1	Rozdělení zkušebních těles	38
11	Analytické metody	40
11.1	Termogravimetrie (TGA).....	40
11.2	Termomechanická analýza (TMA).....	40
11.3	Stanovení nasákavosti a zdánlivé pórovitosti	40
11.4	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	41
11.5	Měření mechanických charakteristik	41
11.6	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	41
11.7	Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)	42
12	Výsledky a diskuze.....	43
12.1	Termogravimetrie	43
12.2	Termomechanická analýza.....	45
12.3	Nasákavost a pórovitost	47
12.3.1	Nasákavost	47
12.3.2	Zdánlivá pórovitost	50
12.4	Mikrostruktura	54
12.5	Mechanické charakteristiky	62
12.5.1	Pevnost v tlaku	62
12.5.2	Pevnost v tahu za ohybu.....	65
13	Závěr.....	68
14	Použitá literatura	70
15	Seznam symbolů a zkratk	73
PŘÍLOHA č. 1.....		74
Pevnost v tlaku		75
Pevnost v tahu za ohybu.....		77

1 Úvod

Pokroky v oblasti technologií jako takových sebou přináší požadavky na vývoj různých druhů materiálů. Roste poptávka po materiálech s lepšími užitnými vlastnostmi, novými funkcemi, nižší cenou atd. Mnoho z tradičních materiálů, jakými jsou například kovy, keramika, plasty nebo tradiční stavební materiály dnes již nemůže splnit nároky kladené na jejich vlastnosti v oblasti některých aplikací. I s ohledem na environmentální stránku (využití druhotných surovin) proto v posledních desetiletích dochází k neustálému vývoji v oblasti kombinace různých druhů materiálu v jediné struktuře, tj. k vývoji kompozitních materiálu.

Kompozitní materiály vznikají začleněním základního konstrukčního materiálu (plniva) do organické nebo anorganické matrice. Plnivem jsou obvykle částice, vlákna, whiskery, lamely nebo síťoví. Většina z výsledných materiálů vykazuje zlepšení požadovaných vlastností a rozsáhlejší možnosti aplikace.

Jedním z těchto typů materiálů jsou i alkalicky aktivovaná hlinitokřemičitá (geopolymerní) pojiva, která jsou využívána jako náhrada Portlandského cementu ve stavebním průmyslu. Základní surovinou pro výrobu těchto pojiv je hlinitokřemičitan přírodního nebo syntetického původu, který je "aktivován", resp. částečně rozpuštěn ve vysoce zásaditém prostředí ($\text{pH} > 11$). Vazby mezi oxidy hliníku a křemíku se rozpadají a při polykondenzační reakci vzniká trojrozměrná amorfní struktura [1].

Plněním anorganické hlinitokřemičité matrice různými druhy plniv vznikají kompozitní materiály s dobrými užitnými vlastnostmi, jako je pevnost v ohybu a tlaku, rázová odolnost, otěruvzdornost, tepelně izolační vlastnosti, odolnost vůči zvýšeným teplotám, vysoká životnost [2].

Kromě perspektivního využití v oblasti stavebního průmyslu byly materiály na bázi geopolymerních pojiv aplikovány jako lepidla žárovzdorných kovových materiálů, povlaky korozivzdorných ocelí, pěny pro vybrané aplikace, ke skladování toxických nebo radioaktivních odpadů nebo jako tepelná izolace [3].

V poslední době je vývoj v oblasti těchto materiálu zaměřen na optimalizaci jejich mechanických vlastností (především snížení křehkosti hlinitokřemičité matrice) vytvořením hybridní struktury, která vzniká přidáním organické složky do matrice kompozitu.

Tato diplomová práce je zaměřena na studium vybraných vlastností hybridní anorganicko-organické struktury na bázi geopolymerní matrice modifikované epoxidovou pryskyřicí.

TEORETICKÁ ČÁST

2 Hlinitokřemičitá pojiva

2.1 Základní charakteristika a vývoj

Hlinitokřemičitá pojiva patří do skupiny alkalicky aktivovaných anorganických materiálů. Základní surovinou pro přípravu jsou pevné hlinitokřemičitany, obvykle práškového charakteru, které se rozpouští (částečná dekompozice hydrolytickým štěpením) ve vysoce zásaditém roztoku aktivátoru za vzniku trojrozměrné pórovité struktury podobné zeolitům.

První zmínka o hlinitokřemičitanech jako pojivech pochází z doby neolitu, kdy tato pojiva byla využita jako stavební hmoty [4]. Využití pojiv na bázi hliníku a křemíku jako stavebního materiálu bylo zaznamenáno také ve středověku. Používaly se většinou materiály na bázi vápna, sopečného popela a křemičitého písku. Díky vynálezu portlandského cementu došlo v 19. století k významné redukci použití hlinitokřemičitých pojiv a k postupné standardizaci výroby páleného slínku [4].

V první polovině 20. století opět vzrůstá zájem o využití netradičních pojiv na bázi alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitých přírodních materiálů. V roce 1930 Kuhl studoval vlastnosti směsi strusky a roztoku KOH [4]. V roce 1940 vzniká první rozsáhlá laboratorní studie o bezslínkovém pojivu připraveném ze strusky rozpuštěné v roztoku NaOH [6], která jako první popisuje mechanismus procesu vytvrzení ve dvou krocích: uvolnění/disociace oxidů křemíku, oxidů hliníku a vápenatých hydroxidů v prvním kroku a formování hliníkokřemičitých strukturních řetězců za přítomnosti prvků alkalických kovů.

K zásadnímu průlomů ve vývoji hlinitokřemičitých pojiv dochází v roce 1967, kdy Glughovský popisuje novou třídu vápenných a sodných hlinitokřemičitých pojiv složených z jílových minerálů a alkalického roztoku. Tato pojiva pojmenoval „půdní pojiva“ [4].

Významný přínos v tomto vědním oboru má Davidovits, který objevil a zkoumal tekutá pojiva na bázi metakaolinu a rozpustného alkalického křemičitanu a které jako první označuje jako anorganické pryskyřice či polymery. Výsledná pojiva nazývá geopolymery právě díky jejich polymerní struktuře [5].

Jelikož hlinitokřemičitá pojiva zahrnují širokou oblast pojiv díky různorodosti vstupních materiálů, systém názvosloví je poměrně nejasný. Do této doby bylo použito více názvů pro tato pojiva. Kromě již uvedených jsou to například „anorganické polymery“, „geopojiva“, „hlinitokřemičité sklo“, „alkalicky vázaná keramika“ a různé další.

2.2 Složení pojiv

Anorganická pojiva představují spojení pevné hlinitokřemičité fáze a kapalných složek ve formě vodného roztoku alkalického křemičitanu.

Pevnou fázi systému představuje zdroj hlinitokřemičitanů, tj. materiál poskytující v dostatečné míře reaktivní oxidy hliníku a křemíku. Surovinou pro výrobu pojiva tak může být materiál syntetického nebo přírodního původu. Syntetické hlinitokřemičitany zahrnují vysokopepni strusku, ocelářskou strusku, granulovanou fosforitovou strusku nebo popel vytvořený při spalování uhlí. Z přírodních surovin jsou to převážně jílové minerály různého

chemického a strukturního složení, které mohou být, za účelem zvýšení reaktivity, tepelně zpracovány. Aktivátorem/rozpuštědlem je obvykle vodný roztok hydroxidů a křemičitanů alkalických kovů. Používají se také alkalické uhličitany nebo sírany [7].

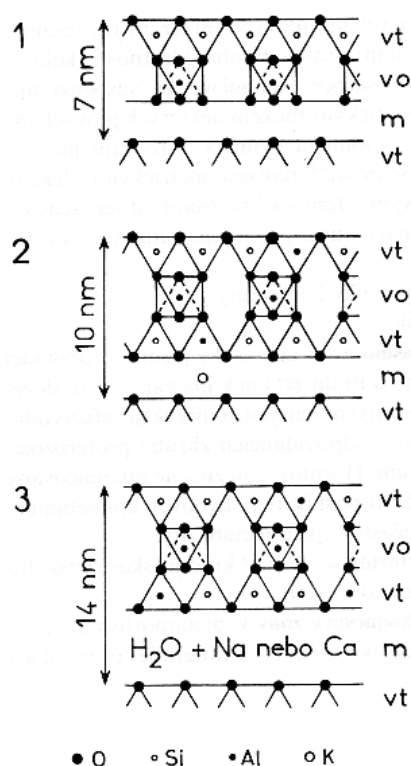
Tato diplomová práce řeší problematiku přípravy a charakterizace geopolymerního pojiva na bázi tepelně zpracovaného jílového minerálu, vysokopecní strusky a vodného roztoku křemičitanu sodného. Geopolymerní matrice je následně modifikována standardní epoxidovou pryskyřicí a vlastnosti vzniklého hybridního pojiva jsou popsány s ohledem na pevnostní, tepelné a strukturní charakteristiky připraveného kompozitu. Popis základních surovin je uveden v dalších podkapitolách.

2.2.1 Charakteristika pucolánů

Pucolán je přírodní hydraulicky aktivní látka. Je to křemičitý nebo hlinitokřemičitý materiál, který sám o sobě nemá schopnost vazby. Za přítomnosti hydroxidu vápenatého a vody však tvoří tuhnoucí sloučeniny, které jsou stále na vzduchu i pod vodou. Oxid křemičitý, který je přítomný ve struktuře pucolánu reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaného křemičitanu vápenatého (CSH gel). Schopnost vazby s hydroxidem vápenatým (za přítomnosti vody za normální teploty) určuje tzv. pucolánová aktivita, která je určená reakční kinetikou a množstvím oxidu vápenatého [8].

2.2.2 Jílové minerály

Jílové minerály patří do skupiny tzv. fylosilikátů. Tvoří převážnou část půd, zemin a jíílů. Jejich struktura je dvoj- nebo trojvrstevná, tvořená hexagonálními nebo nepravidelnými šupinkami. Dvojvrstevnými minerály jsou tzv. kaolinové minerály. Jejich struktura je tvořena střídajícími se vrstvami křemičitých tetraedrů a hlinitých oktaedrů (viz Obr. 1). Základem strukturním prvkem je tetraedr SiO_4 , který třemi kyslíky vytváří dvourozměrnou periodickou síť, čtvrtý kyslík směřuje kolmo na směr sítě. Základní jednotkou je $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. Oktaedrická síť je tvořena oktaedry $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$, kde tři atomy kyslíku (hydroxidu) jsou uloženy jako vrchní vrstva a tři jako spodní vrstva. Mezi nimi se nachází kationty [9].



Obrázek 1 Struktura jílových minerálů; 1 - kaolinit, 2 - illit, 3 - montmorillonit, vt - vrstva tetraedrů, vo - vrstva oktaedrů, m - mezivrstevní prostor [9]

2.2.2.1 Kaolinit

Kaolinit patří mezi velice hojné jílové minerály s názvem fylosilikáty. Vzniká při rozkladu hlinitokřemičitanů (živců, slíd a sopečného skla) ve vlhkém a teplém prostředí. Kaolinit je definován chemickým vzorcem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Jako u všech fylosilikátů je struktura kaolinitu tvořená tetraedrickými a oktaedrickými vrstvami. V případě kaolinitu jde o dioktaedrickou síť, kde oktaedrické kationty jsou obsazeny trojmocnými kationty (nejvíce Al a Fe). Ve struktuře se tedy střídá jedna tetraedrická a jedna dioktaedrická síť, přičemž symetrie krystalu je triklinická. Prostor mezi vrstvami je prázdný, vrstvy jsou spojeny vodíkovými vazbami [9,10, 11].

Kaolinit je charakteristický kyselým pH (pH = 4) a je zdrojem aktivního hliníku. Je obsažen v kaolinu, neznepevněné hornině reziduálního původu. Ve vlhkém stavu je plastický, po vyschnutí má sypkou konzistenci. Kaolin je významnou surovinou pro svoje široké využití. Těží a využívá se především pro výrobu keramiky a porcelánu, dále v oblasti nátěrových hmot, výroby papíru, ve stavebnictví při přípravě šamotu a žáruvzdorných cihel nebo v oblasti gumárenství [9].

2.2.2.2 Metakaolin

Metakaolin je komplexní pucolánový materiál vytvořený kalcinací tj. tepelnou aktivací kaolínu. V rozsahu teplot 500 – 800°C se z kaolinitu odstraní voda a vzniká bezvodý amorfni hlinitokřemičitan, metakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Přeměna kaolinitu na metakaolin je endotermní proces, který vyžaduje velké množství dodané energie potřebné k uvolnění vázaných hydro-

xylových iontů. Vlivem odchodu vody vzniká silně porézní struktura. Teplota výpalu, krystalová struktura a velikost a měrný povrch zrn původního kaolinitu mají vliv na reaktivitu metakaolinu [8].

Metakaolin je materiál ekologicky nezávadný, má dobrou tepelnou a chemickou odolnost. Díky těmto vlastnostem se hojně využívá jako přísada do cementových pojiv. Výměnou 8 – 20 % portlandského cementu za metakaolin se vyrábí betonová směs, která vykazuje příznivé technologické vlastnosti. Dochází ke snížení propustnosti betonu, zvýšení pevnosti a odolnosti proti agresivním vlivům okolí [8, 9].

Kromě tohoto může být metakaolin využit například jako barevný pigment, plnivo směsí lisovacích forem, nebo jako regulátor reologických vlastností různých druhů směsí na bázi keramiky.

Vysoce reaktivní metakaolin reaguje s hydroxidem vápenatým při pokojové teplotě a v přítomnosti vlhkosti za vzniku silného pomalu tvrdnoucího cementu. Je tvořen čišťeným kaolinitem, vypáleným obvykle v rozsahu teplot 650 – 700°C v rotační peci. Vysoce reaktivní metakaolin je také zodpovědný za urychlení hydratace portlandského cementu. Snižuje poškozování betonu na bázi reakce hydroxidu alkalického kovu a oxidu křemičitého, což může být užitečné při použití drčeného skla jako plniva. Množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$, které se může vázat na metakaolin, je měřeno pomocí Chapellova testu [9].

2.2.3 Vodní sklo

2.2.3.1 Základní charakteristika

Vodní sklo je obecný název pro vodný roztok křemičitanu alkalických kovů. Vzniká reakcí oxidů křemíku (SiO_2) a oxidů alkalických kovů (M_2O), kde výsledná směs je rozpuštěna ve vodě.

Vodní sklo bylo známo již v 16. století, kdy byli prováděny první pokusy výroby ze směsi křemičitého písku a oxidu vápenatého. Vynález vodní skla se ale datuje do 19. století, kdy chemik Johann Nepomuk von Fuchs analyzoval v čisté formě látku, kterou pojmenoval vodní sklo. Za jeho pomoci byly vypracovány postupy výroby sodného i draselného systému. Na základě jeho studií se později začalo s průmyslovou výrobou vodního skla [12].

Základní surovinou pro výrobu vodního skla je látka, obsahující oxid křemičitý přírodního nebo syntetického původu. Většinou se používá přírodní křemičitý písek, který reaguje s alkalickými uhličitany nebo hydroxidy za vzniku křemičitanu, který se rozpustí ve vodě a vzniká tak alkalický vodný roztok. Touto cestou probíhá nejčastěji příprava sodných a draselných systémů, vzácněji lithných [13].

Reakce je definována vztahem [5]:



kde:

x = stupeň polymerace

z = množství molekul vody

M = prvky skupiny alkalických kovů

2.2.3.2 Vlastnosti

Jednou ze základních vlastností, které definují vodní sklo, je molární poměr, tj. poměr molů $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$, kde $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$. Tento se jinak nazývá i křemičitý modul. Kromě molárního poměru slouží ke stanovení chemického složení křemičitanu i hmotnostní poměr, což je poměr hmotnostních dílů SiO_2 ku M_2O . Mezi těmito dvěma veličinami existuje převodník, který napomáhá dle molárního poměru určit hmotnostní a naopak. Jelikož molární hmotnost oxidů křemíku a oxidu sodíku jsou téměř stejné, i poměr molů a hmotnostních dílů je u sodných vodních skel malý. Nicméně, u draselných systémů je rozdíl o poznání větší [5, 14].

U definovaných křemičitanů nabývá molární poměr určitých stanovených hodnot. Například z orthokřemičitanu rozpuštěného ve vodě vzniká vodní sklo s modulem 0,5. Metakřemičitaný mají modul o hodnotě 1, dikřemičitaný o hodnotě 2, a tetrakřemičitaný o hodnotě 4. Hodnota křemičitého modulu se u průmyslově vyráběných vodních skel pohybuje v rozmezí 1,6 – 4 [5].

Mezi další parametry určující vodní sklo patří viskozita. Jak u sodných systémů, tak u skla draselného jde o funkci koncentrace, hustoty, modulu a teploty. Při stejné koncentraci však může být viskozita křemičitanu draselného až desetinásobně nižší než je tomu u roztoku křemičitanu sodného. Při dané teplotě a rostoucím modulu a koncentraci viskozita roste. Roztok tak částečně přechází v gel [14].

Další vlastnosti charakterizující vodní sklo je hustota. Na základě hustoty se zjišťuje koncentrace roztoku a taky složení výchozího křemičitanu. Pro určitou koncentraci platí, že čím vyšší je modul skla, tím nižší je hustota. Hustota je také závislá na obsahu sušiny a nepřímo na teplotě. Se zvyšující se teplotou hustota klesá [14].

Hodnota pH je v první řadě závislá od koncentrace alkalických prvků přítomných ve skle. Vodní skla jsou roztoky solí silné zásady a slabé kyseliny, jsou tudíž značně alkalická. Vysoká hodnota křemičitých roztoků je zachována až do doby úplné neutralizace alkálie. Hodnota pH u běžně dostupných vodních skel se pohybuje v rozmezí 10,9 – 13,5. Sodné roztoky křemičitanu obsahující metakřemičitaný o molárním poměru 1 dokonce vykazují hodnoty pH převyšující 13,5. Při obsahu vyšším jak 5% se chovají jako žíravina [16].

Hodnota pH je nejdůležitější vlastností křemičitanů určující stabilitu roztoků s vysokým molárním poměrem, tj. křemičítým modulem. Čím vyšší je pH, tím se zvyšuje i stabilita roztoku [5].

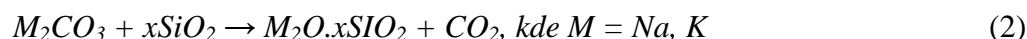
2.2.3.3 Výroba

Při výrobě vodného roztoku křemičitanu se uplatňují zejména dva postupy:

a) Příprava vodního skla tavením

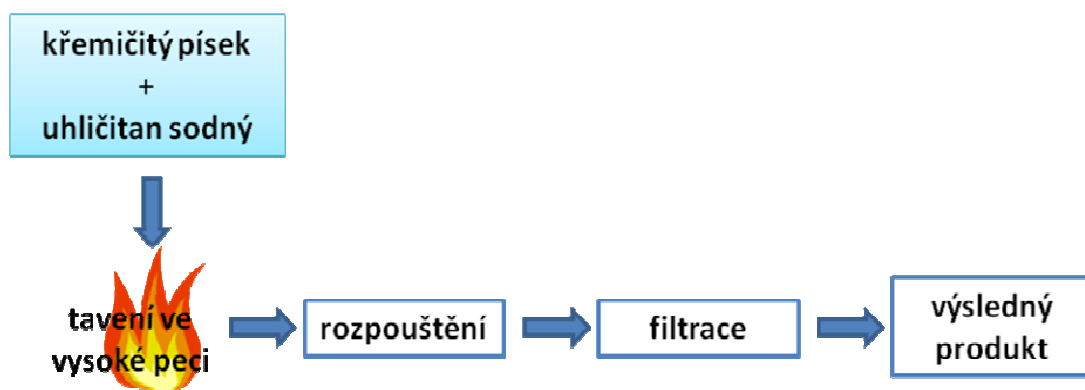
Tento druh přípravy vodního skla patří mezi nejstarší postupy. Jde v podstatě o tradiční přípravu sklářské suroviny pro výrobu skleněných předmětů. Bylo popsáno více druhů postupů, jakými se dá docílit příprava produktu, ale všechny se opírají o stejný princip. Ten spočívá v zahřátí vstupních surovin poskytujících SiO_2 a M_2O na teplotu tavení. Roztavená sklovina se prudce zchladí. Tím dojde k jejímu rozpraskání na jemnou drť, která se následně za zvýšené teploty a tlaku rozpouští v horké vodě nebo vodní páře. Draselná vodní skla se rozpouští až 10 krát rychleji než je tomu u sodných vodních skel [15].

Reakce definující popsany postup [14]:



Vstupní surovinou poskytující oxid křemíku je většinou sklářský písek (obsahuje cca 70 – 75% SiO₂). Tavidlem jsou alkalické oxidy (soda nebo potaš), které se získávají tepelným rozkladem především hydroxidů nebo uhličitanů. Reakce probíhají ve sklářské vanové peci už při teplotách kolem 700°C. Davidovits publikuje, že pro dostatečnou rychlost reakce je nutná teplota kolem 1400°C [5], viz Obrázek 2, který ukazuje schematický popis celého procesu.

Dle poměru vstupních surovin a molárního poměru oxidů křemíku a alkalických kovů se připravují alkalické křemičitany s modulem 0,5 – 4. Tímto způsobem se připravují všechny typy skel [15].

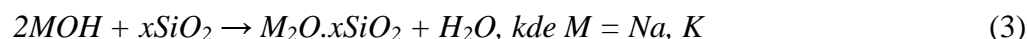


Obrázek 2 Výroba vodního skla tavením

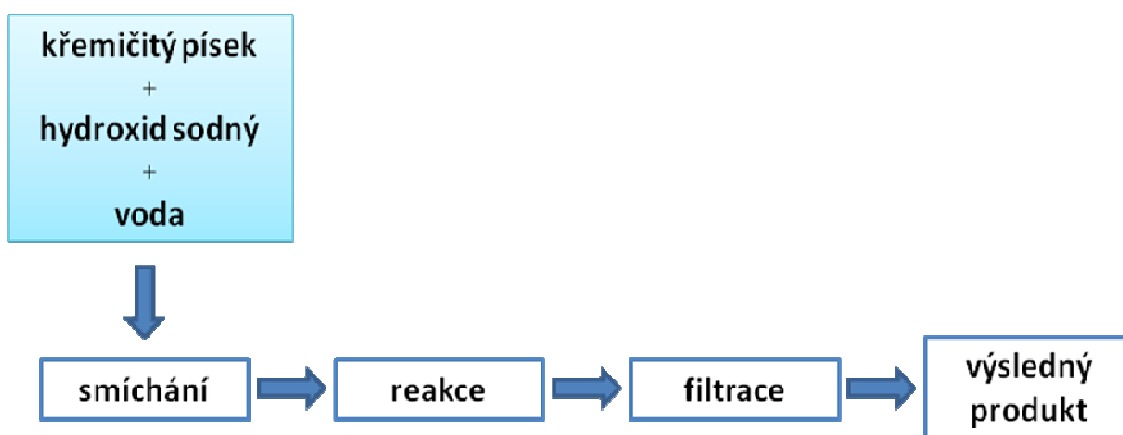
b) Příprava vodního skla hydrotermálním procesem

Tento typ výroby vodního skla je postaven na přímém rozpouštění vstupních surovin ve vodě. V uzavřené tlakové nádobě, tj. autoklávu se za zvýšené teploty a tlaku (~120°C, ~ 2 MPa) rozpouští zdroj SiO₂ v prostředí alkalického uhličitanu nebo hydroxidu.

Hydrotermální postup je charakterizován následující rovnicí [14]:



Během procesu se do autoklávu může přidávat řada organických nebo anorganických aditiv, které mění nebo vylepšují vlastnosti vodního skla [16]. Výsledkem je roztok kyseliny křemičité v koloidním stavu s částicemi velkými několik desítek nanometrů. Tento roztok za zvýšené teploty reaguje se záměrně přidanými kladnými ionty, které poté kyselinu neutralizují. Tímto způsobem se vyrábí kromě sodných a draselných vodních skel i skla obsahující amoniak či dusík a určitý podíl organických skupin [15]. Popis přípravy je uveden na Obr. 3.



Obrázek 3 Výroba vodního skla hydrotermálním procesem

2.2.3.4 Použití

Použití vodního skla je poměrně široké, uplatňuje se v různých odvětvích průmyslu. V oblasti restaurování soch se používá pro ochranu a sanaci umělého kamene. Vodní sklo je možné dále využít jako plnivo do mýdel, přísadu odmašťovacích a čisticích prostředků, pojivo slévárenských forem a jader, v čistírnách odpadních vod jako odstraňovač těžkých kovů, pro urychlení tuhnutí cementových příměsí, mineralizaci dřevěných konstrukcí jako ochrana proti požáru.

Široké využití nachází vodní sklo pro vytvoření injektážních směsí, které mají výborné hydroizolační vlastnosti. Využívá se k tomu koloidní disperze sodného vodního skla, tzv. dezalkalizované vodní sklo, ve formě gelu. Ten se vstříkne do dané struktury, kde ztuhne a tím vytvoří vrstvu nepropustnou pro vodu.

Vodní sklo se také využívá pro impregnaci a ochranu materiálů a povrchů. Nanáší se tenká vrstva skla, která je odolná vůči vodě a jiným druhům médií (např. různé druhy chemických látek nebo oleje).

V oblasti papírenského průmyslu se sodné křemičitaný uplatňují jako silikátové lepidla pro lepení papíru a fólií. Vhodné je využití křemičitanů s modulem 2,8 – 3,2 z důvodu vyššího obsahu polymerního oxidu křemičitého. Jejich výhodou je dobré šíření a pronikání a dobrá tvorba lepeného spoje. Spoje jsou pevné a odolné vůči teplu a částečně i vůči vodě. Lepidla pro speciální aplikace mohou být modifikovány hlinou, kaseinem (mléčný protein) nebo jinými organickými přísadami [14].

2.3 Struktura pojiv

Alkalicky aktivovaná hlinitokřemičitá pojiva jsou směsí pevné a kapalné fáze. Pevná fáze je zdrojem reaktivního hliníku a křemíku. Kapalná fáze je vysoce alkalický roztok. Tyto dvě fáze mohou být míchány v různých poměrech.

Proces vytvoření výsledné struktury odpovídá podmínkám vzniku molekulových sít - zeolitů. Reaktivní křemík a hliník se rozpouští v médiu za vytvoření poly-hydroxy-hlinitokřemičitých komplexů. Strukturou je trojrozměrná síť, která se právě podobá struktuře zeolitů. Vzniká tzv. NASH gel, přesněji řečeno $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gel. Tímto se tento proces úplně odlišuje od hydratace portlandského cementu, kde hlavním produktem reakce je $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vá-

penno-křemičitý gel. Ve výsledné struktuře hlinitokřemičitého pojiva se nachází různě natočené tetraedry hliníku a křemíku. Atomy alkálie nahrazující elektrický náboj substitucí hliníku a křemíku a jsou umístěny v dutinách sítě.

Glukhovskij popsal a připravil model, který popisuje mechanismus celé reakce, kde řada jednotek z původní nestabilní struktury vede k vytvoření dalších koagulačních struktur, které kondenzují za vzniku hydratovaného výrobku [4].

Celá reakce se tak dá rozdělit do třech základních kroků [4]:

- a) **Destrukce (a koagulace)**, která zahrnuje roztržení vazeb Si-O-Si a Al-O-Si v základním materiálu vlivem přidání alkálie. Vzniklé anionty jsou neutralizovány právě přítomností kovových kationtů alkálie. Vytváří se Si-O-Na⁺ vazby zabraňující zpětné reakci. Dochází k transportu reakčních strukturních jednotek a k vývoji koagulované struktury.
- b) **Koagulace (a kondenzace)**, kdy se zvyšuje míra kontaktu mezi rozloženými produkty. Formuje se koagulační struktura a začíná probíhat proces polykondenzace. Stupeň polykondenzace je závislý od stavu rozpuštěných iontů a existence či neexistence podmínek potřebných pro precipitaci gelu. Kondenzace kyseliny křemičité probíhá přednostně při takových hodnotách pH, kdy dochází k disociaci kyseliny na jednotlivé molekuly. Při pH větším než 7 dochází k roztržení Si-O-Si vazeb za vzniku Si(OH)₄ komplexů. Jejich kondenzací se vytváří nové Si-O-Si vazby.
- c) **Kondenzace (a krystalizace)**, kde částice přítomné z původní pevné fáze spolu s mikročásticemi vytvořenými kondenzací podporují precipitaci (vysrážení) produktu. Mineralogické složení původní fáze, struktura alkálie a podmínky tvrdnutí jsou faktory, které ovlivňují kvantitativní a kvalitativní složení produktů krystalizace.

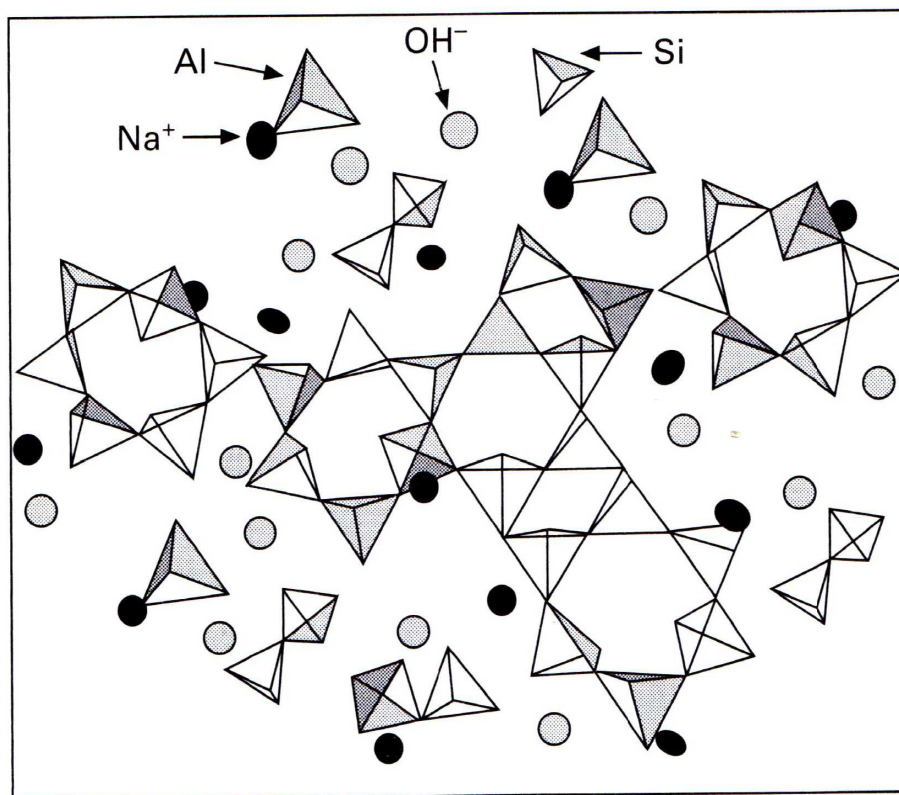
Trochu jiný popis celého procesu vytváření výsledné struktury popsali Fernández-Jiménez a Palomo. Navrhli grafický model mikrostrukturního vývoje alkalicky aktivovaného hlinitokřemičitého pojiva, připomínající syntézu zeolitů.

V první fázi dochází k rozpouštění skelné nebo amorfní složky pevných částic vlivem přidání alkálie. Alkálie mění iontovou sílu směsi, což má za následek přerozdělení elektronové hustoty kolem atomů křemíku. Tím dojde k roztržení Si-O-Si vazeb. Tento mechanismus platí pro první etapu rozpouštění pevných částic, kde se hlinitany a křemičitany uvolňují jako monomery. Stupeň rozpouštění závisí na pH média a přítomnosti ostatních složek systému.

Menší molekuly se shlukují do větších molekul, které poté precipitují ve formě gelu (polymerní precipitace). Podmínky této fáze určují tvorbu metastabilní sloučeniny bohaté na hliník. Křemičité a hlinité tetraedry se nejprve spojují dohromady a vytváří kruhy obsahující čtyři sekundární tetraedrické jednotky. Kationty, které neutralizují elektrický náboj vzniklý nahrazením křemíku hlinitým čtyřstěnem, jsou umístěny v mezerách vlevo ve struktuře. Vyšší obsah hliníku v tomto reakčním meziprojektu (Gel 1) je vysvětlen vyšším obsahem Al³⁺ iontů v alkalickém prostředí v prvním stádiu procesu. Obsah hliníku v médiu je dán skutečností, že hliník se rozpustí rychleji než křemík (Al-O vazby jsou slabší než Si-O vazby).

Jak proces pokračuje, dochází k roztržení více Si-O vazeb původní pevné fáze. Roste koncentrace křemíku a přechodný reakční Gel 1 přechází v Gel 2. Později vzniká trojrozměrné uspořádání, nicméně jen v měřítku atomů nebo nanometrů.

V měřítku mikrostruktury je hlavním reakčním produktem amorfní hlinitokřemičitý N-A-S-H gel, jak je vidět na Obrázku 4. Jeho chemické složení závisí na původním materiálu, typu alkalického aktivátoru a podmínkách reakce [4].



Obrázek 4 Dvourozměrný strukturní model NASH gelu [7]

3 Epoxidové pryskyřice

3.1 Základní informace

Epoxidové pryskyřice jsou látky patřící do skupiny reaktoplastů. První zmínka pochází z roku 1891, kdy Lindeman studoval reakce epichlorhydrinu s fenoly. Základem pro výrobu epoxidových pryskyřic byl ale výzkum Shlacka, který ve třicátých letech zkoumal glycidylethery Bisfenolu A určené pro výrobu polymerů [17].

Ve třicátých letech vznikla v USA a Švýcarsku řada patentů, které ale byly zaměřeny na využití pryskyřic na dentální protetiku. Ve čtyřicátých letech tak začala průmyslová výroba epoxidových pryskyřic. V České republice se začali vyrábět v roce 1953 a v sedmdesátých letech byla ČR jedním z předních výrobců [18].

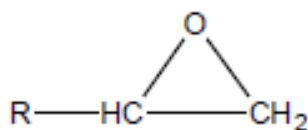
Později bylo zvažováno použití epoxidových pryskyřic pro výrobu skleněných vláken vyztužených plastů. Jejich cena ale byla oproti běžně používaným polyesterovým pryskyřicím řádově vyšší, proto byly epoxidy vyvinuty pro takzvané high-tech aplikace nebo moderní kompozity využívající pokročilé typy výtuh jako uhlíková vlákna nebo Kevlar [17].

Dnes je známo přes pětadvacet různých druhů epoxidových pryskyřic s celosvětovou produkcí přes stotisíce tun.

3.2 Struktura a výroba

Epoxidové pryskyřice jsou polymerní syntetické sloučeniny, které obsahují oxiranové (epoxidové, ethylenoxidové) jednotky ve strukturní molekule [18].

Epoxidová skupina neboli epoxid, je cyklický ether se třemi atomy v kruhu (viz Obr. 5). Díky tomu, že tyto atomy tvoří téměř rovnostranný trojúhelník, je molekula epoxidu energeticky bohatá a tím velice reaktivní. Vysoká reaktivita pryskyřic, jako i chemická odolnost, nízké smrštění při vytvrzování a především vysoká přilnavost k mnoha jiným materiálům byla důvodem masivního rozšíření použití epoxidů v různých průmyslových aplikacích [19].



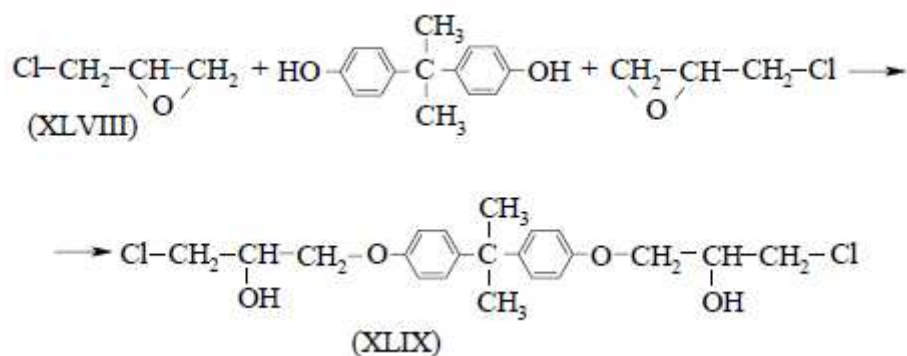
Obrázek 5 Epoxidová skupina [20]

Existují dvě základní skupiny epoxidových pryskyřic:

- typy obsahující glycidylové skupiny – tyto se dále dělí na glycidylethery, glycidylestery a glycidylaminy připravované prostřednictvím kondenzačních reakcí vhodných surovin
- alifatické nebo cykloalifatické epoxidové pryskyřice – jsou připravovány peroxidací olefinů

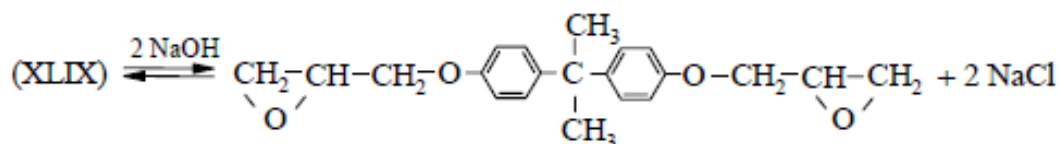
Většinu světové produkce epoxidových pryskyřic představují glycidylethery Bisfenolu A (dianu, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu). Jejich příprava spočívá v alkalické polykondenzaci bisfenolu A s epihalogenhydrinem (epichlorhydrin, případně dichlorhydrin) [18].

Postup reakce je zobrazen na Obrázku 6 a 7:



Obrázek 6 Schéma adice epichlorhydrinu na Bisfenol A [21]

Prvním krokem reakce je adice oxiranové skupiny epichlorhydrinu (XLVIII, Obr. 6) na hydroxyl fenolu dianu, viz Obrázek 6. Vzniká diandichlorhydrinether (XLIX, Obr. 6), u kterého přidáním alkálie dochází k odštěpení chlorovodíku (Obr. 7). Vedlejším produktem se stává sůl a voda. Tato reakce je rovnovážná, tudíž v prepolymeru zůstává určité množství chlorhydrinových skupin. Epoxidové skupiny nízkomolekulární pryskyřice se mohou vázat na další molekuly dianu za vzniku vyšších oligomerů [21].



Obrázek 7 Odštěpení chlorovodíku z diandichlorhydrinetheru [21]

Charakter pryskyřice závisí od molární hmotnosti oligomerů a stupně polymerace. Molární hmotnost oligomerů se reguluje vzájemným množstvím dianu a epichlorhydrinu. Běžně se připravují pryskyřice o střední molární hmotnosti v rozmezí od 400 do 4000 g.mol⁻¹. Nízkomolekulární pryskyřice jsou viskózní lepkavé kapaliny, zatímco pryskyřice o vyšší molární hmotnosti jsou tuhé hmoty. K výrobě vysokomolekulárních pryskyřic se používají zejména dva postupy. Buď je to přímá kondenzace se sníženým obsahem epichlorhydrinu nebo polyadice oligomeru s dalším dianem. V obou případech se používají katalyzátory, jako například N-ethylpiperidin, chorid lithný, uhličitan sodný a jiné [18,21].

3.3 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Nízkomolekulární monomery a oligomery (prepolymery) jsou rozpustné a lehce tavitelné látky, které nemají velké využití. Po vytvrzení však dosahují pryskyřice řady nových vlastností jako je dobrá pevnost, teplotní odolnost, nízké smrštění apod. Na polymerní strukturu o požadovaných vlastnostech se převádějí procesem vytvrzení, resp. zesíťováním [18].

Vytvrzení je tedy chemická reakce, při které epoxidové (ale i hydroxylové) skupiny prepolymeru reagují s tvrdidlem za vzniku vysoce zesíťované trojrozměrné struktury. V závislosti na volbě tvrdidla se dá vytvrzovat již při pokojových teplotách až do 200 °C [19].

Tvrdidlem se rozumí látka, která :

- a) je schopna reagovat s epoxidovými, případně hydroxylovými skupinami prepolymeru (polyadice) tak, že se tyto skupiny stanou součástí vytvořené sítě. Do této skupiny patří polyaminy, polykarboxilové kyseliny a anhydridy, aminoamidy, polysulfidy, ftalanhydrid a jiné [18].
- b) iniciuje polymeraci epoxidových skupin, takže vzniká struktura tvořená jen segmenty epoxidové pryskyřice, tvoří tzv. homopolymery. Sem patří komplexní katalyzátory, Lewisovy kyseliny a báze [18].

Některá tvrdidla však vytvářejí reakci, kde polyadice a polymerace probíhají současně. Výsledkem je síť, kde jsou obě vzniklé struktury přítomny vedle sebe [18].

K vytvrzení epoxidových pryskyřic se používá poměrně široká škála tvrdidel. Od druhu a množství tvrdidla se odvíjí výsledné vlastnosti pryskyřic, teplota skelného přechodu, kinetika vytvrzování, hustota zesíťení i oblast použití.

Proces síťování probíhá pomocí sol-gel metody. Se zvyšováním poměru počtu zreagovaných funkčních skupin k jejich počátečnímu počtu (tzv. konverze) se zvyšuje relativní molekulová hmotnost a polydisperzita částic. Je to díky tomu, že číselně střední molekulová hmotnost roste pomaleji než hmotnostní průměr. Pro síťovací proces je charakteristický bod gelace. V tomto bodě se v systému objeví nekonečná struktura (střední relativní molekulová hmotnost dosáhne nekonečné hodnoty), což se vizuálně projeví jako ztráta tekutosti a přítomnost nerozpustného podílu. Se zvyšující se konverzí se kapalný rozpustný systém (sol) postupně zabudovává do vznikající nekonečné trojrozměrné sítě (gel). S poklesem solu a růstem podílu gelu klesá relativní molekulová hmotnost solu. Fáze sol při vytvrzení prakticky vymizí. S rostoucím podílem gelu současně roste i jeho stupeň síťování (tzv. síťová hustota), který určuje výsledné vlastnosti vytvrzené pryskyřice. S růstem síťové hustoty se zkracuje délka řetězců [18].

Průběh vytváření gelu a síťování je ovlivněn více faktory, zejména difuzním řízením vytvrzovací reakce. To začne ve chvíli, kdy systém při vytvrzení prochází skelnou oblastí. U většiny systémů se zvyšující se konverzí roste i teplota skelného přechodu. Pokud tato teplota přesáhne teplotu vytvrzení o několik desítek stupňů, přeměna sol systému v gel fázi se vlivem difuze zastaví ještě před zreagováním všech funkčních skupin [18].

3.4 Vlastnosti

Správně vytvrzené epoxidové pryskyřice vykazují vlastnosti, které jsou žádoucí v řadě aplikací. Jsou to především [20]:

Chemická odolnost – díky přítomnosti C – C vazeb jsou pryskyřice odolné vůči zásadám a zředěným roztokům kyselin. Odolnost stoupá s délkou řetězce a stupněm zesíťení.

Teplotní odolnost – tato vlastnost do značné míry závisí na typu vybraného tvrdidla a stupni zesíťení. Použití tvrdidla s aromatickým jádrem zaručí vyšší teplotní odolnost pryskyřice než je u použitých alifatických tvrdidel [19]. V závislosti na typu systému pryskyřice odolávají teplotám 80 – 250 °C.

Elektroizolační vlastnosti – závisí od druhu použitého tvrdidla. Zvyšují se u systému, kde se používá jako tvrdidlo anhydrit kyseliny ftalové nebo anilínová pryskyřice.

Malé smrštivost při vytvrzení – smrštivost pryskyřic opět ovlivňuje typ vybraného tvrdidla ale i vytvrzovací podmínky. Například, při teplotě 100°C je smrštění na úrovni 0,7%.

Pryskyřice vykazují dobrou adhezi k většině materiálů a vysokou mechanickou pevnost. Epoxidové pryskyřice mohou být připraveny od typů na bázi viskózních kapalin až po tuhé pryskyřice.

3.5 Použití

Díky svým vlastnostem nacházejí epoxidové pryskyřice poměrně široké využití v různých průmyslových odvětvích. Největší využití pryskyřic je v oblasti průmyslu nátěrových hmot. Jako dvousložkové barvy a laky se využívají především k ochraně betonových, kovových, dřevěných a jiných povrchů. Výhodné je jejich použití v oblasti vodou ředitelných nátěrových hmot, práškových nebo i bezrozpuštědlových nátěrových hmot [18].

Vysoká adheze pryskyřic k široké škále materiálů (keramika, porcelán, kovy, sklo, pryže, dřevo atd.) dává prostor pro využití pryskyřic jako lepidel. Lepidla na bázi epoxidů se používají v elektrotechnice, ve strojírenství například k lepení brusných kotoučů, břitů obráběcích nástrojů i v leteckém průmyslu pro náročnější konstrukční aplikace.

Poměrně známé je použití epoxidových pryskyřic do kompozitních systémů. Skleněná vlákna dodávají epoxidovým laminátům vysokou pevnost v tahu i tlaku, dobrou tvarovou stálost za tepla a odolnost k agresivnímu prostředí. Uplatnění nacházejí v elektrotechnice (podkladové desky pro tištěné spoje, profilové izolanty pro elektrické zařízení atd.), v oblasti letectví (části trupu a křídel letadel, podlahy letadel, anténní systémy), kde se často skleněná vlákna nahrazují vlákny borovými nebo uhlíkovými nebo v chemickém průmyslu při přepravě ropných produktů (potrubí, skladovací nádrže atd.) [18].

Další oblastí uplatnění pryskyřic na bázi epoxidů je například stavebnictví (spojování stavebních prvků, odlévání podlah, které jsou odolné silnému namáhání, ochrana a opravy betonu). Licí pryskyřice se používají v elektrotechnickém průmyslu při zalévání transformátorů, jako izolátory a ve strojírenství při výrobě nástrojů a forem [18].

4 Hybridní kompozitní materiály

4.1 Definice kompozitních materiálů

Materiál, který označujeme jako kompozit, se obvykle skládá ze dvou nebo více různých fází. Tyto fáze jsou navzájem nerozpustné a mají odlišné chemické složení. Abychom mohli materiál nazvat kompozitem, musí splňovat tři základní kritéria [23]:

- materiál obsahuje různé složky v dostatečné velikosti, větší než 5%,
- fáze jednotlivých složek mají různé vlastnosti a v důsledku toho má výsledný kompozit výrazně odlišné vlastnosti od vlastností přítomných složek systému,
- kompozitní systém vzniká mícháním a spojováním jednotlivých složek různými způsoby a prostředky.

Základem kompozitního materiálu je matrice neboli pojivo. Je to spojená fáze systému. Do matrice se přidává nespojitá fáze, kterou představuje plnivo nebo výztuž. S ohledem na typ matrice (kovová, polymerní atd.) se kompozity dělí na několik základních skupin [23]. Plnivem dvousložkových systémů mohou být částice nebo vlákna. Druh částic, jejich velikost a distribuce ovlivňují výrazným způsobem vlastnosti kompozitního materiálu. Materiály plněné vlákny obsahují vlákna vysoké pevnosti a tuhosti se zřetelným odlišením jednotlivých komponent. Na vlastnosti systému má vliv délka a objem vláken, jejich orientace a adheze k matici [24].

4.2 Charakteristika hybridních systémů

Trend v oblasti zlepšování vlastností stávajících kompozitů směřuje k vyvoji tzv. hybridních kompozitních materiálů. Termín hybridní materiál je používán pro různé systémy zahrnující širokou oblast různých materiálů. Mezi hybridní kompozity patří materiály, u kterých:

- jedna matrice obsahuje různé typy plniva, tj. obsahuje směs vláknového a částicového plniva,
- dochází ke kombinaci více druhů složek v jedné matici, vytváří se „směs“ matic,
- jsou skombinované obě předchozí možnosti.

Možnosti spojování různých druhů materiálů s odlišnými vlastnostmi umožňuje vytvářet nové systémy požadovaných mechanických charakteristik. Dochází ke zlepšení pevnosti, tuhosti i houževnatosti, ke snížení hmotnosti, případně nákladů na výrobu. Tyto a další vlastnosti dávají hybridním kompozitům možnost širokého uplatnění, především ve stavebním, automobilovém ale i leteckém, lodním a kosmickém průmyslu. Příkladem může být například materiál s termostabilní strukturou, která ani vlivem změny teploty nemění svoje rozměry. Toho je možné docílit použitím vhodné kombinace vláken jako výztuže. Borová nebo skelná vlákna mají pozitivní podélný součinitel tepelné roztažnosti. Naproti tomu aramidová nebo uhlíková vlákna mají součinitel negativní. Použitím obou typů vláken v určitém poměru se docílí struktura s nulovou tepelnou roztažností [23].

Kromě jiných se vývoj v oblasti hybridních kompozitních materiálů zaměřuje i na studium vlastností a chování anorganicko-organických kompozitů. Základem těchto materiálů je matrice zpravidla obsahující dvě složky, které podléhají smísení na molekulární úrovni. Jedna z nich je organické a druhá anorganické povahy.

Existuje řada přírodních materiálů, které jsou složeny z různě rozmístěných organických a anorganických částí o velikosti nanometrů. Ve většině případů anorganická část poskytuje mechanickou pevnost a celkovou strukturu materiálu, zatímco organická část slouží ke spojení anorganických stavebních částí. Typickým příkladem těchto materiálů v přírodní podobě jsou kosti nebo perleť [25].

Rozvoj hybridních systémů a nanotechnologií ale není dílem posledních desetiletí. Technologie míchání organických a anorganických složek do jednoho systému byla známá už ve starověku, kdy se tímto způsobem připravovaly různé druhy barviv. Ve středověku byl známý postup barvení skla, kdy se do sklářské hmoty přidávali koloidní částice zlata nebo jiných kovů. Nicméně, až na konci dvacátého a začátku jednadvacátého století se oblastí nanotechnologií a hybridních kompozitů začali zabírat i vědečtí pracovníci, zejména díky rozvoji nových metod pro charakterizaci různých fyzikálně chemických vlastností těchto materiálů [25].

Termín nano- a nanokompozitní se v souvislosti s hybridními kompozity používá často. Někteří autoři [25, 26] se domnívají, že neexistuje jasná hranice mezi hybridními anorganicko-organickými materiály a anorganicko-organickými nanokompozity. Termín nanokompozitní se používá, pokud je velikost částic (anorganických nebo organických) definovaná v rozmezí 1 – 100 nm. Toto je základní spojitost mezi oběma systémy, protože hybridní kompozity ve své struktuře taktéž obsahují molekuly/částice, například velké anorganické shluky, které mají délku v řádech nanometrů. Jako nanokompozit je definovaný materiál, který obsahuje oddělené konstrukční částice v příslušné velikosti (nanočástice, nanotrubičky, nanovrstvy) začleněné do organické polymerní matrice, zatímco termín hybridní kompozit se používá v případě, že anorganické částice jsou vytvářeny in situ pomocí molekulárních prekurzorů v podmínkách sol-gel reakcí.

4.3 Způsob přípravy

Základem pro studium anorganicko-organických hybridních systémů bylo popsání principu sol-gel metody. Princip této metody spočívá v přípravě koloidní suspenze, tj. solu, z kterého se přidáním dalších složek vytváří viskózní gel a následně pevný materiál. Tento proces je podobný organické polymeraci, kde z částic na molekulární úrovni vzniká kompaktní materiál. Na rozdíl od jiných postupů výroby anorganických materiálů je sol-gel proces významně aplikován v procesu výroby keramických produktů [25].

Hnací silou pro rozvoj široké oblasti anorganicko-organických hybridních kompozitů byl zejména sol-gel proces na bázi křemíku. Důvodem byly vlastnosti křemíku, zejména dobrá zpracovatelnost a stabilita Si-C vazeb při tvorbě síťové struktury sestávající z částic oxidu křemičitého. Toto umožnilo připravit organicky modifikovaný anorganický systém (síť) v jediném kroku.

4.4 Výhody hybridních systémů

Nesporně největší výhodou anorganicko-organických hybridních materiálů je možnost kombinovat často odlišné vlastnosti anorganických a organických složek v jednom materiálu v závislosti na poměru anorganické a organické fáze, jak ukazuje Tabulka 1.

Vlastnosti	Organická fáze	Anorganická fáze
<i>Mechanické vlastnosti</i>	Pružnost, tvárnost	Tvrdost, pevnost, křehkost
<i>Propustnost</i>	Hydrofobní, propustný pro plyny	Nizká propustnost pro plyny
<i>Elektrické vlastnosti</i>	Izolanty až vodiče, redoxní vlastnosti	Izolanty až polovodiče, magnetické vlastnosti
<i>Zpracovatelnost</i>	Vysoká (liti, tváření, tvorba vrstev a povlaků)	Nizká pro prášky, vysoká pro sol-gel povlaky
<i>Hustota</i>	0,9 – 1,2	2 – 4
<i>Teplotní odolnost</i>	Nizká (méně než 350°C)	Vysoká (100°C a víc)

Tabulka 1 Srovnání vlastností organické a anorganické fáze

Vzhledem k mnoha možným různým kombinacím základních komponent vzniká velká řada nových materiálů se širokým spektrem známých i dosud neznámých vlastností. Mezi další výhody se řadí možnost vytvořit multifunkční materiály. Příkladem je začlenění anorganických částic nebo nanočástic se specifickými optickými, elektronickými nebo magnetickými vlastnostmi do organické polymerní matrice. Mezi nejzajímavější vlastnosti těchto hybridních materiálů se řadí jejich zpracování a postup výroby. Na rozdíl od čistě pevného skupenství anorganických materiálů, které často vyžadují zpracování za vysokých teplot, anorganicko-organické hybridní kompozity na bázi sol-gel procesu se zpracovávají za teplot, které jsou potřebné pro manipulaci a zpracování polymerů. Příčinou je vysoký obsah organické fáze a vznik zesíťovaných anorganických struktur jako u polymeračních reakcí. Díky této skutečnosti mohou být hybridní kompozitní materiály tvarované do různé formy nebo použity ve formě vrstvy. Možnost zpracování těchto materiálů do tenkých vrstev může vést ke zlepšení vlastností levnějších materiálů s horšími povrchovými vlastnostmi (např. nátěry odolné vůči poškrábání). Vzhledem k velikosti nanočástic a složení homogenní směsi mají tyto materiály poměrně vysokou optickou průhlednost, proto jsou dobrými kandidáty pro některé optické aplikace. Samostatnou kapitolou je pak využití hybridních kompozitů pro tzv. inteligentní materiály. Jsou to materiály, které například reagují na změny životního prostředí, elektroaktivní materiály, senzory, membrány, různé biohybridní materiály a jiné. Požadovaná vlastnost může být získána jak od anorganické, tak od organické fáze systému. Jednou z výhod hybridních materiálů v této souvislosti je, že funkční organické molekuly (stejně jako biomolekuly) vykazují lepší stabilitu a výkon, pokud jsou začleněny do anorganické matrice [25].

4.5 Typy plniv částicových kompozitů

4.5.1 Betony

Beton je kompozitní materiál, kde hlavní pojivovou složkou je cement. Do něj se přidávají různé druhy kameniva jako plnivo. Kromě uvedených složek beton může obsahovat různé přísady či příměsi (stabilizátory, plastifikátory atd.). Spolu s vodou pak vytváří směs, která tvrdne a zraje po určité době.

Kamenivo je zpravidla anorganická, přírodní nebo umělá, zrnitá látka o různém průměru jednotlivých částic (do max. průměru zrna 125 mm). Zaujímá až 75 – 80% obsahu betonu. Hlavní funkce kameniva je vytvoření pevného skeletu betonu s minimální mezerovitostí, proto se jednotlivé frakce skládají v určitém poměru [27].

Kamenivo se rozděluje na jednotlivé druhy z hlediska petrografie, granulometrie, velikosti zrn a původu.

Kamenivo vzniká dvojitým způsobem. Drcením dostáváme z lomového kamene drcené kamenivo. Naproti tomu těžené kamenivo vzniká přirozeným rozpadem hornin. Obsahuje zaoblená zrna vzniklá přenosem zvětralé horniny. Na pomezí obou typů je kamenivo předrcené, které ze 40% až 80% obsahuje drcené zrna, zbytek vzniká přirozeným zvětřením horniny [27].

Na vlastnosti hornin má výrazný vliv složení a obsah jednotlivých minerálů. Podíl minerálů určuje tvrdost, barvu, chemické chování, trvanlivost, tepelní a elektrickou vodivost a ostatní vlastnosti horniny. Pevnost horniny se zvyšuje s podílem vzájemně nepravidelně uspořádaných minerálů (žula, čedič atd.). Naopak pravidelné uspořádání minerálů v hornině způsobuje její větší štěpnost (rula, břidlice atd.) [27].

Použitelnost hornin pro těžbu kameniva závisí právě na jejich vlastnostech. Nejlepším a nejpevnějším plnivem do betonu je kamenivo těžené z vyvřelých hornin. Pro žárobetony není vhodné použití křemence jako plniva z důvodu jeho krystalografických změn. Dolomit a vápenec zvyšují sulfátovou odolnost betonu, vápenec navíc snižuje teplotní roztažnost a vykazuje nízkou tepelnou vodivost. V hrubé frakci kameniva nesmí obsah slídy překročit 1%, jinak snižuje pevnost betonu. Pro teplotně namáhané betony jsou vhodné pískovce s křemičitým tmelem (namísto pískovců s jílovým tmelem), které jsou odolné vůči vysokým teplotám a mrazům. Velké minerální krystaly žuly způsobují různou pevnost betonu [27].

Kromě jiných vlastností je důležité sledovat i odolnost kameniva vůči povětrnosti. Dobré kamenivo je obtížně dritelné, má malou nasákavost, malý vryp, výraznou barvu, povrch je drsný, obsahuje lesklé minerály, na povrchu není patrná zvětralá vrstva [27].

4.5.2 Keramika

Keramické materiály jsou polykrystalické látky, někdy s určitým podílem skelné fáze. Keramika je nerozpustná ve vodě a její základ tvoří anorganické suroviny, tj. plastické horniny, které obsahují jílovinu. Výrobky vznikají tvarováním jílovité směsi za studena a následným vypálením. Během výpalu dochází ke slinutí materiálu, což způsobí zpevnění a vznik nové mikrostruktury. Vypálená hmota se nazývá keramickým střepem [28, 29].

Základní surovinou pro výrobu keramických materiálů jsou plastické zeminy obsahující určitý podíl jílových minerálů jako kaolinit, illit, montmorillonit, ale i s podílem zrn slídy, křemene a jiných hornin. Podíl a mineralogické složení výchozí suroviny, jako i složení keramické hmoty určuje, jaký druh keramiky vznikne. Kromě základních přírodních surovin se do keramické hmoty přidávají ostřiva (snížení smrštění a adheze k formě), taviva (snížení teploty výpalu, usnadnění tvorby taveniny) a pomocné látky jako je voda, pryskyřice, cement, změkčovadla, rozpouštědla a jiné.

Pro cihlářské výrobky se do základní suroviny přidává ostřivo a lehčivo. Ostřivem, které snižuje smrštění a plastičnost hmoty, bývá obvykle písek, drť z cihel nebo škvára. Lehčivo se přidává pro zvýšení pórovitosti a tím i zlepšení tepelně izolačních vlastností cihlářských výrobků. Tím může být křemelina, dřevěné piliny, granulovaný polystyren, uhelný prach a kal a jiné. Při zpracování druhotných surovin se do cihlářské hmoty přidává i elektrárenský nebo teplárenský popílek [29].

Při výrobě keramických obkladových prvků se jako ostřivo používá křemičitý písek, případně drcený keramický střep z odpadu. Kromě ostřiva je přidáváno i tavivo, v tomto případě je to

určitý podíl živce nebo znělec. Složením se hmota obkladové keramiky blíží porcelánu. Rozdíl je v obsahu taviv (menší podíl oproti porcelánu) a vypalovací teplotě [28].

Dalším typem keramiky je tzv. kamenina. Je to hutná keramika s barevným střepem. Dle granulometrie výchozích surovin a mikrostruktury hmoty jí dělíme na jemnou (slnutou) a hrubou (hutnou). Jemná kamenina obsahuje až 30 – 35% taviv (živec, znělec) a 10 – 15% ostřív. Ostřívem bývá nejčastěji drcený keramický střep. Naproti tomu hrubá kamenina neobsahuje živcová taviva vůbec. Jako ostřív se používá granulometricky příznivě nadrcený keramický střep a šamot, tj. ostře vypálený lupek (30 – 45%) [30].

4.5.3 Hlinitokřemičitany (geopolymery)

Hlinitokřemičité (geopolymerní) pojivo je materiál složený z pevné fáze (zdroj reaktivního křemíku a hliníku), která reaguje s vysoce zásaditým roztokem křemičitanu (obvykle sodného nebo draselného). Matrice se následně míchá s určitým podílem plniva. Hlinitokřemičité pojivo se váže na větší či menší částice plniva a spolu s nezreagovanými částmi tvoří výsledný kompozitní materiál.

Vlastnosti (pevnost, tvrdost, zpracovatelnost, chemická odolnost) kompozitu jsou dány jak chemickým a strukturním složením vstupních surovin a vlastnostmi (viskozita, hustota, pH...) roztoku aktivátoru, tak i povahou a vlastnostmi přidaného plniva. Vliv má především celkový podíl plniva, jeho složení, velikost a granulometrie částic a podíl jednotlivých frakcí plniva [7].

Plnivem hlinitokřemičité matrice mohou být látky různého původu. Patří sem: křemenný písek, drcené kamenivo o různé velikosti částic (jako v případě betonu), různé druhy jílových minerálů, drcený porcelán, drcený elektroodpad, drcené polymery, dřevěná drť, korund, kovové částicové plnivo, pryžová drť z pneumatik a jiné.

V diplomové práci bude připravený materiál, kde plnivem bude mikromletý znělec. Znělec je výlevná (sopečná) magmatická hornina alkalického syenitu. Patří do skupiny fonolitů. Z alkalických minerálů obsahuje živec a nefelin (tím se liší od trachytu). Z tmavých minerálů pak obsahuje nejčastěji egirin (nebo egirin-augit), méně často i alkalické amfiboly. Vzniká částečným tavením vysoce hliníkových hornin vyskytujících se v zemské kůře. Stupeň natavení horniny je nízký, tavením živce se uvolňují prvky jako hliník, sodík, draslík a vápník. Tavenina neobsahuje krystaly křemene, tj. je jím podsycená. Znělec se používá jako tavivo keramických hmot a sklářských kmenů, kde snižuje teplotu tavení [31, 32]

5 Motivace pro výrobu hybridních systémů

Geopolymery obsahující anorganickou hlinitokřemičitou matici (pojivo) jsou perspektivním materiálem s vlastnostmi jako je vysoká pevnost v tlaku, teplotní odolnost a nízké smrštění, odolnost vůči agresivnímu prostředí (kyseliny), dlouhodobá životnost a recyklovatelnost. Jejich příprava je oproti tradičním materiálům poměrně levná a šetrná k životnímu prostředí – kromě nižších emisí odpadních plynů je možnost využít různé druhy odpadu, druhotných surovin nebo dostupných přírodních surovin jako plniva do takto připravených pojiv a směsí.

Mezi nevýhody těchto materiálů patří pro keramické materiály typická křehkost. Toto chování znamená omezení použití materiálu v některých konstrukčních aplikacích. Pro zvýšení pevnosti v ohybu a houževnatosti se do geopolymerní matrice přidávají různé druhy organických polymerů, například polyvinylalkohol, polypropylen, polyvinylacetát a jiné. Je potřeba zdůraznit, že tyto druhy plniva se přidávají ve formě prášků nebo emulzí, někdy za přítomnosti kompatibilizátorů (různé druhy kopolymerů, které katalyzují polymeraci) [33, 34].

Motivace diplomové práce je příprava a charakterizace hybridního pojiva na bázi epoxidové pryskyřice a geopolymerní matrice. Cílem práce je popis termických a termomechanických vlastností pojiva s různým podílem anorganicko-organické matrice. Snahou je též studium a interpretace mechanických a mikrostrukturních vlastností připraveného hybridního kompozitu s ohledem na podmínky teplotní expozice a vlivu minerálního plniva.

Záměrem experimentálního programu je příprava různých sérií těles pro popis a identifikaci pojivových vlastností matrice, mechanických vlastností, nasákavosti a pórovitosti výsledného materiálu. Jedním z cílů je porovnat vliv přidané epoxidové pryskyřice na pórovitost materiálu, pevnost v ohybu a tlaku, inkorporaci plniva a také na možné degradační procesy materiálu vzhledem k teplotnímu zatížení. S ohledem na cíl práce budou připravené zkušební tělesa čisté hlinitokřemičité matrice a matrice modifikované epoxidovou pryskyřicí (v různém množství). S ohledem na vliv podílu a vlastností plniva kompozitních systémů budou oba druhy matic plněny ostřivem v různém podílu.

6 Návrh experimentální části práce

Experimentální část diplomové práce řeší popis a srovnání vlastností připravených vzorků materiálu.

Záměrem experimentu je příprava více sérií zkušebních vzorků o různém složení matrice s a bez podílu plniva. Jde o sérii zkušebních těles:

1) čisté hlinitokřemičité matrice

- složení: sypký hlinitokřemičitan a sodné vodní sklo (v poměru 100/80),

2) hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 5%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo (v poměru 100/80) a 5% epoxidu (vztahuje se na celou hmotnost matrice),

3) hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 10%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo (v poměru 100/80) a 10% epoxidu (vztahuje se na celou hmotnost matrice),

4) hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 15%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo (v poměru 100/80) a 15% epoxidu (vztahuje se na celou hmotnost matrice),

5) hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 20%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo (v poměru 100/80) a 20% epoxidu (vztahuje se na celou hmotnost matrice),

6) plněné hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 5%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo, znělec mikromletý (v poměru 100/80/50) a 5% epoxidu (vztahuje se na hmotnost matrice),

7) plněné hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 10%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo, znělec mikromletý (v poměru 100/80/50) a 10% epoxidu (vztahuje se na hmotnost matrice),

8) plněné hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 15%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo, znělec mikromletý (v poměru 100/80/50) a 15% epoxidu (vztahuje se na hmotnost matrice),

9) plněné hlinitokřemičité matrice s obsahem epoxidové pryskyřice 20%

- složení: sypký hlinitokřemičitan, sodné vodní sklo, znělec mikromletý (v poměru 100/80/50) a 20% epoxidu (vztahuje se na hmotnost matrice).

Uvedená receptura (poměry jednotlivých surovin) byla odzkoušena, tj. bylo připraveno více sérií vzorků s různým poměrem surovin a s cílem vytvořit spojitou hmotu, kterou je možno nalít do forem.

Po vytvrdnutí a vyzrání těles byly provedeny zkoušky mechanických charakteristik (pevnost v ohybu a tlaku), TGA, TMA pro určení poměrného smrštění vzorků při tepelném zatížení, SEM plniva a lomových ploch a stanovení nasákavosti a pórovitosti vzorků.

Cílem všech analýz a měření je studium, popis a porovnání vlivu přítomnosti různého poměru epoxidové pryskyřice a plniva na uvedené vlastnosti kompozitního materiálu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 Popis experimentu

Praktická část diplomové práce se věnuje přípravě a popisu hybridního anorganicko-organického kompozitního materiálu, kde základem je hlinitokřemičité pojivo modifikované 5%, 10%, 15% a 20% epoxidové pryskyřice. Takto připravená matrice je plněna mikromletým znělcem. Prvním krokem experimentu je podrobná analýza vstupních surovin, tzn. ověření jejich chemicko - fyzikálních vlastností (chemické složení, mineralogické složení, analýza velikosti částic atd.), příprava hybridní matrice s různým poměrem vstupních surovin a příprava kompozitního materiálu s definovaným stupněm plnění.

V dalším kroku jsou ověřeny a popsány vlastnosti připravené hybridní matrice a kompozitního materiálu (matrice s částicovým plnivem).

Následuje ověření mechanických charakteristik, nasákavosti, pórovitosti, teplotní a rozměrové stability vzorků za laboratorních podmínek a při teplotách 500°C a 1000°C. Pro studium vlastností jsou využity metody termické analýzy (termogravimetrie, termomechanická analýza), universální zkušební stroj pro stanovení mechanických charakteristik a stanovení nasákavosti a zdánlivé pórovitosti, které jsou blíže popsány v kapitole 11, Analytické metody.

8 Identifikace vstupních surovin

8.1 Hlinitokřemičitan

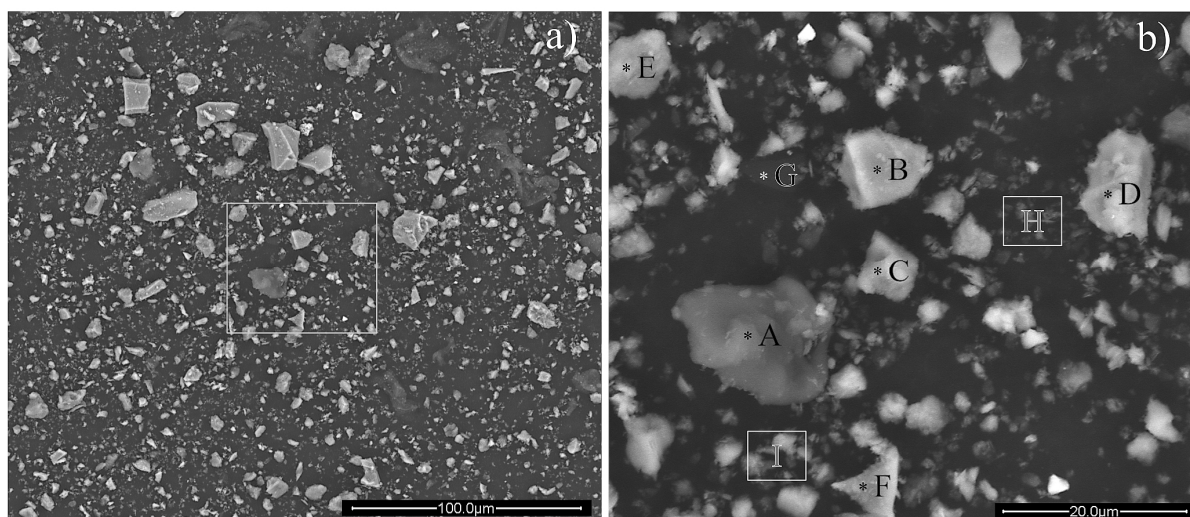
Základní surovinou při výrobě geopolymerního pojiva použitého v této diplomové práci byl sypký hlinitokřemičitan na bázi metakaolinu. Je to směs tepelně aktivovaného jílovce a jemně mleté granulované strusky, která vzniká mletím vysušené vysokopecní granulované strusky. Váhový poměr metakaolinu a strusky v hlinitokřemičitanu byl 60:40 (metakaolin:struska). Chemické složení hlinitokřemičitanu je uvedeno v Tabulce 2.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ostatní	LOI * 1000°C
46.54	27.8	17.7	3.52	2.4	0.86	0.55	0.08	0.35	1.91

* ztráta žháním

Tabulka 2 Chemické složení hlinitokřemičitanu

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo provedeno studium částic hlinitokřemičitanu. SEM snímky byly pro lepší kontrast mezi fázemi pořízeny v zobrazovacím módu zpětně odražených elektronů, jak je uvedeno na Obrázku 8a. Identifikace částic a chemické složení bylo ověřeno pomocí EDS analýzy (viz Obr. 8b). Výsledky analýzy jsou shrnuty v Tabulce 3. Z tabulky je patrná přítomnost a standardní chemické složení strusky a částic metakaolinu ve vybrané oblasti (Obr. 8b). Nicméně, s dobrým kontrastem jsou vidět i částice zbytků uhlíku vzniklých během vypalovacího procesu základní suroviny. Z porovnání velikosti částic metakaolinu a strusky je zřejmé, že částice metakaolinu jsou menší a tvoří jemnější část práškové směsi.

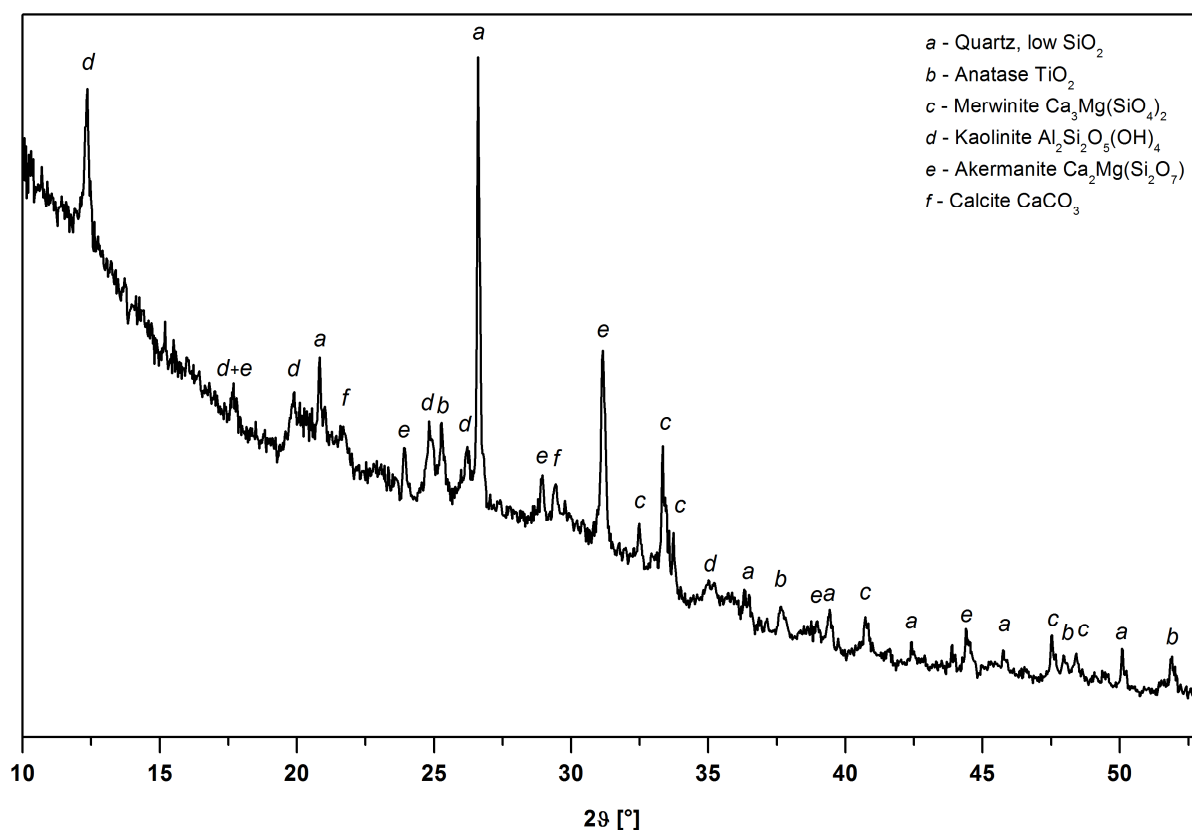


Obrázek 8 SEM snímky; a) sypkého hlinitokřemičitanu, b) EDS analýza vybrané oblasti [35]

Pozice/ prvky	Ca	Mg	Al	Si	C	O	Popis
A	0,30	0,36	0,19	0,28	73,60	22,85	zbytek uhlíku
B	12,87	8,49	1,76	16,88	0,00	59,27	struska
C	0,70	0,47	15,36	17,28	0,00	65,42	metakaolin
D	4,25	2,87	8,72	13,56	0,00	69,43	struska s částicemi metakaolinu
E	0,19	0,29	17,63	18,48	0,00	62,48	metakaolin
F	15,77	6,37	4,69	17,17	0,00	53,45	struska
G	0,05	0,04	0,18	0,19	87,96	10,42	zbytek uhlíku
H	0,83	1,02	11,46	12,48	0,00	71,10	metakaolin
I	0,43	0,37	13,41	15,14	0,00	69,72	metakaolin

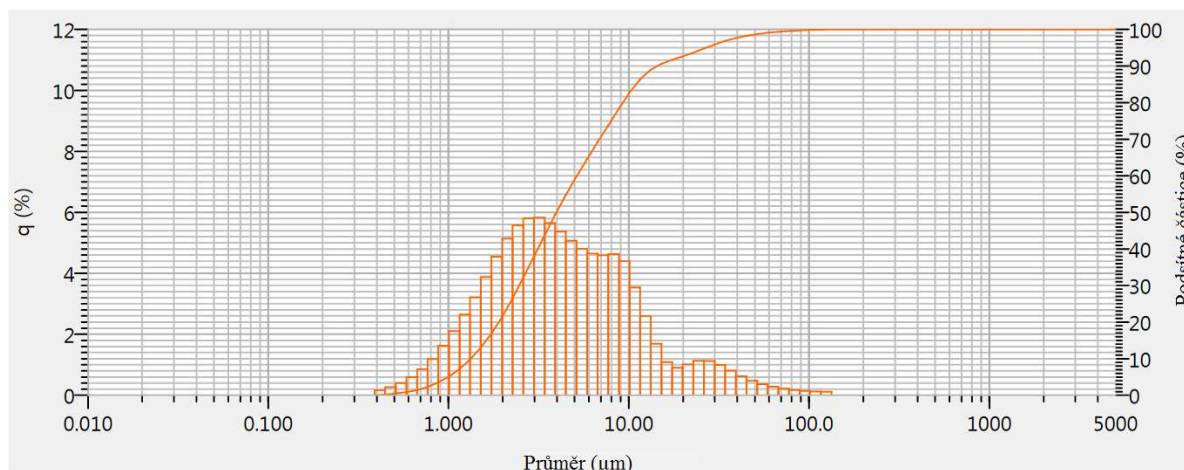
Tabulka 3 Výsledky EDS analýzy hlinitokřemičitanu

Pro určení přítomnosti krystalických fází ve vzorku byla provedena XRD analýza. Na Obrázku 9 je uveden difraktogram vzorku hlinitokřemičitanu. Patrný je rozptyl na strukturální rovině křemene a kaolinitu, což dokazuje jejich přítomnost ve vzorku. Výraznější jsou i další krystalické fáze, tj. akermanit a merwinit, s největší pravděpodobností pocházející z částic strusky. Zbytek materiálu tvoří amorfni fáze.



Obrázek 9 Difraktogram hlinitokřemičitanu

Velikost částic sypkého hlinitokřemičitanu byla měřena pomocí laserového analyzátoru velikosti částic LA-960 (Horiba). Výsledek měření je uvedený v Grafu 1, kde je patrné procentuální zastoupení jednotlivých velikostí částic hlinitokřemičitanu. Oranžová distribuční křivka popisuje, že 90% z objemu vzorku tvoří částice s velikostí menší než 14,46 μm (D90) a 10% objemu vzorku tvoří částice s velikostí menší než 1,33 μm (D10). Průměrná velikost částic hlinitokřemičitanu (d_{50}) je 7,42 μm .



Graf 1 Křivka distribuce částic sypkého hlinitokřemičitanu

8.2 Sodné vodní sklo

Vodní roztok křemičitanu sodného je čirá nebo slabě zakalená viskózní kapalina bez zápachu. Je alkalická, neomezeně mísitelná s vodou, dráždivá na kůži a za normálních podmínek chemicky stabilní. Vodní sklo použité při výrobě hybridní matrice a kompozitního materiálu mělo hodnotu pH 13,09 (měřeno pH metrem Voltcraft PH-100 ATC).

Chemické složení vodního skla je uvedeno v Tabulce 4. Bylo ověřeno standardní titrační metodou. Křemičitý modul, který udává molární poměr Na_2O ku SiO_2 , byl 1,66 (mol/mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$).

Značení	Vzorec	Na_2O [hmotn. %]	SiO_2 [hmotn. %]	H_2O [hmotn. %]	Ms [mol/mol]	Viskozita [Pa.s]	pH
L160	Na_2Si_3	15,62	25,14	59,24	1,66	0,7	13,09

Tabulka 4 Chemické složení vodního skla

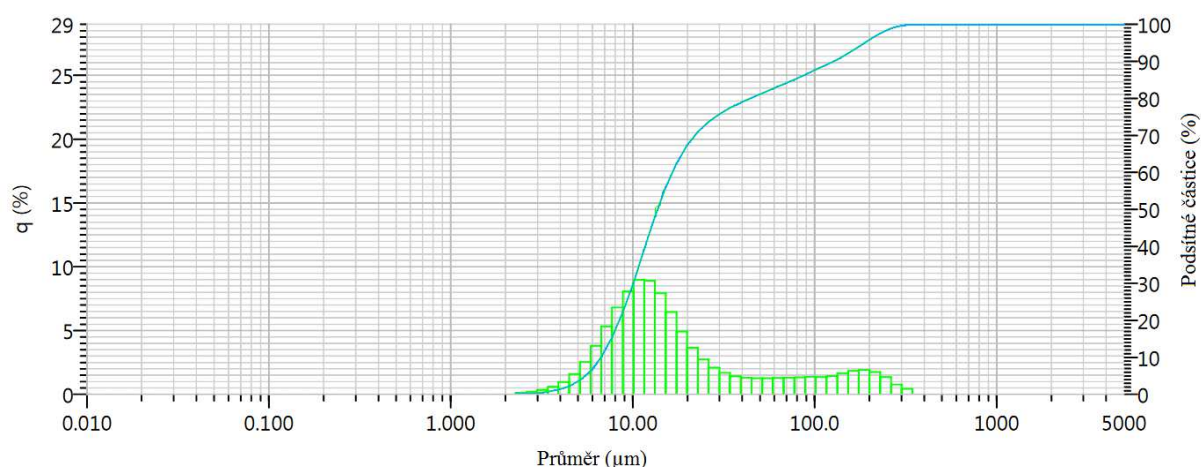
8.3 Epoxidová pryskyřice

Organickou složkou matrice byla komerčně dostupná dvousložková epoxidová pryskyřice s označením CHS-EPOXY 324 (EPOXY 1200) od výrobce DCH - Sincolor a. s. Jde o středněmolekulární epoxidovou pryskyřici na bázi Bisfenolu A. Pro zesíťování a vytvrzení pryskyřice bylo použito tvrdidlo s označením P11, které obsahuje diethylentriamin.

8.4 Znělec mikromletý

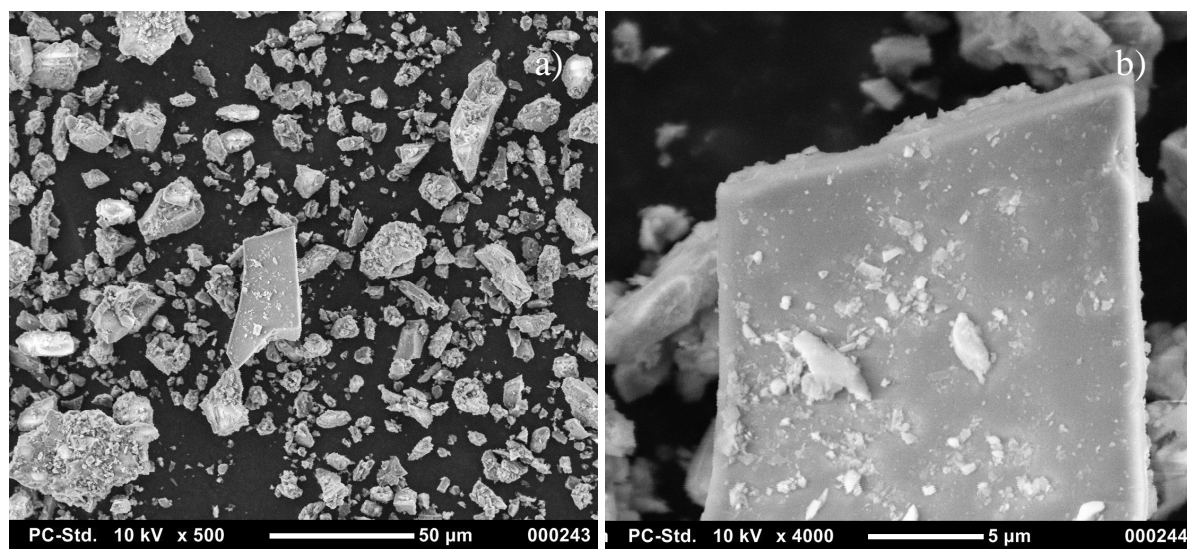
Znělec je charakterizovaný jako sopečná hornina ze skupiny fonolitů. Vzniká částečným tavením vysoce hliníkových hornin (tonalit, monzolit atd.). Při tomto typu formování se tavením živce uvolňují prvky jako hliník, sodík, vápník a draslík. Samotná tavenina je podsyčená křemenem (SiO_2). Spolu se živcem se používá jako tavivo při přípravě keramických hmot [35].

Plnivem pro použitý kompozitní materiál byl mikromletý znělec. Velikost částic byla měřena pomocí laserového analyzátoru velikosti částic LA-960 (Horiba). Výsledek měření je uvedený v Grafu 2. Z grafu je patrné procentuální zastoupení jednotlivých velikostí částic znělce (modrá distribuční křivka), kdy 90% z objemu vzorku tvoří částice s velikostí menší než $127,6 \mu\text{m}$ (D_{90}) a 10% objemu vzorku tvoří částice s velikostí menší než $6,7 \mu\text{m}$ (D_{10}).



Graf 2 Křivka distribuce velikostí částic mikromletého znělce

Morfologie částic byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), jak je vidět na Obrázku 10a, b. Vlivem mikromletí vznikají ostrohranné částice, jejichž lomové plochy vykazují křehký lom. Průměrná velikost těchto částic je $38,7 \mu\text{m}$ (d_{50}), jak je vidět na distribuční křivce v Grafu 2. Ze snímku 10a je zřejmá částečná aglomerace menších částic s velikostí menší než $15 \mu\text{m}$.

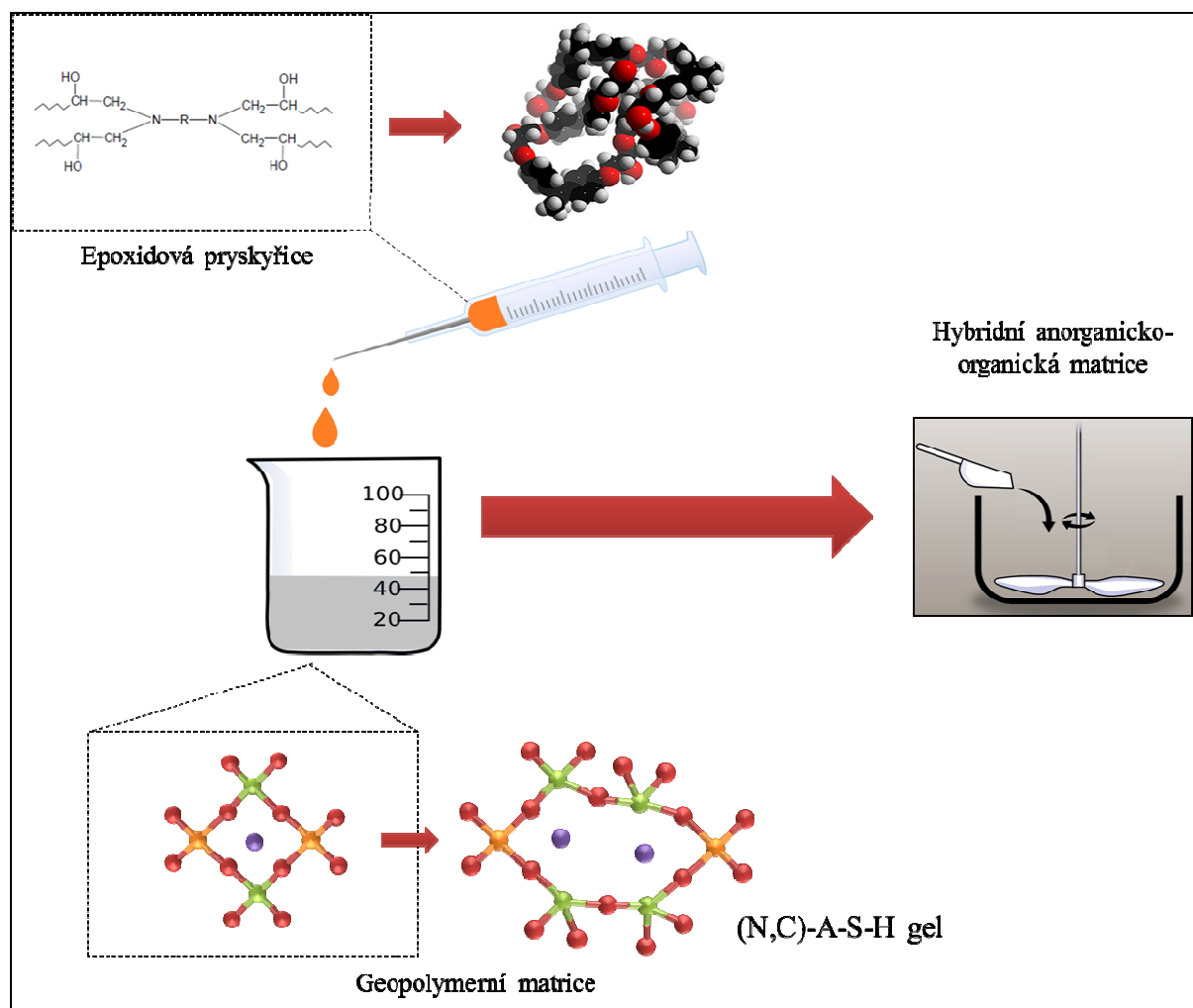


Obrázek 10 SEM snímky částic mikromletého znelece; a) zvětšeno 500x,
b) detail vybrané částice – zvětšeno 4000x

9 Příprava směsi a experimentálních vzorků

9.1 Příprava směsi

Pro experimentální část diplomové práce bylo připraveno celkem 30 sérií zkušebních vzorků. 15 sérií bylo tvořeno vzorky čisté geopolymerní matrice a anorganicko-organické hybridní matrice modifikované postupně 5%, 10%, 15% a 20% epoxidové pryskyřice. Další 15 sérií bylo tvořeno vzorky kompozitního materiálu s čistou geopolymerní matricí a s hybridní anorganicko-organickou matricí plněnou 5 až 20 hmotn. % epoxidové pryskyřice. Základní matrice celé směsi byla u všech vzorků tvořena anorganickým hlinitokřemičitým (geopolymerním) pojivem, tj. směsí aktivního hlinitokřemičitanu a sodného vodního skla. Hybridní matrice vznikla přidáním organické složky, tj. epoxidové pryskyřice, viz Obrázek 11.



Obrázek 11 Schéma přípravy hybridní matrice

Poměry vstupních surovin vzorků modifikovaných různým podílem epoxidové pryskyřice jsou uvedeny v Tabulce 5.

Receptury připravených směsí hybridní matrice					
značení→	<i>GEO</i>	<i>GEOEPO5*</i>	<i>GEOEPO10</i>	<i>GEOEPO15</i>	<i>GEOEPO20</i>
<i>Hlinitokřemičitan [g]</i>	100	100	100	100	100
<i>Vodní sklo [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Epoxidová pryskyřice [g]</i>	-	9	18	27	36
<i>Znělec mikromletý [g]</i>	-	-	-	-	-

* Označení pro hybridní matrici s 5 hmotn.% epoxidové pryskyřice

Tabulka 5 Receptury připravených směsí čisté geopolymerní a hybridní matrice

Kompozitní materiál se skládal z hybridní matrice (viz Tabulka 5) a plniva, kterým byl mikromletý znělec. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek kompozitního materiálu jsou uvedeny v Tabulce 6.

Receptury připravených směsí plněné hybridní matrice (kompozit. materiálu)					
značení→	<i>KOMP</i>	<i>KOMP5*</i>	<i>KOMP10</i>	<i>KOMP15</i>	<i>KOMP20</i>
<i>Hlinitokřemičitan [g]</i>	100	100	100	100	100
<i>Vodní sklo [g]</i>	80	80	80	80	80
<i>Epoxidová pryskyřice [g]</i>	-	9	18	27	36
<i>Znělec mikromletý [g]</i>	50	50	50	50	50

* Označení pro kompozitní materiál s 5 hmotn.% epoxidové pryskyřice

Tabulka 6 Receptury připravených směsí kompozitního materiálu bez a s plnivem

Jednotlivé série zkušebních vzorků byly po navážení vstupních surovin míchány v laboratorním mixéru. U každé série byl nejprve míchán hlinitokřemičitan se sodným vodním sklem 10 minut za vzniku homogenní tekuté hmoty. Poté byla míchána epoxidová pryskyřice s tvrdidlem (za účelem vytvrzení) v poměru 100:7 (pryskyřice:tvrdidlo) a pro každou sérii v odpovídajícím množství přidána do hmoty (viz Tabulka 2 a 3). Takto připravená směs byla míchána dalších 5 minut pro dostatečné spojení všech složek. Vzniklá hmota hybridní matrice byla nalita do forem. V případě kompozitního materiálu byl do směsi s epoxidem přidán definovaný podíl znělce. Směs byla míchána dalších 10 minut. Poté byla hmota odlita do forem pro přípravu zkušebních těles.

9.2 Formování zkušebních těles

Formování zkušebních těles probíhalo u všech sérií stejným způsobem. Míchaná homogenní hmota byla naplněna do forem. Následovalo vibrování v rozsahu cca 2 minuty pro každou formu. Vibrováním bylo docíleno stoupání bublin, vytvořených během míchání a plnění forem, k povrchu vzorku. Bubliny byly z povrchu odstraněny uhlazováním silikonovou stěrkou. Proces plnění forem a vibrování musel být prováděn dostatečně rychle vzhledem k tuhnutí organické složce směsi. Po naplnění byly formy umístěny do PE sáčků, aby se zamezilo odchodu vlhkosti ze vzorků a tím nežádoucímu vysychání a smrštění. Po vytvrnutí hmoty byly vzorky vyjmuty z forem a opět umístěny do PE sáčků, kde zrály po 28 dnů.

10 Soubor experimentálních vzorků a metodika měření

V první fázi experimentální části diplomové práce bylo připraveno 30 sérií zkušebních těles. Jednotlivé série obsahovaly tělesa o rozměrech 20 x 20 x 125 mm pro zkoušky pevnosti v tahu za ohybu, tělesa o rozměrech Ø30 x 40 mm pro zkoušku pevnosti v tlaku a několik těles o rozměrech Ø5 x 7 mm určených pro termomechanickou analýzu. Všechny 30 sérií bylo rozděleno na 3 části, vždy po deseti sériích na: vzorky zkoušené při laboratorních podmínkách, vzorky vystavené teplotní expozici na 500°C a vzorky vystavené teplotní expozici na 1000°C.

10.1 Rozdělení zkušebních těles

Rozdělení sérií a vzorků vypadalo následovně:

1) Vzorky zkoušené při laboratorních podmínkách

Obsahují:	1 série GEO	1 série KOMP
	1 série GEOEPO5	1 série KOMP5
	1 série GEOEPO10	1 série KOMP10
	1 série GEOEPO15	1 série KOMP15
	1 série GEOEPO20	1 série KOMP20

2) Vzorky vystavené teplotní expozici na 500°C

Obsahují:	1 série GEO/500°C	1 série KOMP/500°C
	1 série GEOEPO5/500°C	1 série KOMP5/500°C
	1 série GEOEPO10/500°C	1 série KOMP10/500°C
	1 série GEOEPO15/500°C	1 série KOMP15/500°C
	1 série GEOEPO20/500°C	1 série KOMP20/500°C

3) Vzorky vystavené teplotní expozici na 1000°C

Obsahují:	1 série GEO/1000°C	1 série KOMP/1000°C
	1 série GEOEPO5/1000°C	1 série KOMP5/1000°C
	1 série GEOEPO10/1000°C	1 série KOMP10/1000°C
	1 série GEOEPO15/1000°C	1 série KOMP15/1000°C
	1 série GEOEPO20/1000°C	1 série KOMP20/1000°C

Terminologie značení odpovídá recepturám uvedeným v Tabulce 7:

Značení	Popis
GEO	čistá geopolymerní matrice bez epoxidové pryskyřice
GEOEPO5 - GEOEPO20	hybridní matrice s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice
KOMP	kompozitní materiál (geopolymerní matrice plněná
KOMP5 - KOMP20	kompozitní materiál (hybridní matrice s plnivem) s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice
GEO/500°C	čistá geopolymerní matrice bez epoxidové pryskyřice vystavená teplotní expozici 500°C
GEOEPO5/500°C - GEOEPO20/500°C	hybridní matrice s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice vystavená teplotní expozici 500°C
KOMP/500°C	kompozitní materiál (geopolymerní matrice plněná znělcem) vystavený teplotní expozici 500°C
KOMP5/500°C - KOMP20/500°C	kompozitní materiál (hybridní matrice s plnivem) s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice vystavený teplotní expozici 500°C
GEO/1000°C	čistá geopolymerní matrice bez epoxidové pryskyřice vystavená teplotní expozici 1000°C
GEOEPO5/1000°C - GEOEPO20/1000°C	hybridní matrice s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice vystavená teplotní expozici 1000°C
KOMP/1000°C	kompozitní materiál (geopolymerní matrice plněná znělcem) vystavený teplotní expozici 1000°C
KOMP5/1000°C - KOMP20/1000°C	kompozitní materiál (hybridní matrice s plnivem) s 5 až 20 hmotn.% epoxidové pryskyřice vystavený teplotní expozici 1000°C

Tabulka 7 Terminologie značení připravených vzorků odpovídající recepturám

11 Analytické metody

11.1 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetrie je jednou ze základních metod termické analýzy materiálu. Základem je studium změny hmotnosti, která probíhá v závislosti na teplotě. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která zobrazuje závislost (úbytku) hmotnosti na teplotě, případně na čase. Z křivky se odečítá teplota, při které nastává hmotnostní změna. Metodou odvozenou od TGA je DTG, tj. derivační termogravimetrie. Tato metoda uvádí rychlost, s jakou dochází ke změně hmotnosti v závislosti na teplotě nebo čase. Používá se v situacích, kdy samotná změna hmotnosti není zřetelná změna [36].

Pro měření vzorků diplomové práce byl zvolen soubor vzorků s různým podílem epoxidové pryskyřice s plnivem i bez plniva. Měření bylo provedeno na termogravimetrickém analyzátoru Q500 (TA Instruments) v režimu teplotní expozice do 1000°C při rychlosti zahřívání 10°C.min⁻¹.

11.2 Termomechanická analýza (TMA)

Za jednu z univerzálních metod termické analýzy je považována termomechanická analýza. Používá se k měření mnoha materiálových vlastností, například k měření teploty tavení, teploty krystalizace, teploty skelného přechodu, viskozity tuhých látek, modulů pružnosti a mnoha dalších. TMA je založena na měření deformace (rozměrových změn) při konstantním zatížení v závislosti na teplotě nebo čase. Vzorek je umístěn do měřicího zařízení (pec), kde je podroben konstantnímu (statickému nebo dynamickému) zatížení. Měří se změna rozměru vzorku v závislosti na nastaveném teplotním programu [37].

Pro studium rozměrové stability materiálu při teplotním zatížení byl zvolen soubor vzorků hybridní matrice a kompozitního materiálu s různým podílem epoxidové pryskyřice. Měření vzorků až do teploty 1000°C bylo provedeno pomocí termomechanického analyzátoru Q400 (TA Instruments). Rychlost výpalu byla 5°C.min⁻¹ a zátěžná síla, která přidržuje vzorek mezi měřicí sondou a podložkou, byla F=0,2 N.

11.3 Stanovení nasákavosti a zdánlivé pórovitosti

Podstatou zkoušky je stanovení poměru hmotnosti vody pohlcené zkušebním vzorkem k hmotnosti vysušeného zkušební vzorku (nasákavost) a poměru objemu otevřených pórů vzorku k jeho objemu (zdánlivá pórovitost). Zkouška se provádí dle normy. V první fázi zkoušky se zkušební tělíska vysuší. Vysušené a zvážené vzorky se nasatí vodou, zváží se a pak se vypočítá jejich nasákavost. Hydrostatickým vážením se zjistí objem vzorků. Pak se vypočítá objemová hmotnost, zdánlivá hustota a zdánlivá pórovitost [38].

Stanovení nasákavosti a pórovitosti bylo provedeno na souboru vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice s různým podílem epoxidové pryskyřice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidu. Pro srovnání byl dále zvolen stejný soubor vzorků vystavených teplotní expozici 1000°C. Postup zkoušky a výpočty byly provedeny dle normy ČSN 72 5010 – Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků.

11.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (též rastrovací, nebo řádkovací) je optický přístroj určený k pozorování povrchů různých objektů. V porovnání se světelným mikroskopem má výhodu a tou je velká hloubka ostroty. Princip spočívá v interakci úzkého paprsku primárních elektronů s povrchem vzorku, kdy vznikají různé signály, které se detekují a sestavují ve výsledný obraz. Vytvořený elektronový svazek se soustavou čoček zmenší na co nejmenší stopu, která dopadá na povrch vzorku. Pomocí vychylovacích cívek paprsek elektronů přejíždí po povrchu vzorku po řádcích a zároveň z povrchu vyráží sekundární elektrony. Sekundární elektrony jsou přitahovány k detektoru, kde dopadnou na scintilátor s fotonásobičem. Fotonásobič zesiluje elektrický signál, který se pak přenáší na obrazovku. Primární paprsek a paprsek obrazovky běží synchronně. Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji je to žhavené wolframové vlákno. Elektrony jsou urychlovány urychlovacím napětím. Zvětšení je dáno poměrem řádkované plochy k velikosti obrazovky, tj. čím menší je řádkovaná plocha, tím větší je dáno zvětšení [39].

SEM snímky vybraného souboru vzorků byly pořízeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Jeol Neoscope JCM-5000 v režimu sekundárních (SE) nebo zpětně odražených (BSE) elektronů.

11.5 Měření mechanických charakteristik

Mechanické vlastnosti materiálu jsou vyjádřením reakce materiálu na působení vnějších sil. Mezi mechanické vlastnosti patří pružnost (schopnost pružné deformace), plasticita (schopnost plastické deformace), pevnost (schopnost přenést zatížení před porušením) a houževnatost (odolnost vůči porušení). Měření se provádí na zkušebních vzorcích vytvořených ze zkoumaného materiálu. Výsledkem je materiálová charakteristika, která vyjadřuje míru dané vlastnosti. Pro měření se většinou používá univerzální zkušební stroj, který je schopen provádět různé typy zkoušek, např. měření pevnosti v tahu, tlaku i ohybu. Zkušební stroj se zpravidla skládá ze dvou vertikálních nosných sloupů, na kterých jsou uchyceny dva příčnický – pevný a pohyblivý. Deformace tělesa se měří extenzometrem [40].

U vzorků připravených pro tuto diplomovou práci byla měřena pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu. Pro měření byl zvolen soubor vzorků geopolymerní a hybridní matrice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice. Pro porovnání byl dále zvolen stejný soubor vzorků vystavených teplotní expozici na 500°C a na 1000°C. Měření bylo provedeno pomocí univerzálního zkušebního stroje LabTest 6.100 (LABORTECH, CZ) s rychlostí zatěžování 0,25 mm.min⁻¹.

11.6 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD je univerzální metodou, která zkoumá kvalitativní a kvantitativní zastoupení různých krystalických fází ve zkoumaném práškovém či pevném vzorku. Podstatou analýzy je porovnání vzniklých difraktogramů s databází známých fází. Po dopadu monochromatického záření (zdroj je rentgenová anoda) na povrch vzorku dochází k difrakci (rozptylu) záření na atomech krystalu. Při splnění Braggovy podmínky (4) mají vlny záření shodnou fázi a dochází k jejich interferenci, tj. zesílení intenzity rozptýleného záření v některých směrech. Tím vznikají jednotlivé píky v difraktogramu, který udává závislost intenzity rozptýleného záření na dvojnásobku difrakčního úhlu [41].

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

Rentgenová difrakční analýza byla použita pro identifikaci vlastností vstupních surovin, tj. pro určení přítomností krystalických fází ve vzorku sypkého hlinitokřemičitanu.

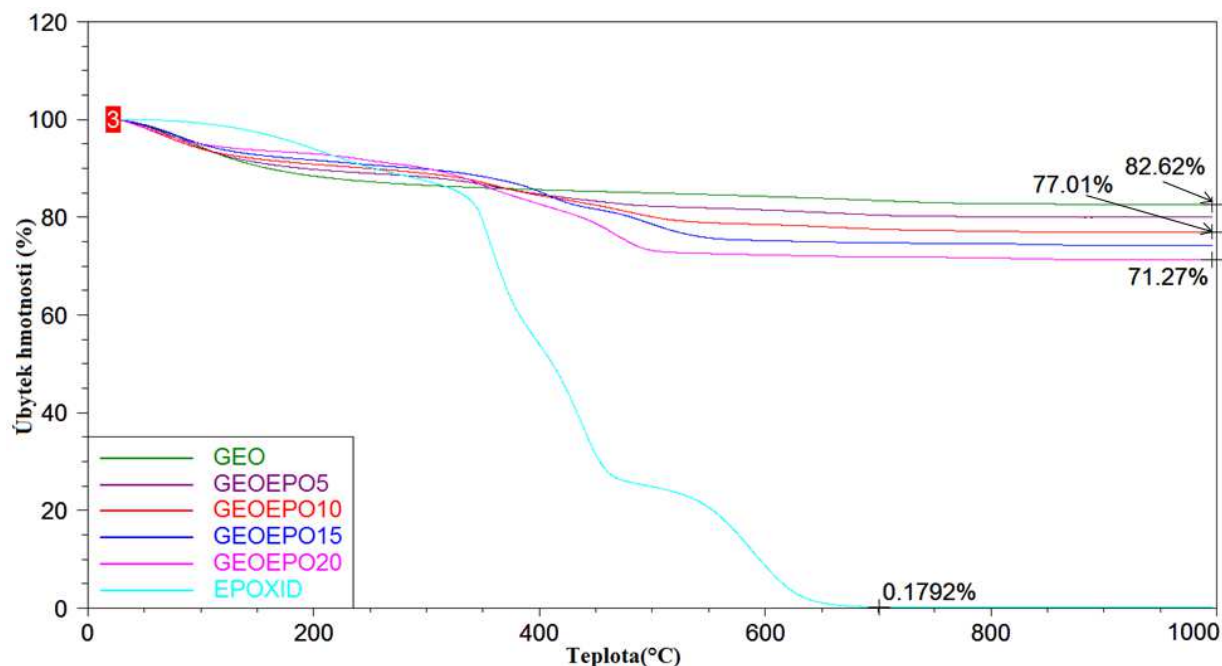
11.7 Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

Účelem rentgenové fluorescenční analýzy je určení chemického složení analyzovaného materiálu. Cílem metody je kvantitativní a kvalitativní stanovení prvků obsažených v práškovém nebo kompaktním vzorku. Princip XRF analýzy spočívá ve vyhodnocení sekundárního záření, které je vytvořeno dopadem primárního rentgenového záření na povrch vzorku. Intenzitu jednotlivých záření zpracovává vhodný detektor. Poté je vytvořeno emisní spektrum, kde prvky obsažené ve vzorku jsou uvedeny charakteristickými emisními čarami. Poloha a intenzita každé čáry pak udává, o jaký prvek se jedná a v jaké míře je ve vzorku zastoupen [41].

Rentgenová fluorescenční analýza byla použita pro identifikaci vlastností vstupních surovin, tj. pro určení chemického složení sypkého hlinitokřemičitanu.

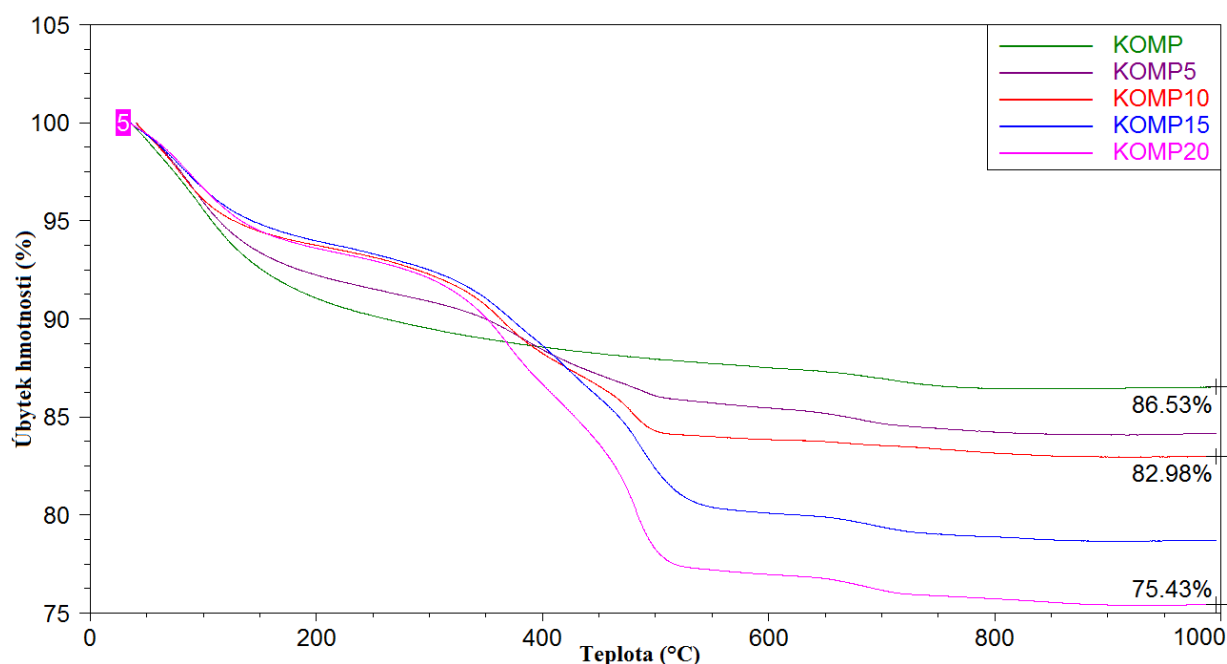
12 Výsledky a diskuze

12.1 Termogravimetrie



Graf 3 Výsledky termogravimetrie vzorků epoxidové pryskyřice, geopolymerní matrice a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 3 popisuje kinetiku degradace čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidu a samotné epoxidové pryskyřice. Modrá křivka popisuje změnu hmotnosti epoxidové pryskyřice. Prvním krokem degradace materiálu je vytvoření těkavých produktů (CO_2 , CO , H_2O , uhlovodíky, akrolein, aceton a allylalkohol) nad teplotou 280°C . Přibližně při 340°C nastává výrazný úbytek hmotnosti, který je způsoben rozkladem síťované struktury epoxidové pryskyřice. Nad touto teplotou jsou přítomny fenolické sloučeniny spolu s dalšími komplexními produkty o vyšší molekulové hmotnosti. K úplné degradaci (vyhoření) materiálu dochází při teplotě 700°C . Zbylé křivky popisují kinetiku degradace čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s různým podílem epoxidové pryskyřice. Pokles hmotnosti nastává v oblasti $150 - 200^\circ\text{C}$. Je způsobený odchodem volné vody z povrchu geopolymerního vzorků a při zvyšující se teplotě odchodem vody z pórů geopolymerní matrice. Absolutní hodnoty úbytku hmotnosti se pohybují v rozmezí 17 až 29 hm. %, v závislosti na podílu epoxidu přítomného v materiálu. Se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice stoupá úbytek hmotnosti od 17,4 hm. % v případě čisté geopolymerní matrice (zelená křivka) až po 28,7 hm. % v případě hybridní matrice plněné 20 hm. % epoxidové pryskyřice (růžová křivka).

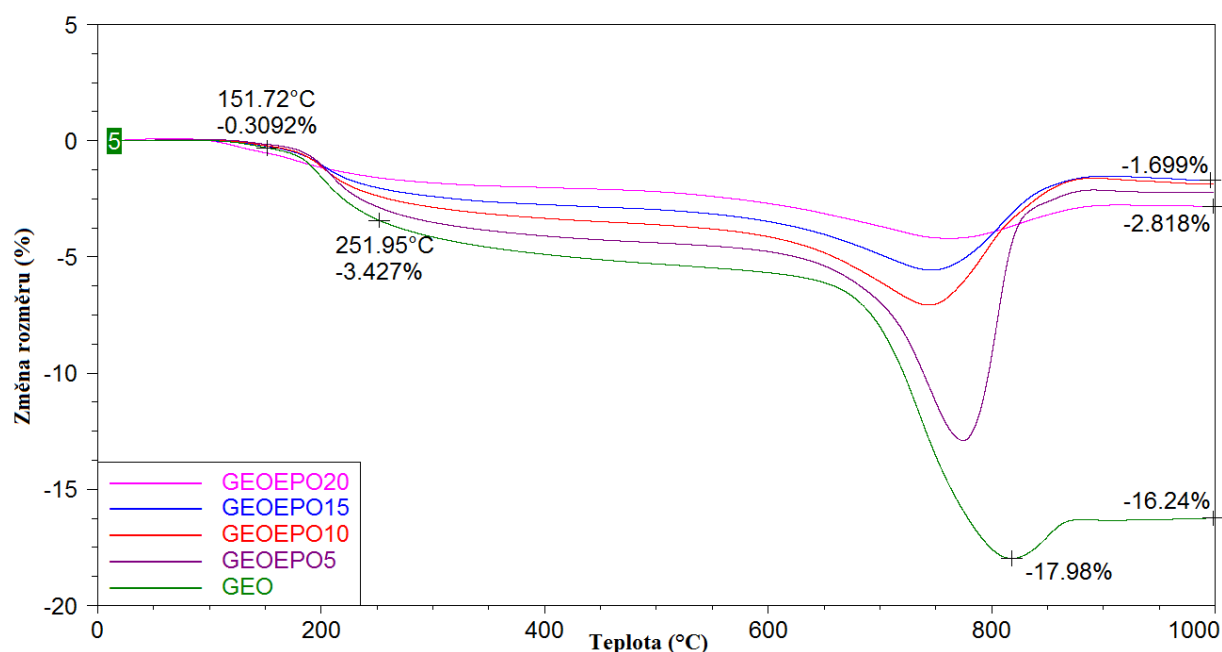


Graf 4 Výsledky termogravimetrie kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 4 uvádí kinetiku degradace čistého kompozitního materiálu (plněná geopolymerní matrice) a kompozitního materiálu s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice. U všech průběhů je patrný výrazný pokles hmotnosti do teploty 200°C, který je způsoben odchodem vody přítomné v materiálu. Absolutní hodnoty úbytku hmotnosti, při teplotě 1000°C, se pohybují v rozmezí 13 až 25 hm. % v závislosti na podílu epoxidové pryskyřice v materiálu. Se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice stoupá úbytek hmotnosti vzorku od 13,5 hm. % v případě kompozitního materiálu bez epoxidu (zelená křivka) až po 24,6 hm. % v případě kompozitního materiálu s podílem 20 hm. % epoxidové pryskyřice.

Trend hmotnostního úbytku je u všech vzorků stejný, mírné rozdíly v konečných hodnotách úbytku hmotnosti jsou dány podílem plniva v kompozitních materiálech.

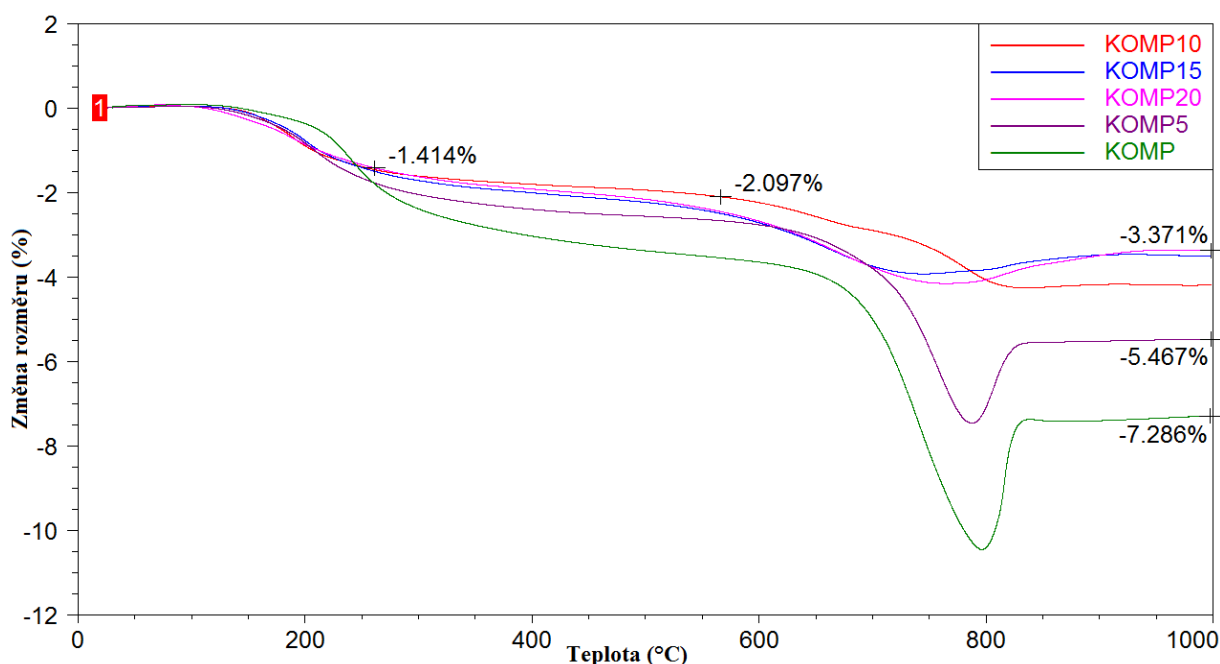
12.2 Termomechanická analýza



Graf 5 Výsledky termomechanické analýzy vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 5 popisuje průběh změny rozměru vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice při teplotní expozici do 1000°C. Z průběhů je patrné výrazné smrštění všech vzorků v oblasti 150 - 250°C a v oblasti nad 750°C. V oblasti kolem teploty 200°C nastává u všech vzorků smrštění vlivem odchodu volné vody a vody obsažené v pórech geopolymerního materiálu. Výraznější změna rozměru vzorků nastává v oblasti nad 750°C. U čisté geopolymerní matrice (zelená křivka) dochází k počátkům procesu viskózního toku. Alkalické prvky přítomny v amorfni struktuře geopolymerní matrice snižují teplotu tavení geopolymerního skeletu a dochází k počátkům procesu densifikace. Tím dochází k redistribuci a eliminaci velkých pórů a bublin v materiálu, což způsobuje částečné smrštění vzorku o téměř 18%. Celkové smrštění při 1000°C je pak 16,25%. U hybridní matrice proces viskózního toku výrazně ovlivňuje přítomnost epoxidové pryskyřice v materiálu. Se zvyšující se teplotou dochází k vyhoření epoxidu a ke vzniku plynných produktů, které vytvoří pórovitou strukturu zabraňující výraznému toku/densifikaci materiálu a tím eliminují výrazné smrštění vzorku.

Přídavkem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice dochází k výrazné změně v celkovém smrštění hybridních materiálů v rozmezí přibližně 1,5 - 3% oproti čisté geopolymerní matrici (16,25%) nad 800° (viz Graf 5). Nejmenší celkové smrštění v uvedeném rozsahu dosahuje hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice (1,7%), největší pak hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice (2,8%).



Graf 6 Výsledky termomechanické analýzy vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 6 popisuje změnu rozměrů vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice při teplotní expozici do 1000°C. Výrazné smrštění vzorků, stejně jako v případě hybridní matrice, nastává při teplotách do 250°C (odchod volné vody z materiálu) a nad 700°C, kdy u geopolymerní matrice dochází k počátkům viskózního toku a procesu densifikace. Většímu smrštění materiálu zabraňují částice znečce, které rovnoměrně vyplňují matici. Tím poskytují materiálu rozměrovou stabilitu. Konečné smrštění vzorku je pak na úrovni 7%. Mírného snížení celkových hodnot smrštění při 1000°C dosahují vzorky kompozitního materiálu modifikovaného epoxidovou pryskyřicí. I v tomto případě dochází při vyšších teplotách k vyhoření epoxidu a ke vzniku plynných produktů, které vytvoří pórovitou strukturu zabraňující výraznému toku materiálu a tím smrštění vzorků. Vlivem přidaného plniva stoupá viskozita připravené hmoty, což způsobuje jen mírné snížení celkové hodnoty smrštění vzorků kompozitu modifikovaného epoxidovou pryskyřicí.

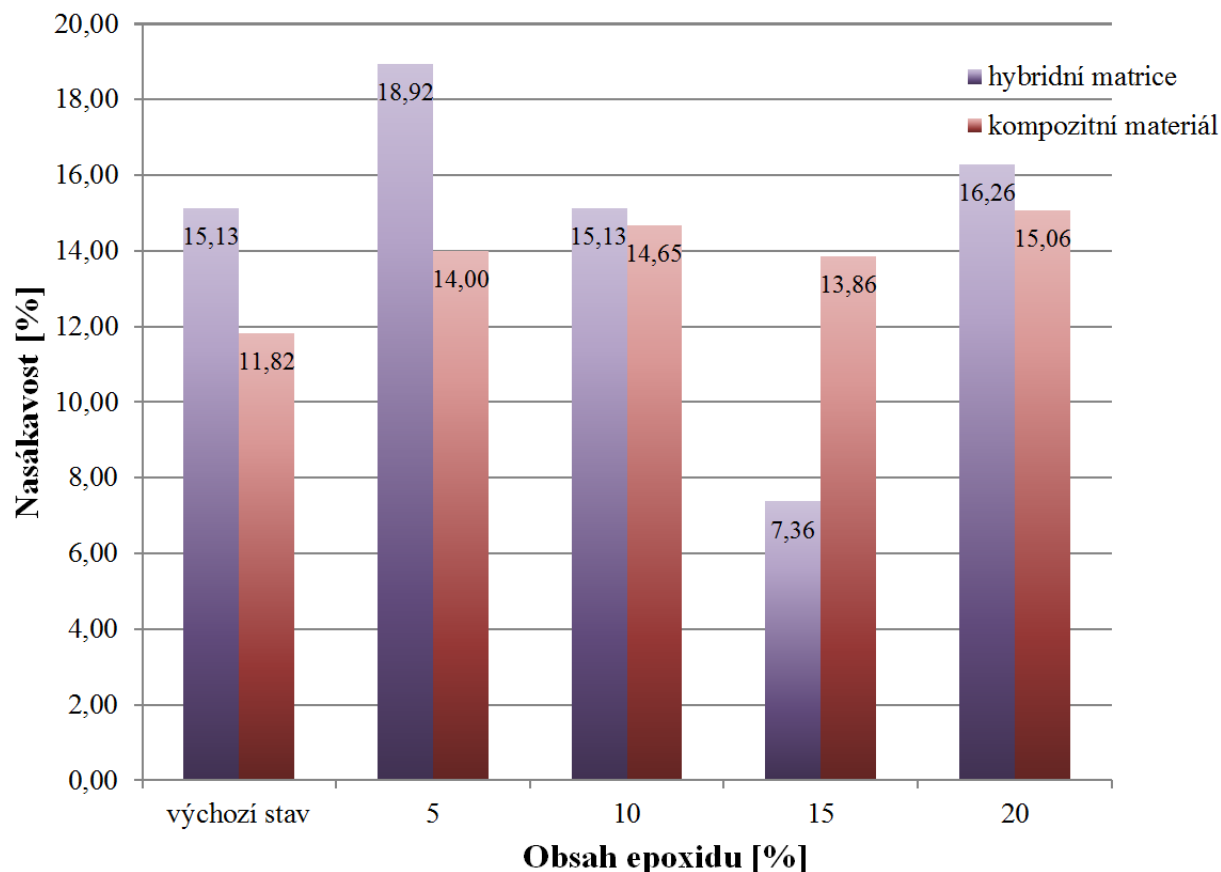
Hodnoty celkového smrštění vzorků nad 800°C obsahujících 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice se pohybují v rozmezí 3 – 5,5% oproti kompozitnímu materiálu bez obsahu epoxidu (7,3%). Nejmenší smrštění je zaznamenáno u kompozitního materiálu s 20 hm. % epoxidové pryskyřice, největší smrštění nastává u materiálu s 5 hm. % epoxidové pryskyřice.

V oblasti teplot 250°C až 650°C je změna dilatace výrazně pozvolnější, což svědčí o dobré teplotní a rozměrové stabilitě materiálu při těchto teplotách.

12.3 Nasákavost a pórovitost

12.3.1 Nasákavost

Graf 7 popisuje průměrné hodnoty nasákavosti čisté geopolymerní matrice a geopolymerní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice v porovnání se vzorky kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice a kompozitního materiálu s obsahem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice.



Graf 7 Průměrné hodnoty nasákavosti vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice

Z Grafu 7 je patrné, že průměrné hodnoty nasákavosti se u vzorků čisté geopolymerní matrice (výchozí stav - GEO) a hybridní matrice modifikované epoxidovou pryskyřicí (GEOEPO5 – GEOEPO20) pohybují v rozmezí přibližně 7 – 19%. Úzký rozptyl hodnot nasákavosti (15 – 16%) je zřejmý u stavů čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice modifikované 10 a 20 hm. % epoxidové pryskyřice (GEOEPO10 a GEOEPO20). Výrazně odlišné jsou hodnoty nasákavosti hybridní matrice s 5 a 15 hm. % epoxidové pryskyřice, kde vzorky GEOEPO5 dosahují hodnoty nasákavosti téměř 19% a naopak vzorky GEOEPO15 mají hodnotu nasákavosti 7,4%. Tento trend je patrně způsoben stupněm dispergace epoxidové pryskyřice obsažené v geopolymerní matrici. Se stoupajícím obsahem pryskyřice od 5 do 15 hm. % se nasákavost snižuje, tj. pryskyřice se v matrici lépe rozdrůžuje. Obsah epoxidové pryskyřice 15 hm. % se zdá z pohledu nasákavosti hybridní matrice optimální, jelikož s obsahem pryskyřice 20 hm. % hodnota nasákavosti výrazně stoupá (až na 16%). Při tomto podílu se již pryskyřice shlukuje

do větších oblastí, vytváří se „ostrůvky“ vyplněné epoxidovou pryskyřicí a tím dochází ke zhoršení homogenity směsi.

V porovnání s hybridní matricí se hodnoty nasákavosti vzorků kompozitního materiálu pohybují v rozmezí 11 – 15%. Nejnižší hodnoty nasákavosti dosahuje kompozitní materiál bez podílu epoxidové pryskyřice (KOMP). U stavů modifikovaných epoxidovou pryskyřicí (KOMP5 – KOMP20) je patrný mírnější rozptyl hodnot, což je způsobeno vyplněním matrice mikromletým znělcem. Částice znělce vyplní matrici a během procesu míchání způsobují mechanickou dispergaci epoxidové pryskyřice v geopolymerní matrici, tj. rozdužují částice pryskyřice na menší kousky. I v tomto případě se jako optimální stav s nejnižší hodnotou nasákavosti jeví kompozitní materiál s podílem 15 hm. % epoxidové pryskyřice (KOMP15).

Konkrétní hodnoty jednotlivých měření nasákavosti vzorků jsou zobrazeny v přehledových tabulkách 8 a 9.

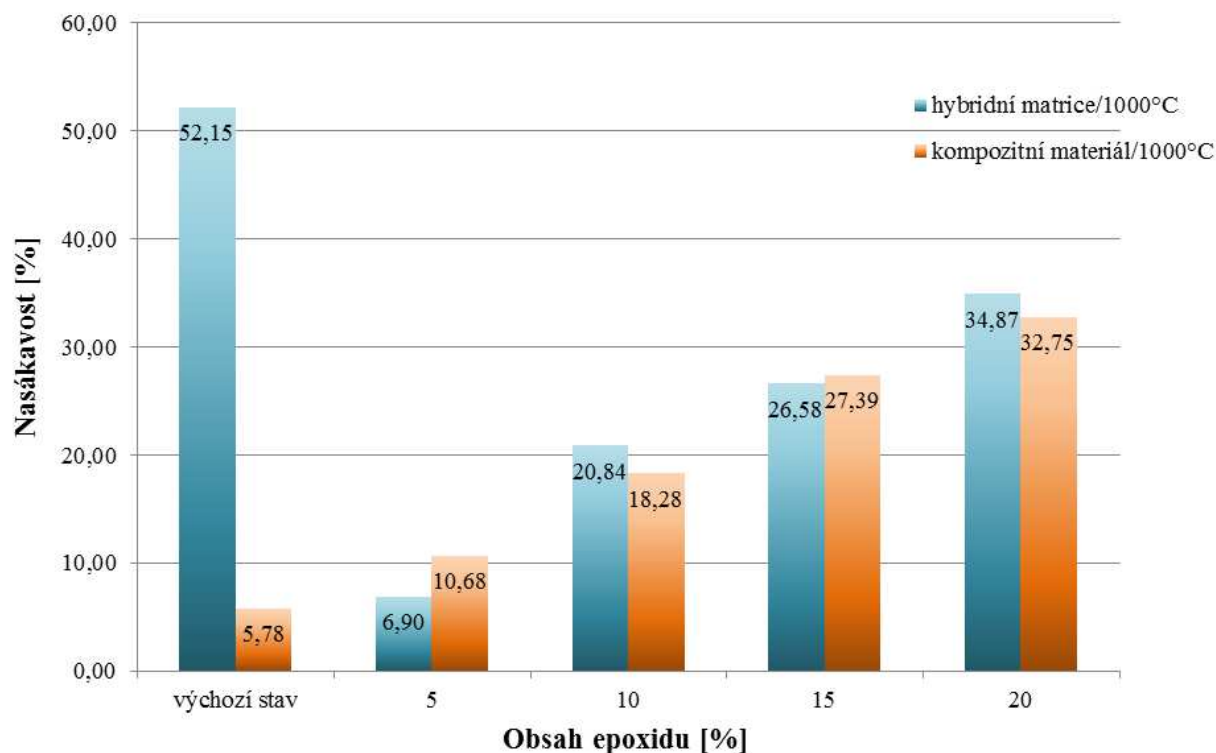
Nasákavost - hybridní matrice [%]					
	<i>GEO</i>	<i>GEOEPO5</i>	<i>GEOEPO10</i>	<i>GEOEPO15</i>	<i>GEOEPO20</i>
1.	16,5	19,07	14,25	9,41	15,89
2.	14,97	19,41	16,29	6,97	16,23
3.	14,6	20,04	15,07	5,99	14,35
4.	15,70	18,48	15,82	6,93	15,88
5.	15,27	18,52	15,21	8,6	19,69
6.	14,58	18,09	14,75	7,42	15,1
7.	14,37	18,51	14,22	6,63	15,9
8.	15,03	19,26	15,43	6,95	17,06
průměr. hodnota	15,13	18,92	15,13	7,36	16,26

Tabulka 8 Konkrétní hodnoty nasákavosti vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Nasákavost - kompozitní materiál [%]					
	<i>KOMP</i>	<i>KOMP5</i>	<i>KOMP10</i>	<i>KOMP15</i>	<i>KOMP20</i>
1.	11,8	14,01	13,89	14,17	16,16
2.	11,33	14,05	12,41	13,19	14,02
3.	11,75	13,36	15,84	14,22	13,75
4.	12,53	15,86	15,4	14,1	13,62
5.	12,22	12,99	15,74	13,4	14,97
6.	11,57	13,74	14,43	12,87	16,69
7.	11,25	13,93	13,74	14,44	15,99
8.	12,14	14,03	15,78	14,48	15,24
průměr. hodnota	11,82	14,00	14,65	13,86	15,06

Tabulka 9 Konkrétní hodnoty nasákavosti vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 8 popisuje průměrné hodnoty nasákavosti souboru vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotnímu průběhu do 1000°C. V porovnání se vzorky matrice jsou popsány vzorky kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice a kompozitního materiálu s obsahem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice vystavené teplotní expozici 1000°C.



Graf 8 Průměrné hodnoty nasákavosti vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Z Grafu 8 je patrná neočekávaně vysoká hodnota nasákavosti u vzorků čisté geopolymerní matrice. Tato hodnota neodpovídá hodnotám mechanických charakteristik geopolymerní matrice (viz výsledky kapitola 12.5, Mechanické charakteristiky). Tento výsledek je možné vysvětlit jako chybu v měření, způsobenou křehkostí čisté geopolymerní matrice a její popraskání během provádění metodiky stanovení nasákavosti. Rozsah průměrných hodnot nasákavosti u hybridní matrice se pohybuje v rozmezí přibližně 7 – 35%. Se stoupajícím podílem epoxidové pryskyřice stoupá i hodnota nasákavosti od 6,9% v případě GEOEPO5 až do 34,8% v případě GEOEPO20. Důvodem je pórovitá struktura, která vzniká při procesu vyhoření epoxidové pryskyřice během teplotní expozice (viz kapitola 12.2, Termomechanická analýza).

Rozsah průměrných hodnot nasákavosti se v případě vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice pohybuje v rozmezí 5,7 – 33%. Trend je stejný jako v případě hybridní matrice. Se stoupajícím podílem epoxidové pryskyřice stoupá průměrná hodnota nasákavosti od 5,8% v případě kompozitního materiálu bez pryskyřice (KOMP) až na 32,7% v případě kompozitního materiálu s 20 hm. % epoxidové pryskyřice (KOMP20).

Konkrétní hodnoty jednotlivých měření nasákavosti vzorků jsou zobrazeny v přehledových tabulkách 10 a 11.

Nasákavost - hybridní matrice [%]					
	<i>GEO/1000°C</i>	<i>GEOEPO5/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO10/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO15/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO20/ 1000°C</i>
1.	50,5	8,79	20,28	25,26	35,74
2.	53,91	6,33	20,22	27,55	34,49
3.	54,38	6,98	20,51	27,41	34,58
4.	49,02	7,21	21,51	26,09	34,48
5.	54,01	6,98	21,88	27,41	34,47
6.	51,05	5,08	20,66	25,74	35,43
průměr. hodnota	52,15	6,90	20,84	26,58	34,87

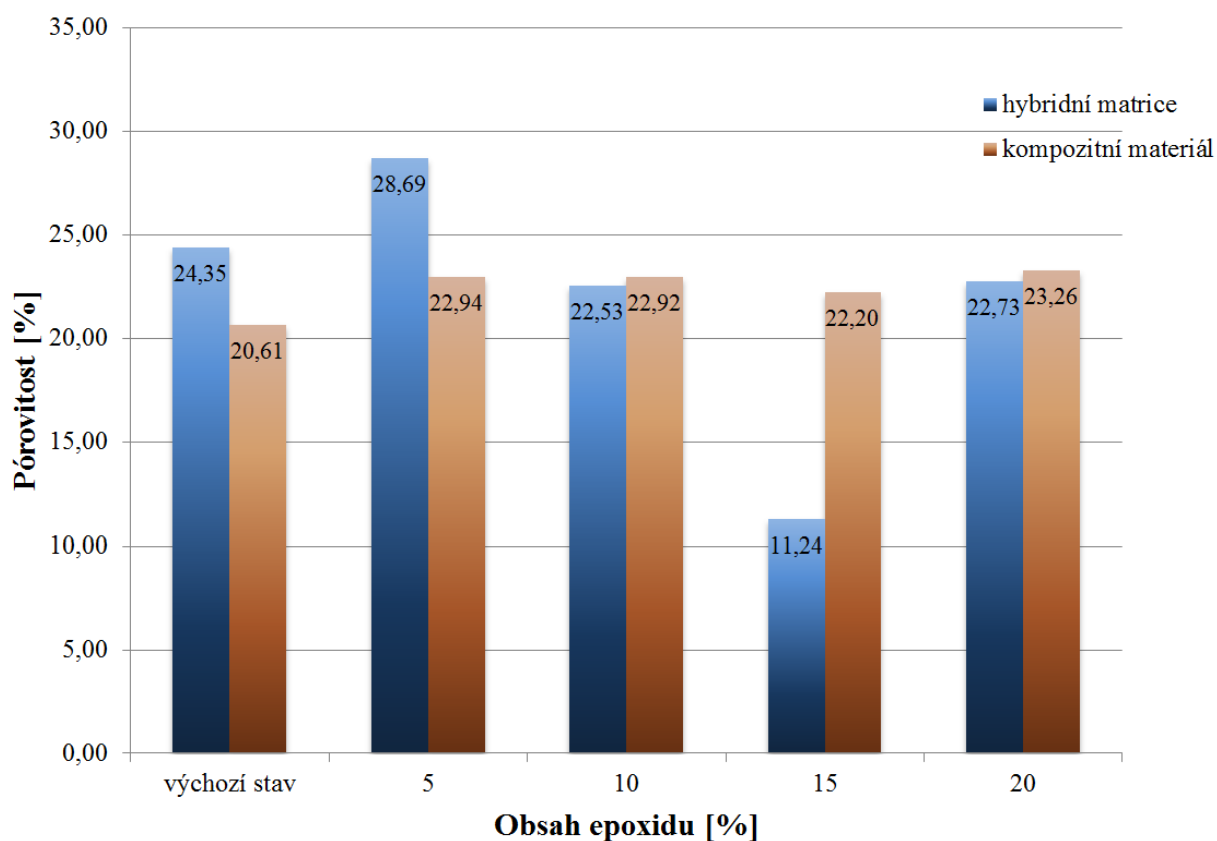
Tabulka 10 Konkrétní hodnoty nasákavosti vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Nasákavost - kompozitní materiál [%]					
	<i>KOMP/1000°C</i>	<i>KOMP5/ 1000°C</i>	<i>KOMP10/ 1000°C</i>	<i>KOMP15/ 1000°C</i>	<i>KOMP20/ 1000°C</i>
1.	6,5	10,67	18,4	28,82	32,05
2.	5,68	10,34	19,2	27,26	33,04
3.	5,73	11,03	19,33	26,22	32,98
4.	5,47	10,48	18,15	28,07	33,26
5.	5,79	10,93	17,38	27,1	32,71
6.	5,23	10,64	17,75	26,9	32,36
7.	5,42	10,63	17,99	27,78	32,59
8.	6,38	10,68	18,05	26,97	32,99
průměr. hodnota	5,78	10,68	18,28	27,39	32,75

Tabulka 11 Konkrétní hodnoty nasákavosti vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

12.3.2 Zdánlivá pórovitost

Graf 9 popisuje průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti čisté geopolymerní matrice a geopolymerní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice v porovnání se vzorky kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice a kompozitního materiálu s obsahem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice.



Graf 9 Průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice

Hodnoty průměrné zdánlivé pórovitosti vzorků čisté geopolymerní matrice (GEO) a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice (GEOEPO5 – GEOEPO20) se pohybují v rozmezí 11 – 29%. Hodnoty zdánlivé pórovitosti vykazují stejný trend jako v případě průměrných hodnot nasákavosti (viz Graf 7), kdy podobné hodnoty nasákavosti jsou patrné v případě geopolymerní matrice (GEO) a hybridní matrice s 10 a 20 hm. % epoxidové pryskyřice (GEOEPO10 a 20). Nejnižší průměrnou hodnotu zdánlivé pórovitosti dosahují vzorky GEOEPO15, kdy dochází pravděpodobně k neoptimálnější dispergaci epoxidové pryskyřice v geopolymerní matici.

Úzký rozptyl hodnot je v porovnání s hybridní maticí patrný u vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem pryskyřice. Průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti se pohybují od 20,6% v případě kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice (KOMP) až na 23,3%, v případě kompozitního materiálu s 20 hm. % pryskyřice (KOMP20). Důvodem pro mírnější rozptyl hodnot zdánlivé pórovitosti v případě kompozitního materiálu je patrně přítomnost částic plniva v matici, které způsobuje mechanickou dispergaci epoxidové pryskyřice.

Konkrétní hodnoty jednotlivých měření nasákavosti vzorků jsou zobrazeny v přehledových tabulkách 12 a 13.

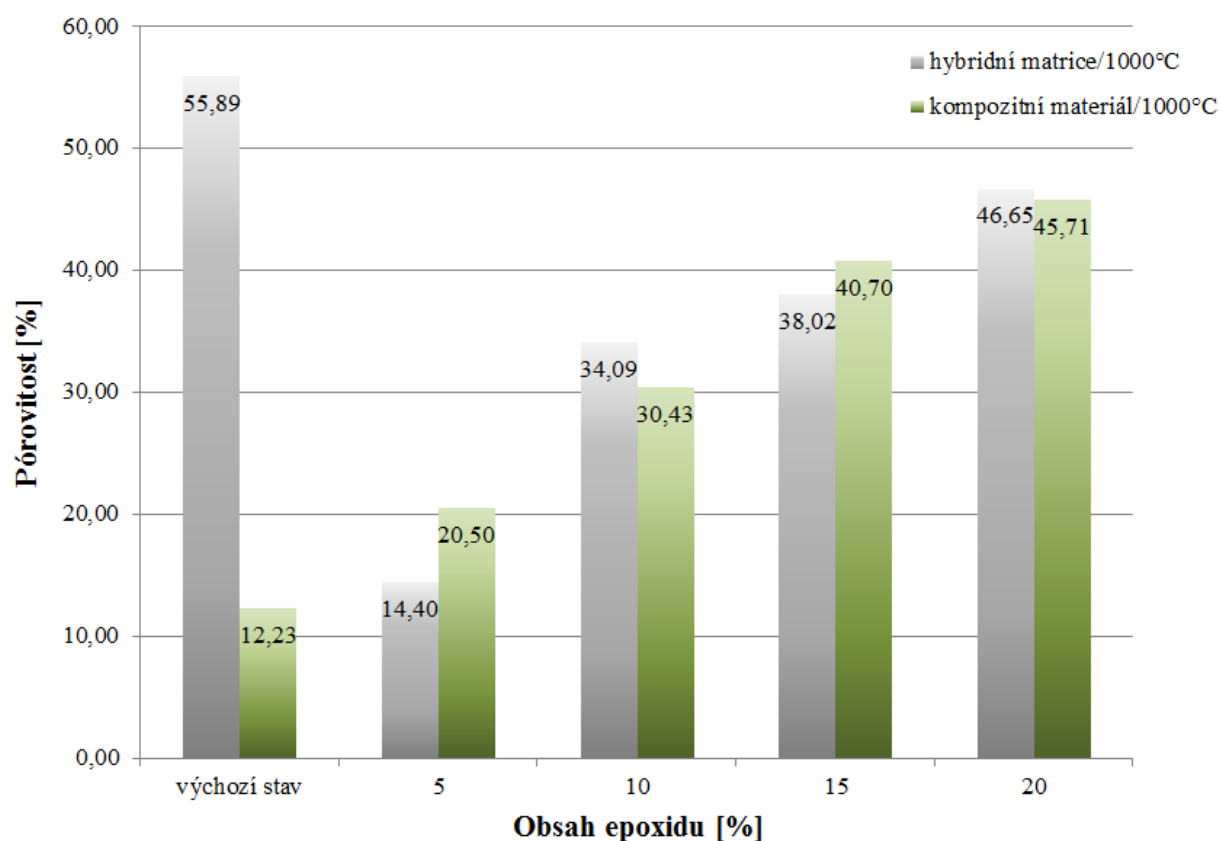
Zdánlivá pórovitost - hybridní matrice [%]					
	<i>GEO</i>	<i>GEOEPO5</i>	<i>GEOEPO10</i>	<i>GEOEPO15</i>	<i>GEOEPO20</i>
1.	26,23	28,85	21,31	14,08	22,38
2.	24,15	29,21	24,09	10,76	22,55
3.	23,62	30,07	22,43	9,27	20,27
4.	25,15	28,13	23,3	10,64	22,12
5.	24,56	28,14	22,81	12,94	27,1
6.	23,59	27,64	22,01	11,32	21,25
7.	23,29	28,24	21,28	10,23	22,22
8.	24,2	29,2	23	10,69	23,95
průměr. hodnota	24,35	28,69	22,53	11,24	22,73

Tabulka 12 Konkrétní hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Zdánlivá pórovitost - kompozitní materiál [%]					
	<i>KOMP</i>	<i>KOMP5</i>	<i>KOMP10</i>	<i>KOMP15</i>	<i>KOMP20</i>
1.	20,58	23,02	21,82	22,76	24,77
2.	19,82	22,95	19,67	21,2	21,83
3.	20,48	22,05	24,55	22,59	21,52
4.	21,69	25,62	24,14	22,54	21,31
5.	21,25	21,61	24,48	21,67	23,16
6.	20,25	22,5	22,55	20,72	25,42
7.	19,72	22,84	21,69	22,94	24,51
8.	21,12	22,92	24,47	23,14	23,53
průměr. hodnota	20,61	22,94	22,92	22,20	23,26

Tabulka 13 Konkrétní hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Graf 10 popisuje průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti souboru vzorků geopolymerní matrice bez epoxidu a hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C. Pro srovnání jsou do grafu zaneseny průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti souboru vzorků kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice a kompozitního materiálu s 5 až 20 hm. % epoxidu, vystavených teplotní expozici 1000°C.



Graf 10 Průměrné hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice a kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Při měření zdánlivé pórovitosti čisté geopolymerní matrice se vyskytla stejná chyba měření jako v případě nasákavosti, kdy průměrná hodnota zdánlivé pórovitosti je neočekávaně vysoká (viz Graf 10). Ostatní hodnoty vykazují stejný trend jako v případě nasákavosti hybridní matrice a kompozitního materiálu, vystavených teplotnímu průběhu do 1000°C. Rozsah průměrných hodnot zdánlivé pórovitosti stoupá se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice od 14,4%, v případě vzorků GEOEPO5 až na 46,6%, v případě vzorků GEOEPO20.

Stejný trend je patrný u vzorků kompozitního materiálu. Nejnižší průměrnou hodnotu zdánlivé pórovitosti (12,2%) dosahují vzorky kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice (KOMP). Nejvyšší průměrná hodnota (45,7%) je zaznamenána u vzorků kompozitního materiálu s podílem 20 hm. % epoxidové pryskyřice (KOMP20).

Konkrétní hodnoty jednotlivých měření nasákavosti vzorků jsou zobrazeny v přehledových tabulkách 14 a 15.

Zdánlivá pórovitost - hybridní matrice [%]					
	<i>GEO/1000°C</i>	<i>GEOEPO5/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO10/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO15/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO20/ 1000°C</i>
1.	54,72	17,81	33,38	36,5	47,53
2.	56,68	13,38	33,45	39,37	46,44
3.	57,25	14,6	33,77	39,06	46,49
4.	54,13	14,99	34,81	37,16	46,03
5.	57,5	14,58	35,34	39,14	46,25
6.	55,08	11,04	33,77	36,89	47,14
průměr. hodnota	55,89	14,40	34,09	38,02	46,65

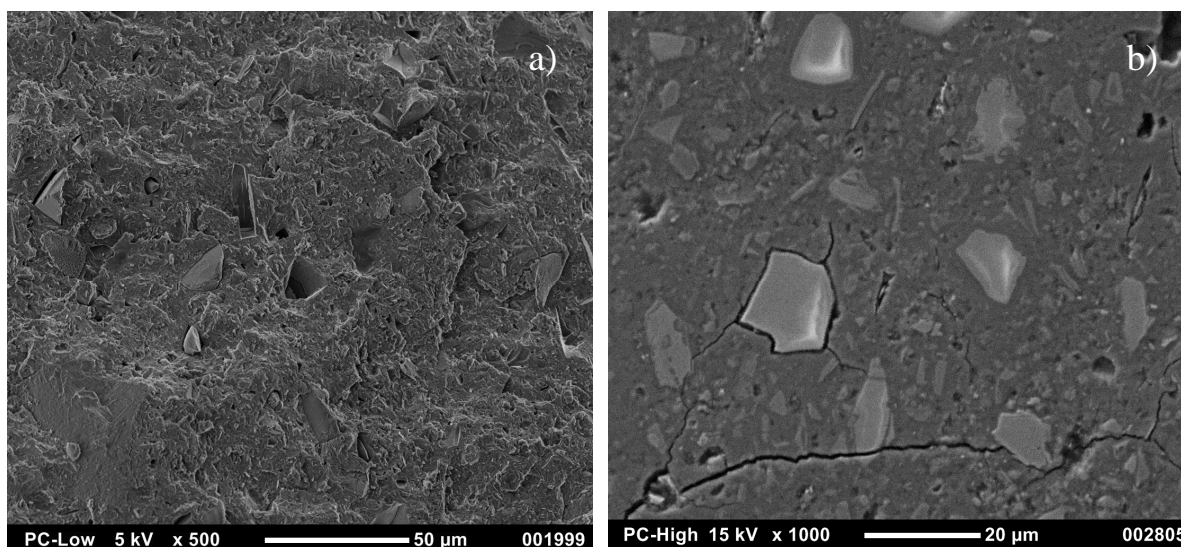
Tabulka 14 Konkrétní hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Zdánlivá pórovitost - kompozitní materiál [%]					
	<i>KOMP/1000°C</i>	<i>KOMP5/ 1000°C</i>	<i>KOMP10/ 1000°C</i>	<i>KOMP15/ 1000°C</i>	<i>KOMP20/ 1000°C</i>
1.	13,57	20,5	30,4	42,04	45,22
2.	12,09	19,92	31,95	40,73	45,76
3.	12,16	21,11	31,95	39,87	45,74
4.	11,66	20,27	30,03	41,46	46,11
5.	12,26	20,9	28,97	39,77	45,81
6.	11,2	20,46	29,75	40,51	45,54
7.	11,59	20,36	30,09	41,17	45,68
8.	13,32	20,5	30,26	40,05	45,83
průměr. hodnota	12,23	20,50	30,43	40,70	45,71

Tabulka 15 Konkrétní hodnoty zdánlivé pórovitosti vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

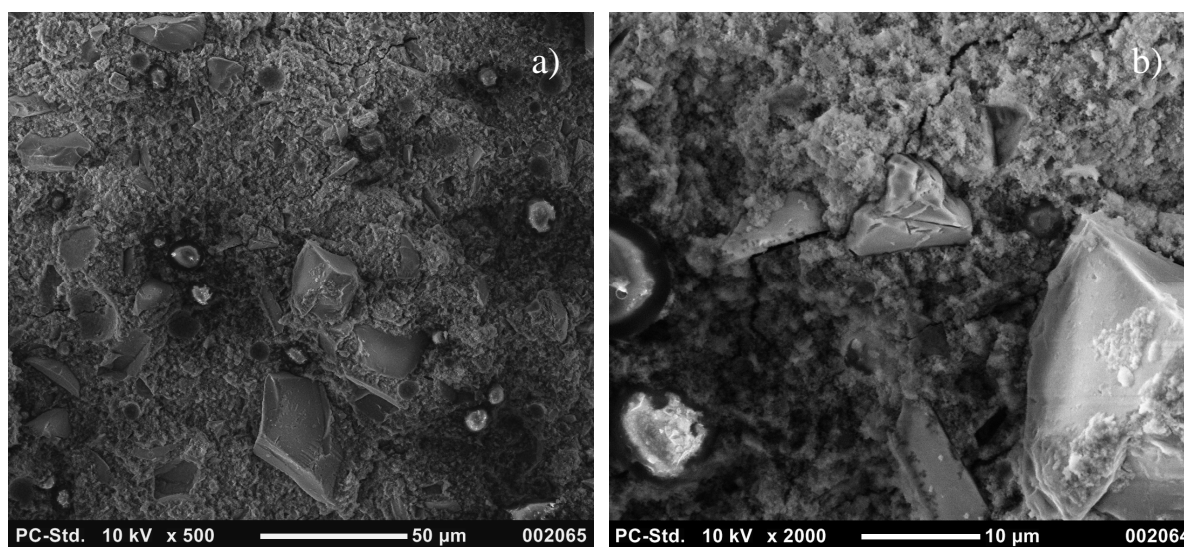
12.4 Mikrostruktura

Na snímcích ze skenovací elektronové mikroskopie jsou uvedeny vybrané typy vzorků připravené hybridní matrice a kompozitního materiálu. V prvním kroku byly foceny lomové plochy vzorků. Pro lepší rozlišení a popsání mikrostruktury byl následně proveden experimentální metalografický výbrus některých vybraných typů vzorků: vzorky byly zality do technického dentacrylu a poté vybroušeny a vyleštěny pastou obsahující diamantové nanočástice. Z takto připravených vzorků byly připraveny SEM snímky, viz Obr. 12 – 25.



Obrázek 12 Mikrostruktura čisté geopolymerní matrice;
a) lomová plocha - zvětšeno 500x, b) metalografický výbrus - zvětšeno 1000x

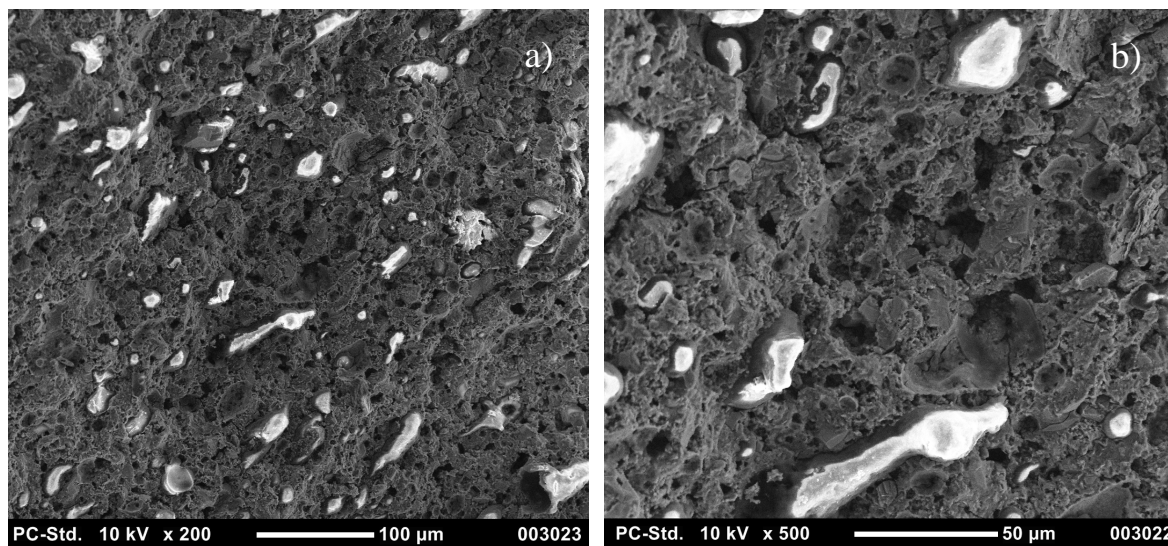
Snímky zachycují mikrostrukturu čisté geopolymerní matrice na lomové ploše (viz. Obr. 12a) a metalografickém výbrusu (viz. Obr. 12b) zkušebního vzorku. Základní strukturou vzorku je tmavší amorfnní geopolymerní fáze, ve které jsou viditelné světlejší větší a menší částice. Větší částice jsou částice nerozpuštěné strusky, menší částice by mohly obsahovat určitý podíl ne-zreagovaného metakaolinu. Hmota je kompaktní a spojitá, což je charakteristická vlastnost geopolymerního skelné matrice. Na snímku vpravo (Obr. 12b) je vidět několik pórů (bublin) vzniklých při míchání hmoty ve fázi přípravy. Dutiny viditelné na snímku vlevo vznikly vytržením částic strusky při zlomení vzorku.



Obrázek 13 Mikrostruktura hybridní matrice s 5 hm. % epoxidové pryskyřice;
a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) detail místa lomové plochy – zvětšeno 2000x

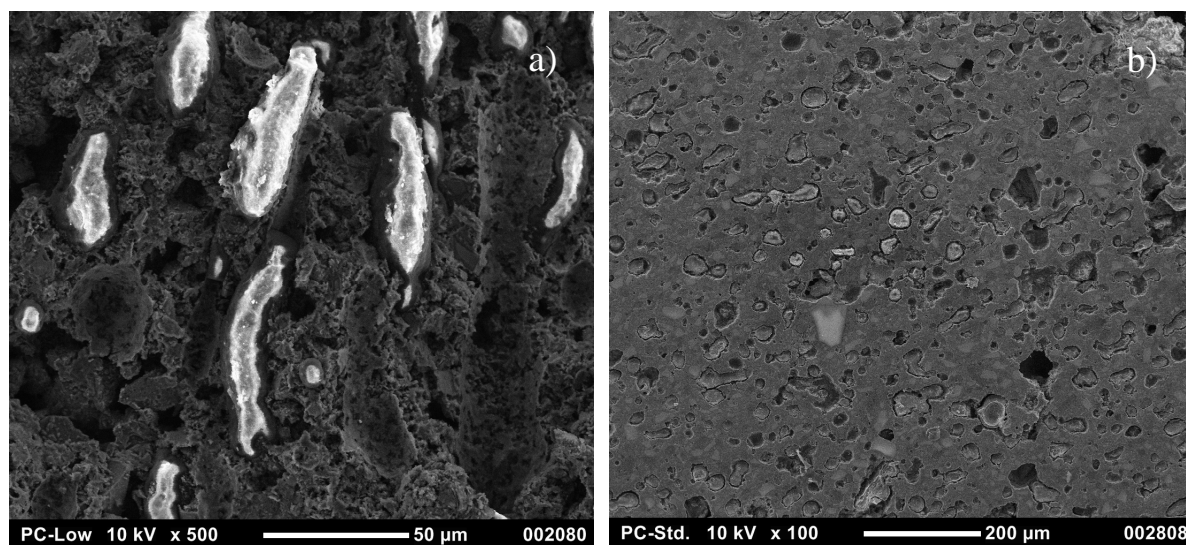
Snímky zachycují mikrostrukturu lomové plochy vzorku hybridní matrice modifikované 5 hm. % epoxidové pryskyřice. Základem je amorfnní geopolymerní hmota, ve které jsou vidi-

telné nerozpuštěné částice strusky o velikosti zrna menší než 30 μm . Částice strusky vykazují dobrou adhezi ke geopolymerní matici. Je to vidět na Obrázku 13 b, kde je zvětšená částice strusky pokryta zbytky geopolymerního pojiva. Na obou snímcích jsou viditelné kulové ostrůvky epoxidové pryskyřice různého průměru. Na Obrázku 13a jsou viditelné kruhové důlky vzniklé po vytržení částice epoxidové pryskyřice při zlomení vzorku.



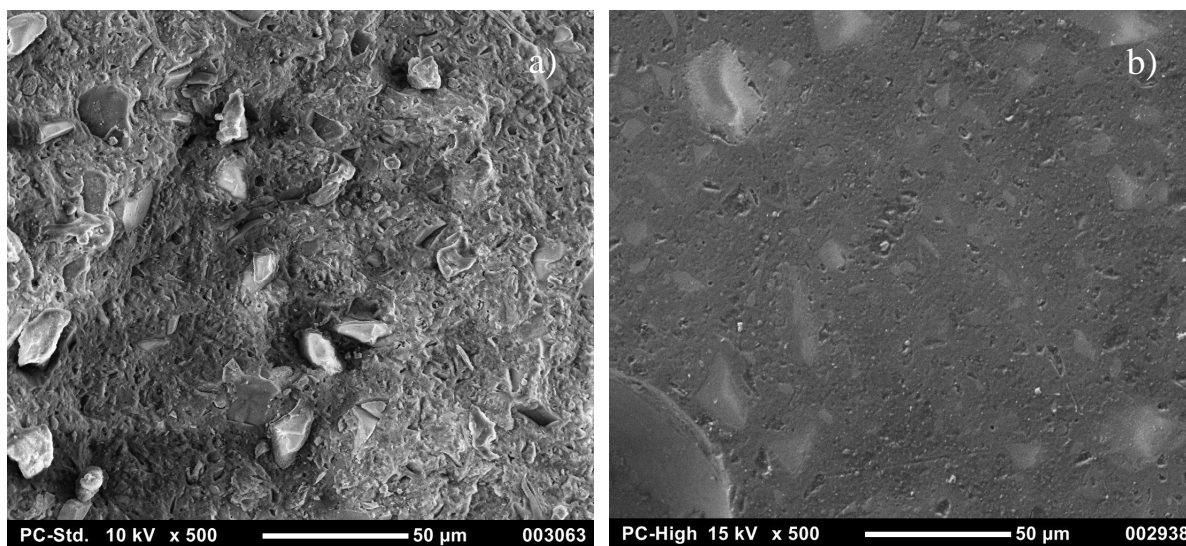
Obrázek 14 Mikrostruktura hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice;
a) lomová plocha – zvětšeno 200x, b) detail vybraného místa lomové plochy – zvětšeno 500x

Obrázek 14 reprezentuje snímky lomové plochy vzorku hybridní matrice s podílem 15 hm. % epoxidové pryskyřice. Amorfnní geopolymerní fáze v tomto případě vykazuje značný stupeň nehomogenity. Hmota již není kompaktní jako v případě čisté geopolymerní matrice (Obr. 12a). Důvodem je zvýšená viskozita hmoty způsobená přidáním vyššího podílu epoxidové pryskyřice a tím i zhoršené podmínky při formování směsi. Na obou snímcích jsou patrné světlé částice epoxidové pryskyřice. Při tomto podílu má pryskyřice tendenci vytvářet větší spojitě ostrůvky a dochází k částečné aglomeraci menších oblastí. Na Obr. 14b jsou viditelné dutiny a póry vzniklé vytržením oblastí pryskyřice z geopolymerní hmoty při zlomení vzorku.



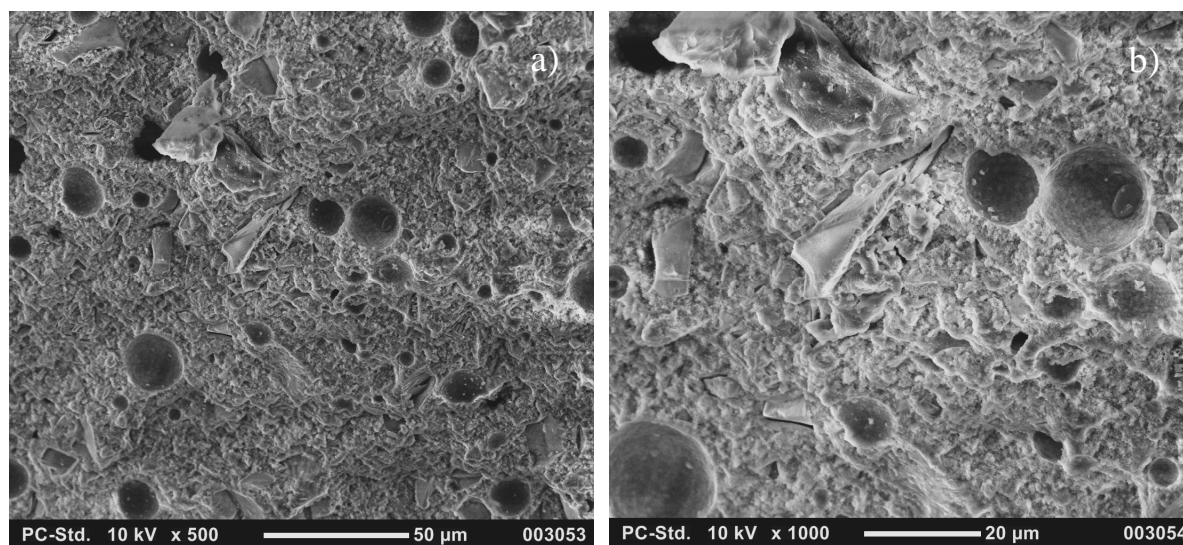
Obrázek 15 Mikrostruktura hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice;
a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) metalografický výbrus – zvětšeno 100x

Snímky na Obrázku 15 zachycují lomovou plochu (Obr. 15a) a metalografický výbrus (Obr. 15b) vzorků hybridní matrice modifikované 20 hm. % epoxidové pryskyřice. Struktura je charakteristická vysokou pórovitostí z důvodu vzniku nespojitě fáze mezi geopolymerní matricí a ostrůvky epoxidové pryskyřice (viz Obr. 15a). Z důvodu vysoké viskozity hmoty (během přípravy) jsou ve struktuře přítomny dutiny a vzduchové póry.



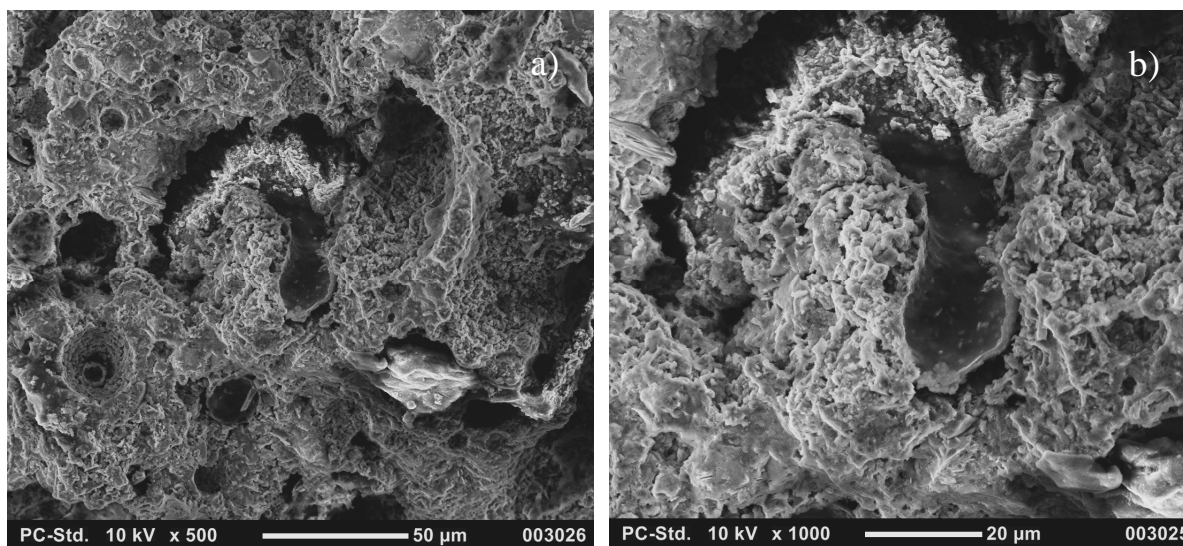
Obrázek 16 Mikrostruktura čisté geopolymerní matrice vystavené teplotní expozici 500°C;
a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) metalografický výbrus – zvětšeno 500x

Obrázek 16 reprezentuje snímky mikrostruktury lomové plochy (Obr. 16a) a metalografického výbrusu (Obr. 16b) vzorku čisté geopolymerní matrice, vystavené teplotní expozici na 500°C. Geopolymerní matrice vytváří spojitou a kompaktní hmotu. Na obou snímcích jsou viditelné nerozpuštěné částice strusky a trhliny a dutiny vzniklé jejich vytržením během leštění vzorku.



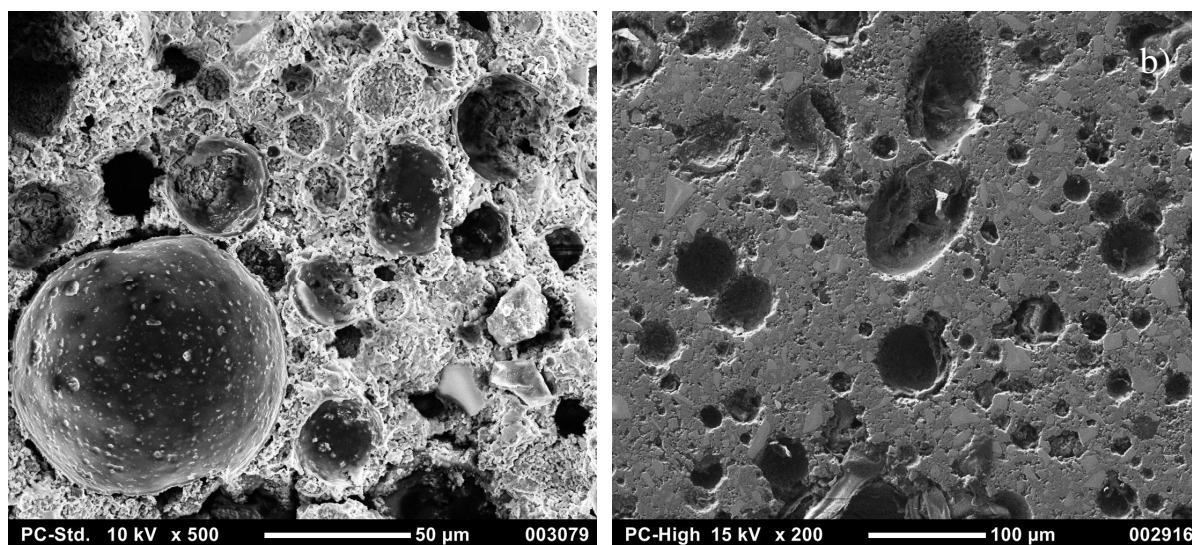
Obrázek 17 Mikrostruktura hybridní matrice s 5 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 500°C; a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) detail místa lomové plochy – zvětšeno 1000x

Snímky na Obrázku 17 zachycují mikrostrukturu lomové plochy hybridní matrice s podílem 5 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 500°C. Je viditelná pórovitá struktura geopolymerní matrice obsahující nerozpuštěné částice strusky. Póry vznikají v důsledku vytvoření a odchodu plynných produktů, vytvořených během procesu vyhoření epoxidu při zvýšené teplotě (viz kapitola 12.1, Termogravimetrie, Graf 3).



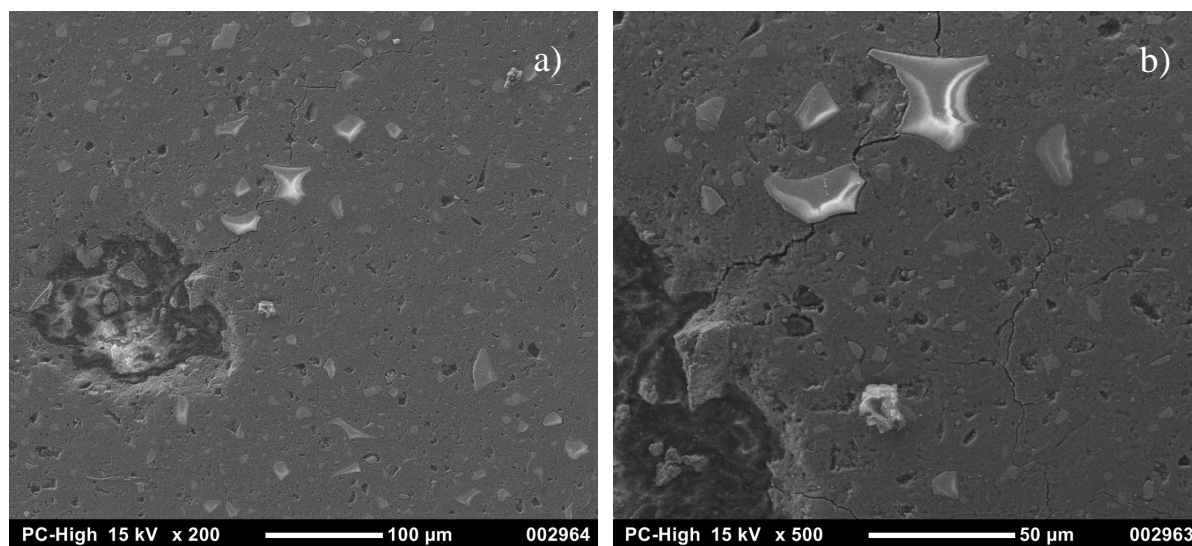
Obrázek 18 Mikrostruktura hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 500°C; a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) detail místa lomové plochy – zvětšeno 1000x

Na Obrázku 18 je zachycena mikrostruktura lomové plochy hybridní matrice s podílem 15 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotnímu průběhu do 500°C. Struktura matrice je značně pórovitá. Na obou snímcích jsou viditelné makropóry vzniklé vyhořením spojitých ostrůvků epoxidové pryskyřice (v detailu na snímku vpravo).



Obrázek 19 Mikrostruktura hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 500°C; a) lomová plocha – zvětšeno 500x, b) metalografický výbrus – zvětšeno 200x

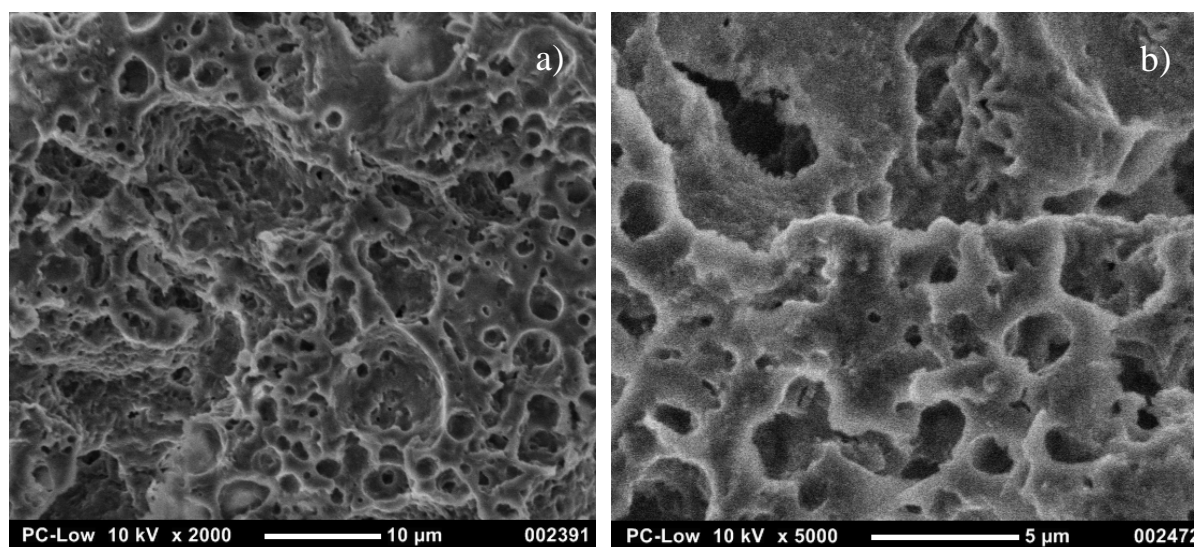
Obrázek 19 reprezentuje snímky lomové plochy (Obr. 19a) a metalografického výbrusu (Obr. 19b) vzorků hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 500°C. Je viditelný stejný trend pórovitosti matrice jako v předchozím případě (viz Obr. 18), s podílem nerozpuštěných částic strusky a kompletně nevyhořelých zbytků epoxidové pryskyřice (Obr. 19b). Snímek vlevo (Obr. 19a) zachycuje vzduchové makropóry, pokryté zbytky geopolymerního pojiva, vzniklé při míchání hmoty.



Obrázek 20 Mikrostruktura čisté geopolymerní matrice, vystavené teplotní expozici 1000°C; a) metalografický výbrus – zvětšeno 200x, b) detail místa výbrusu – zvětšeno 500x

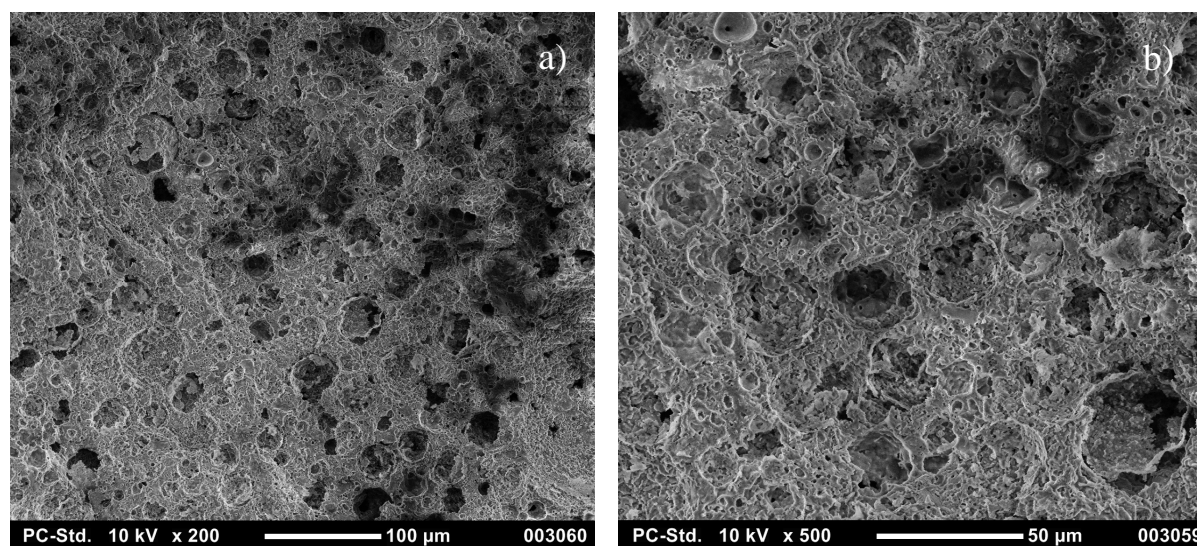
Snímky na Obrázku 20 zachycují mikrostrukturu čisté geopolymerní matrice, vystavené teplotní expozici 1000°C, na metalografickém výbrusu vzorku. Amorfnní geopolymerní matrice tvoří kompaktní a spojitou (částečně slinutou) strukturu, ve které jsou nerozpuštěné částice

strusky. Na snímku vpravo (Obr. 20b) jsou viditelné trhliny, které se šíří po hranicích zrn strusky do oblastí makropóru.



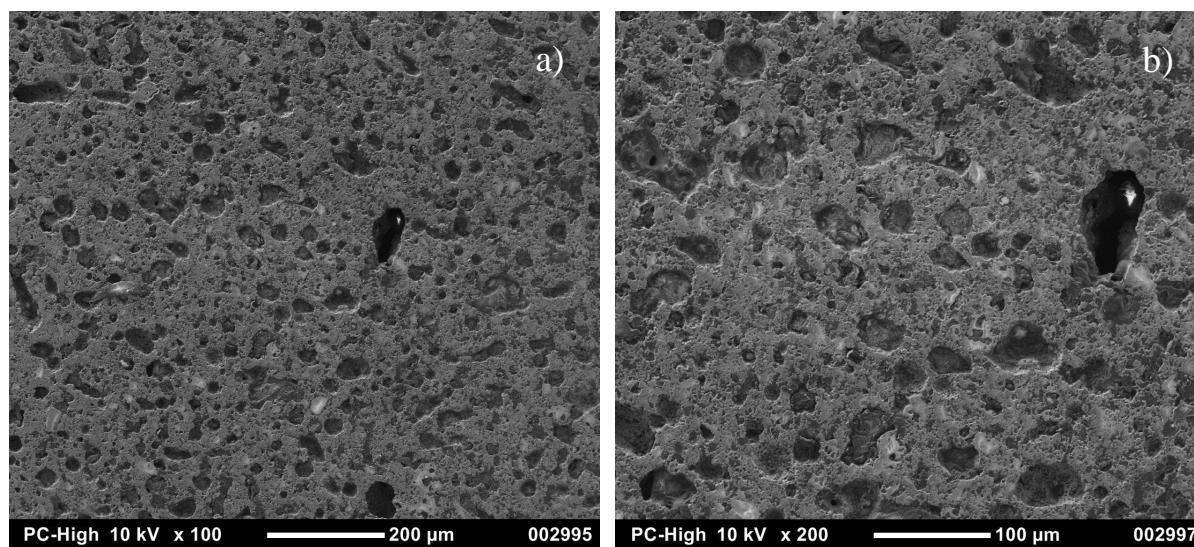
Obrázek 21 Mikrostruktura hybridní matrice s 5 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 1000°C; a) lomová plocha – zvětšeno 2000x, b) detail místa lomové plochy – zvětšeno 5000x

Obrázek 21 reprezentuje snímky mikrostruktury lomové plochy hybridní matrice s 5 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 1000°C. Viditelná pórovitá struktura je způsobena vznikem a odchodem plynných produktů při procesu vyhoření epoxidové pryskyřice během teplotní expozice.



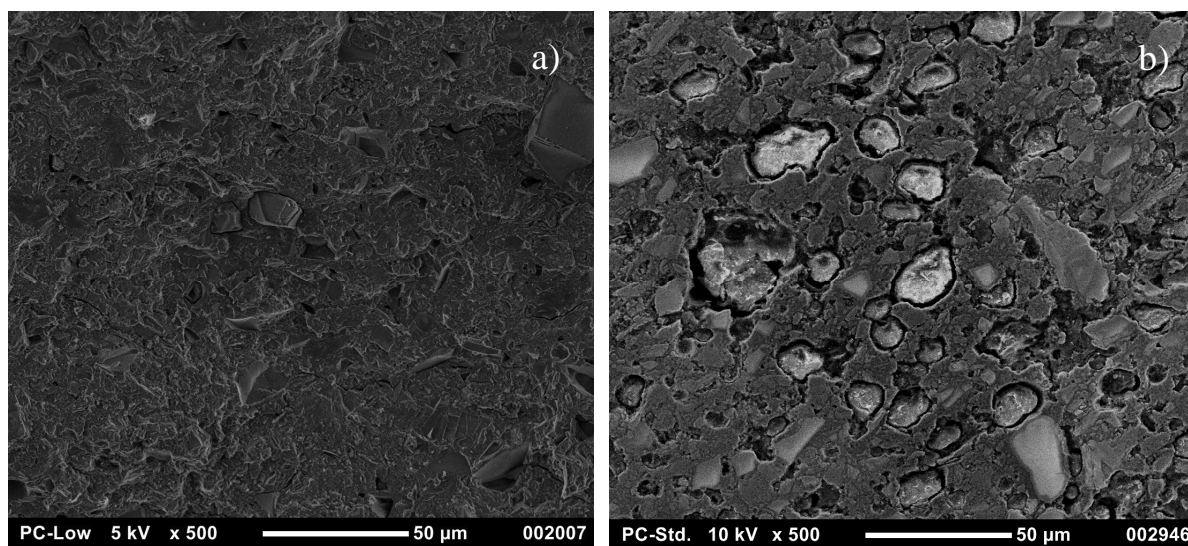
Obrázek 22 Mikrostruktura hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 1000°C; a) lomová plocha – zvětšeno 200x, b) detail lomové plochy – zvětšeno 500x

Snímky na obrázku 22 zachycují mikrostrukturu hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice. Struktura matrice je výrazně pórovitá s velkými póry vzniklými během vyhoření epoxidové pryskyřice při zvýšené teplotě.



Obrázek 23 Mikrostruktura hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotní expozici 1000°C; a) metalografický výbrus – zvětšeno 100x, b) detail místa výbrusu – zvětšeno 200x

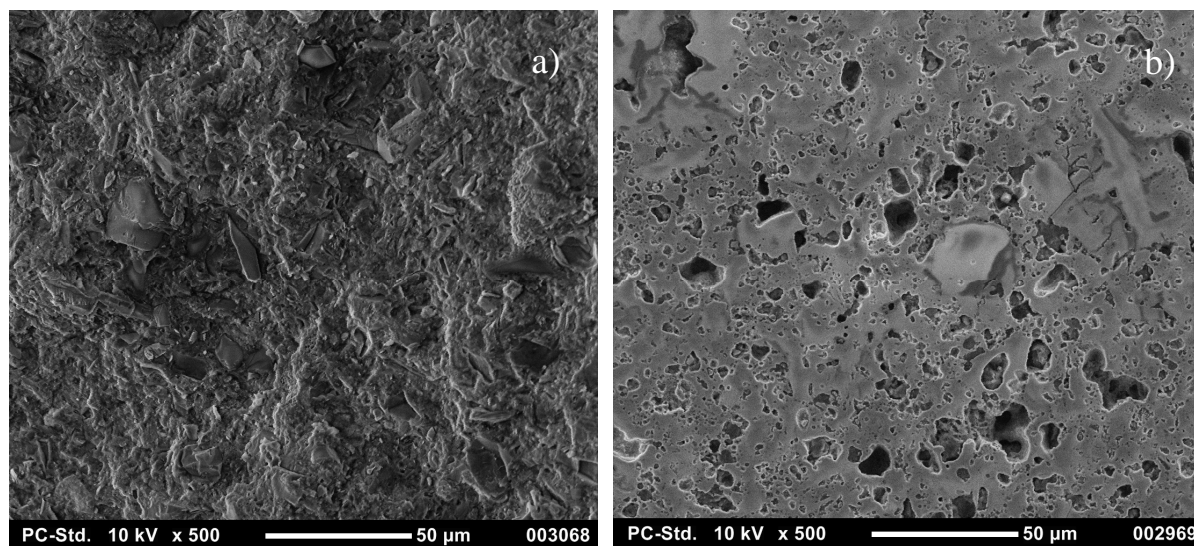
Obrázek 23 zachycuje snímky mikrostruktury hybridní matrice s podílem 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavené teplotnímu průběhu do 1000°C, na metalografickém výbrusu vzorku. Struktura materiálu je výrazně pórovitá. Jsou přítomny nerozpuštěné částice strusky a protáhlé póry, vzniklé při teplotní expozici během procesu vzhování epoxidové pryskyřice. Snímek vpravo (Obr. 23b) zachycuje makropór vytvořený při míchání hmoty během procesu přípravy vzorků.



Obrázek 24 Mikrostruktura kompozitního materiálu – zvětšeno 500x; a) lomová plocha kompozitního materiálu bez podílu epoxidové pryskyřice, b) metalografický výbrus kompozitního materiálu s 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Snímky na Obrázku 24 reprezentují porovnání mikrostruktury kompozitního materiálu bez (Obr. 24a) a s podílem 20 hm. % (Obr. 24b) epoxidové pryskyřice. Na snímku vlevo je viditelná kompaktní, spojitá struktura geopolymerní matrice, která obsahuje nerozpuštěné částice

plniva (znělec). Ve struktuře jsou patrné dutiny a trhliny, vzniklé vytržením částic znělce, příp. strusky při zlomení vzorku. Snímek vpravo (Obr.24b) zachycuje heterogenní strukturu kompozitního materiálu s 20% epoxidové pryskyřice. V tomto případě dochází k segregaci obou fází, struktura materiálu je výrazně nespojitá. Jsou viditelné oblasti oddělené epoxidové pryskyřice, větší zrna mikromletého znělce a odleštěná zrna menších nerozpuštěných částic strusky v geopolymerní matici.



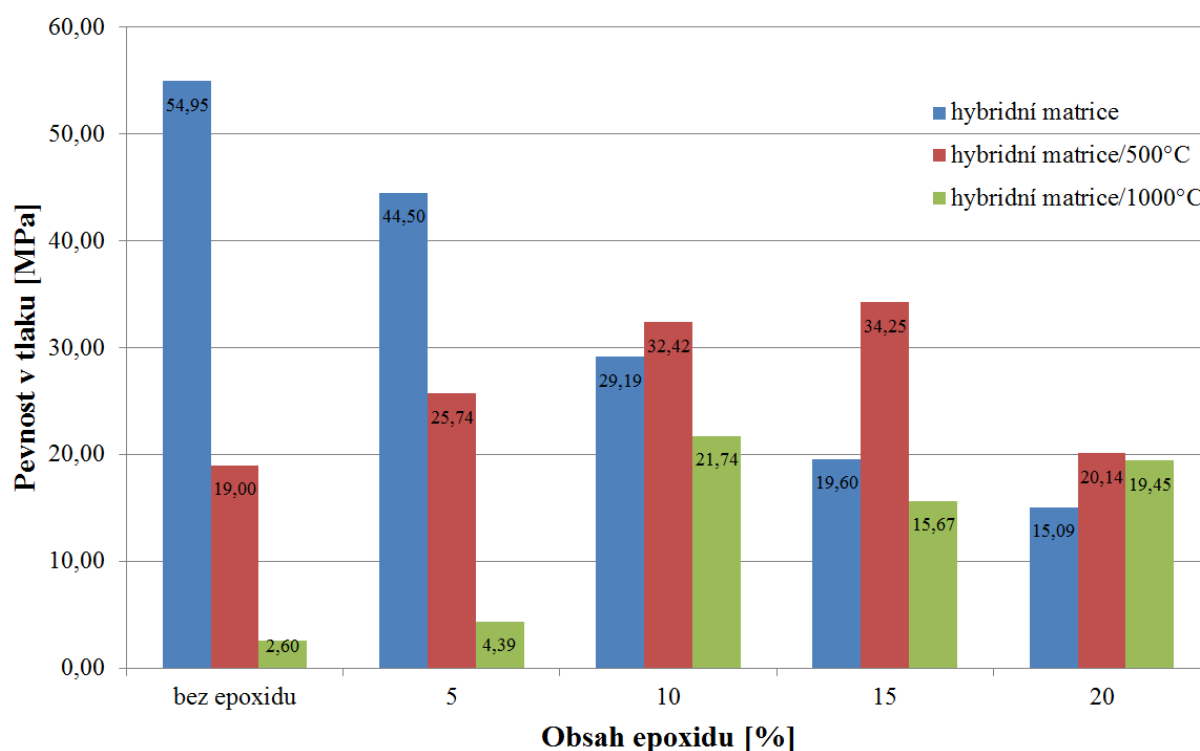
Obrázek 25 Mikrostruktura kompozitního materiálu bez podílu epoxidové pryskyřice – zvětšeno 500x; a) lomová plocha vzorku vystaveného teplotní expozici 500°C, b) metalografický výbrus vzorku vystaveného teplotní expozici 1000°C

Obrázek 25 zachycuje porovnání mikrostruktury vzorků kompozitního materiálu bez podílu epoxidové pryskyřice, vystavených teplotnímu průběhu do 500°C (Obr. 25 a) a do 1000°C (Obr. 25b). Struktura na snímku vlevo je kompaktní a spojitá s viditelnými částicemi znělce a dutinami vzniklými po jejich vytržení. Snímek vpravo reprezentuje částečně slinutou strukturu kompozitního materiálu, vzniklou během procesu výpalu vzorku. Ve struktuře jsou přítomny dutiny a vzduchové póry, vzniklé během procesu míchání a formování vzorků. Důvodem je vyšší viskozita hmoty matrice plněné znělcem.

12.5 Mechanické charakteristiky

12.5.1 Pevnost v tlaku

Graf 11 popisuje průměrné hodnoty pevnosti v tlaku souboru vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice modifikované epoxidovou pryskyřicí v porovnání se stejným souborem vzorků, vystaveným teplotní expozici na 500°C a souborem vzorků, vystaveným teplotní expozici na 1000°C.



Graf 11 Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice a stejných stavů vystavených teplot. expozičním na 500 a 1000°C

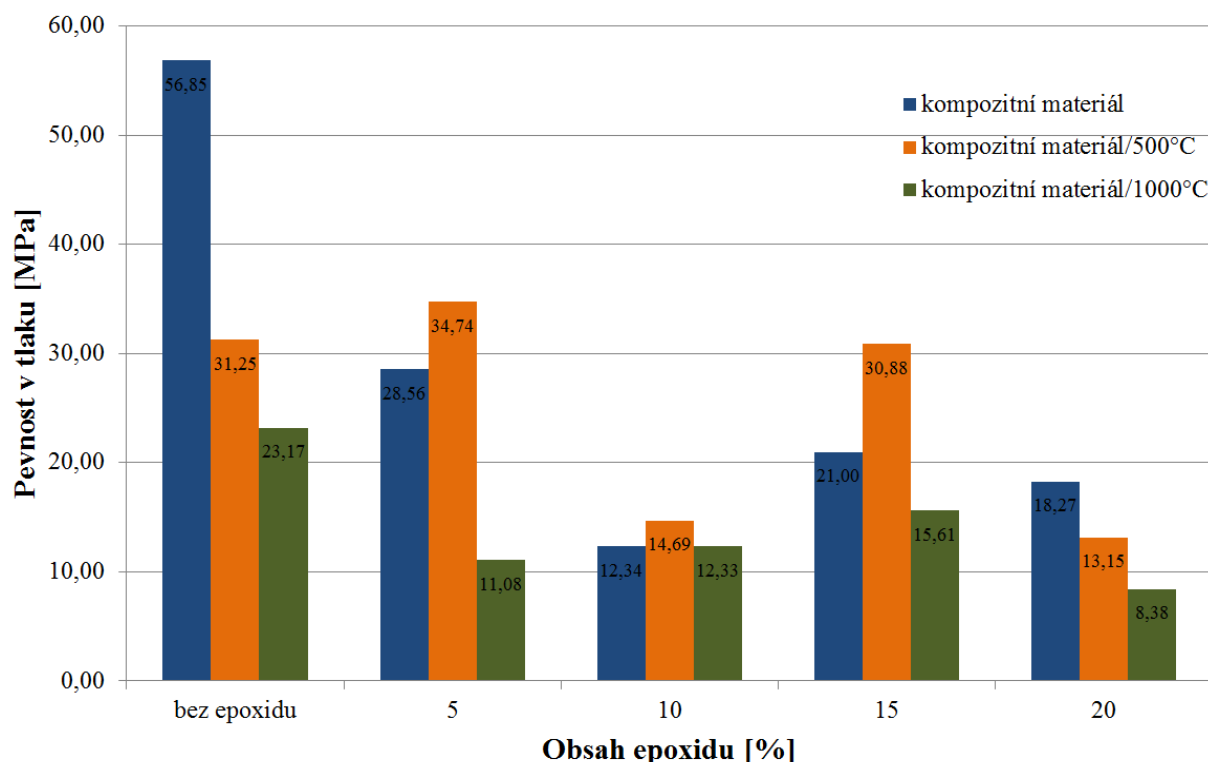
Z výsledků měření, uvedených v Grafu 11, je patrný trend poklesu mechanické pevnosti se zvyšujícím se obsahem epoxidové pryskyřice v geopolymerní matrici (modré sloupce). Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku se pohybují v rozmezí 55 – 15 MPa. Nejvyšší hodnotu pevnosti v tlaku (54,9 MPa) dosahuje čistá geopolymerní matrice (GEO). Se zvyšujícím se podílem pryskyřice se průměrné hodnoty pevnosti snižují až na 15,1 MPa, v případě hybridní matrice s 20 hm. % epoxidové pryskyřice. Důvodem pro snížení mechanické pevnosti je vznik nespojitě fáze mezi geopolymerní matricí a epoxidovou pryskyřicí (viz Obrázek 15, kapitola 12.4, Mikrostruktura), což vytváří podmínky pro vznik a šíření trhlin.

Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku vzorků čisté geopolymerní a hybridní matrice, vystavených teplotní expoziční 500°C (červené sloupce), se pohybují v rozmezí 19 MPa (vzorky GEO/500°C) až 34,3 MPa (vzorky GEOEPO15/500°C). Nejvyšší hodnotu mechanické pevnosti (34,3 MPa) dosahují vzorky hybridní matrice s 15 hm. % epoxidové pryskyřice. Ze srovnání výsledků pevnosti v tlaku čisté geopolymerní matrice a matrice vystavené teplotní expoziční 500°C vyplývá že, hybridní matrice v oblasti teplot kolem 250 – 650°C vykazují pevnostní stálost (viz průběhy v Grafu 6, kapitola 12.2, Termomechanická analýza).

Zbytková pevnost zkušebních vzorků, vystavených teplotní expoziční 1000°C, se pohybuje v rozmezí 2,6 – 21,7 MPa. Tyto hodnoty odpovídají strukturním změnám v materiálu s vyšším podílem epoxidové pryskyřice, probíhajícím při teplotním průběhu do 1000°C (viz Graf 5, kapitola 12.2, Termomechanická analýza).

Konkrétní výsledky měření všech vzorků jsou uvedeny v Tabulkách 16 – 18, v příloze č. 1 diplomové práce.

Graf 12 popisuje porovnání průměrných hodnot pevnosti v tlaku souboru vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice a stejných souborů vzorků vystavených teplotní expozici na 500°C a na 1000°C.



Graf 12 Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku kompozitního materiálu bez a s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice a stejných stavů vystavených teplot. expozicím na 500 a 1000°C

Z průměrných hodnot pevnosti v tlaku vzorků kompozitního materiálu je patrný pokles pevnosti se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice v materiálu. Průměrné hodnoty pevnosti se pohybují v rozmezí 56,8 MPa, v případě kompozitního materiálu bez podílu epoxidové pryskyřice (KOMP), až 12,34 MPa v případě kompozitního materiálu s 10 hm. % epoxidové pryskyřice (KOMP10). Nejnížší hodnotu mechanické pevnosti dosahují vzorky KOMP10. Důvodem může být zhoršená kompaktnost materiálu vzniklá při přípravě tj. nedostatečná dispergace epoxidové pryskyřice, vyšší pórovitost způsobená mícháním.

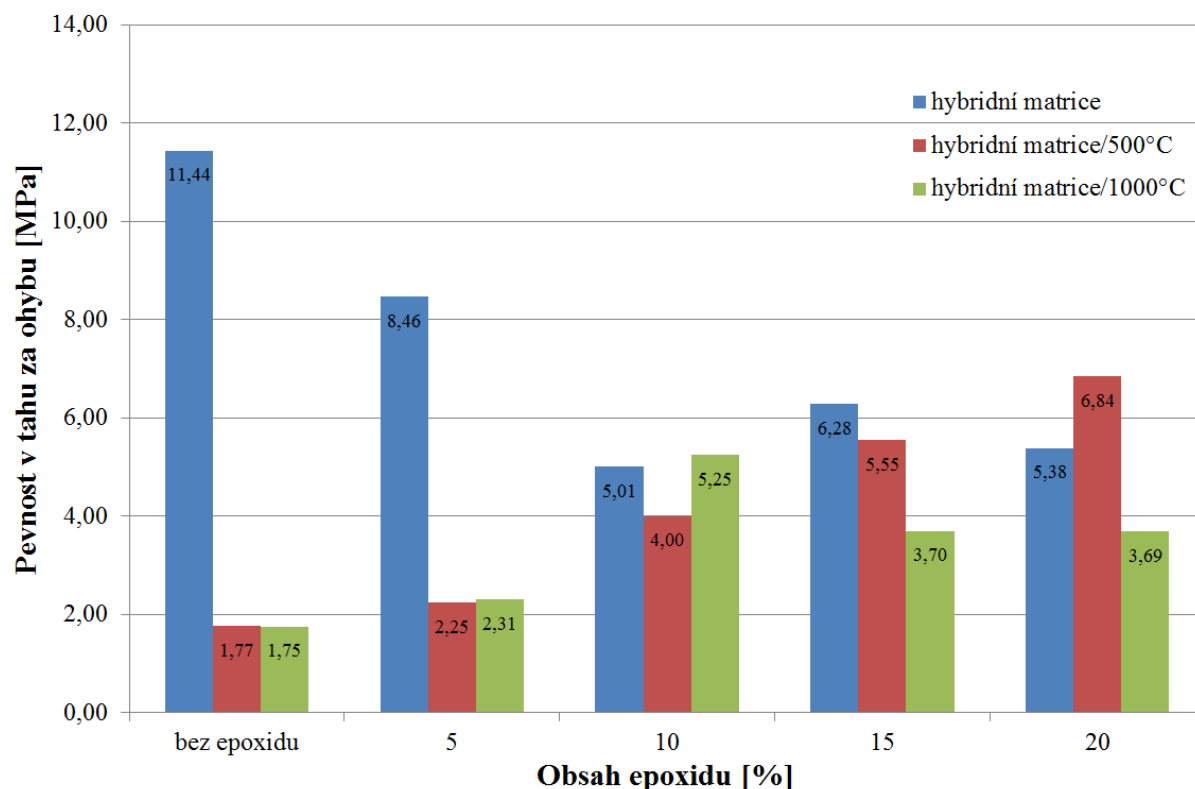
Průměrné hodnoty pevnosti v tlaku vzorků kompozitního materiálu, vystavených teplotní expozici 500°C, se pohybují v rozmezí 13,2 – 34,74 MPa. Úzký rozptyl hodnot je patrný u vzorků kompozitního materiálu bez epoxidové pryskyřice (KOMP) a stavů s podílem 5 a 15 hm. % pryskyřice (KOMP5 a KOMP15). Nižší hodnoty mechanické pevnosti dosahují vzorky KOMP10 (14,69 MPa) a KOMP20 (13,1 MPa). I v tomto případě hodnoty zbytkové pevnosti svědčí o dobré teplotní odolnosti materiálu v oblasti teplot kolem 500°C.

Rozptyl průměrných hodnot pevnosti se u vzorků kompozitního materiálu, vystavených teplotnímu průběhu do 1000°C pohybuje v rozmezí 23,2 – 8,4 MPa. Materiál dosahuje manipulační pevnost i po teplotním zatížení do 1000°C. hodnoty jednotlivých stavů odpovídají strukturním změnám, vzniklým přidáním různého podílu epoxidové pryskyřice.

Konkrétní výsledky měření všech vzorků jsou uvedeny v Tabulkách 19 – 21 a jsou součástí přílohy č. 1 diplomové práce.

12.5.2 Pevnost v tahu za ohybu

Graf 13 popisuje průměrné hodnoty pevnosti v tahu za ohybu souborů vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice modifikované epoxidovou pryskyřicí v porovnání se stejnými soubory vzorků, vystavenými teplotním expozičním na 500°C a na 1000°C.



Graf 13 Průměrné hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků čisté geopolymerní matrice, hybridní matrice s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice a stejných stavů vystavených teplot. expozičním na 500 a 1000°C

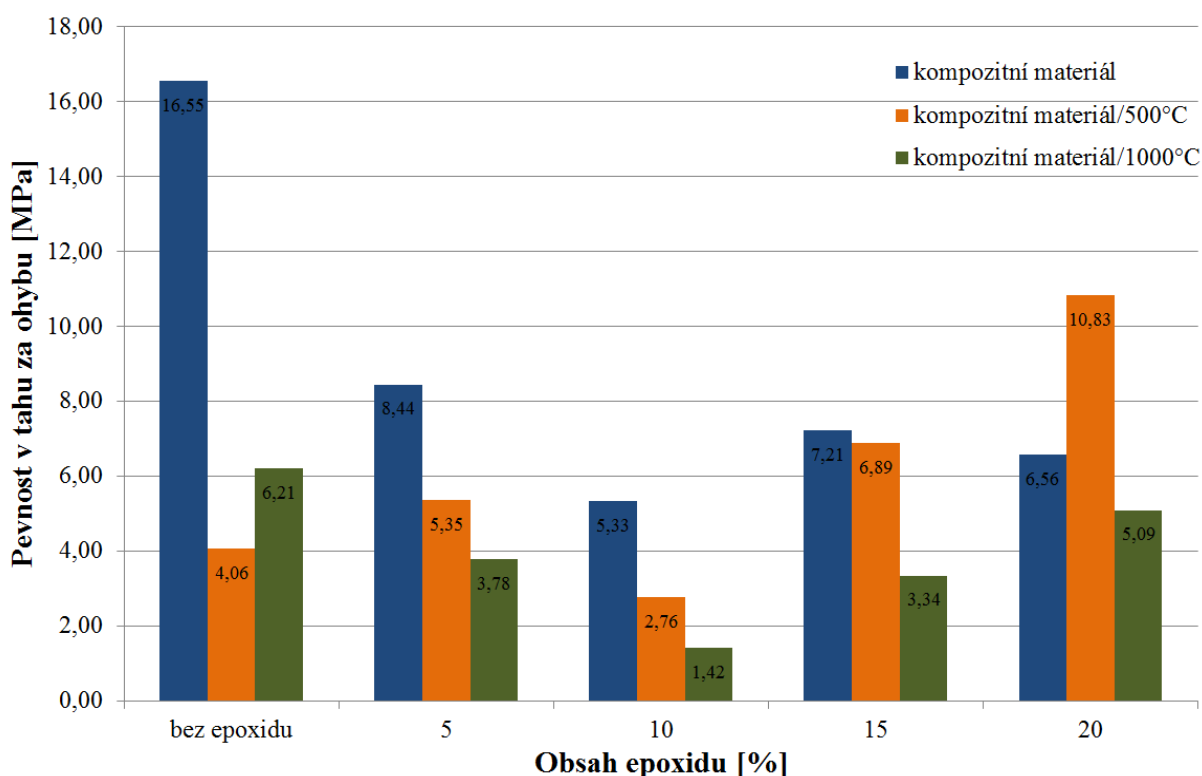
Z Grafu 13 je patrné, že nejvyšší průměrné hodnoty pevnosti v tahu za ohybu dosahují vzorky hybridní matrice, zkoušené za laboratorních podmínek (modré sloupce). U těchto vzorků je evidentní pokles pevnosti se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice v matrici, stejně jako v případě výsledků pevnosti v tlaku (viz Graf 11). Nejvyšší hodnotu pevnosti dosahuje čistá geopolymerní matrice (11,44 MPa). Nejnižší průměrná hodnota byla zaznamenána u vzorků hybridní matrice s 10 a 20 hm. % epoxidové pryskyřice.

V porovnání s předchozími výsledky je u vzorků matrice, vystavených teplotnímu průběhu do 500°C, patrný opačný trend. Se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice stoupají průměrné hodnoty mechanické pevnosti od 1,8 MPa, v případě vzorků GEO/500°C, až na 6,84 MPa, v případě vzorků GEOEPO20/500°C. Nízká hodnota mechanické pevnosti čisté geopolymerní matrice je způsobena smrštěním a popraskáním matrice při teplotní expoziční (viz Graf 5, kapitola 12.2, Termomechanická analýza). Se zvýšením podílem epoxidové pryskyřice dochází k vývoji pórovitější, ale rozměrově stabilnější struktury bez trhlin.

Průměrné hodnoty zbytkové pevnosti v tahu za ohybu vzorků, vystavených teplotní expozici, se pohybují v rozmezí 1,7 až 5,2 MPa. Materiál i v tomto případě dosahuje manipulační pevnosti, která se odvíjí od struktury vzniklé po teplotní expozici.

Konkrétní výsledky měření všech vzorků jsou uvedeny v tabulkách 22 – 24, v příloze č. 1 diplomové práce.

Graf 14 popisuje porovnání průměrných hodnot pevnosti v tahu za ohybu souboru vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem epoxidové pryskyřice a stejných souborů vzorků vystavených teplotní expozici na 500°C a na 1000°C.



Graf 14 Průměrné hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků kompozitního materiálu bez a s 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice a stejných stavů vystavených teplot. expozicím na 500 a 1000°C

Z Grafu 14 je patrný podobný trend růstu nebo poklesu mechanické pevnosti u všech vzorků kompozitního materiálu. Průměrné hodnoty pevnosti kompozitního materiálu (KOMP – KOMP20) se pohybují v rozmezí 5,33 MPa (KOMP10) až 16,5 MPa (KOMP). Dochází k mírnému nárůstu pevnosti u kompozitního materiálu v porovnání s hybridní maticí (viz Graf 13). Důvodem je přítomnost plniva, které vyplní matici a zároveň mechanicky rozdrůžuje epoxidovou pryskyřici, takže dochází k jejímu lepšímu rozložení v matici.

U vzorků, vystavených teplotní expozici na 500°C, se hodnoty pevnosti pohybují v rozmezí 2,7 – 10,8 MPa. Nejvyšší hodnotu pevnosti (10,8 MPa) dosahuje kompozitní materiál s 20 hm. % epoxidové pryskyřice (KOMP20). Výsledek odpovídá hodnotám pevnosti hybridní matrice.

Vzorky, vystavené teplotní expozici 1000°C, dosahují manipulační pevnost v rozmezí 1,4 – 6,2 MPa. Překvapivě nejvyšší hodnotu pevnosti (6,2 MPa) dosahuje kompozitní materiál bez podílu epoxidové pryskyřice.

Konkrétní výsledky měření všech vzorků jsou uvedeny v tabulkách 25 – 27, vložených do přílohy č. 1 diplomové práce.

13 Závěr

Cílem diplomové práce bylo popsat vlastnosti materiálu, připraveného na bázi anorganicko-organické hybridní matrice, s ohledem na recepturu směsi. Experimentální program byl rozdělen na tři části: identifikace vstupních surovin (určení jejich chemicko-fyzikálních vlastností), sestavení vhodné receptury a příprava zkušebních vzorků matrice (modifikované různým podílem epoxidové pryskyřice) a kompozitního materiálu (modifikovaná matrice plněná znělcem) a popis vlastností takto připraveného materiálu pomocí více různých analytických metod.

Z experimentální části diplomové práce vyplývají následující závěry:

Termogravimetrie a termomechanická analýza:

- Modifikací geopolymerní matrice epoxidovou pryskyřicí byl zjištěn pozitivní vliv na rozměrovou stabilitu vzorků při teplotní expozici do 1000°C. Nad teplotou 800°C dochází přidavkem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice k výrazné změně v celkovém smrštění vzorků hybridní struktury na hodnoty 1,7 – 2,8% oproti čisté geopolymerní matici (smrštění 16,25%). Důvodem je vytvoření pórovité struktury (vznikem plyných produktů při vyhoření epoxidové pryskyřice), která zabraňuje výraznému viskóznímu toku materiálu.
- Přidáním plniva v podobě částic mikromletého znělce dochází ke snížení smrštění vzorku z 16,25% (v případě geopolymerní matrice) na 7,3%. Částice znělce vyplní geopolymerní matici, čímž nedochází k tak výraznému procesu densifikace geopolymerní matrice.
- Kinetika změny rozměrů vzorků v oblasti teplot 250 – 600°C je velmi pozvolná a dochází pouze k nepatrnému smrštění vzorků. Tento vývoj je patrný u všech typů vzorků a svědčí o dobré rozměrové stabilitě experimentálních hmot.

Nasákavost, zdánlivá pórovitost:

- Stupeň dispergace epoxidové pryskyřice v geopolymerní matici výrazně ovlivňuje nasákavost a pórovitost vzorků, které nebyly vystaveny teplotní expozici. Nejlepších výsledků dosahuje hybridní matrice modifikovaná 15 hm. % epoxidové pryskyřice. Rozptyl hodnot nasákavostí a pórovitostí kompozitního materiálu je úzký, což je způsobeno přidáním plnivem. Z výsledků vyplývá, že mikromletý znělec přispívá k mechanickému rozdužení ostrůvků pryskyřice během procesu přípravy (míchání) experimentálních hmot.
- Vyšší podíl epoxidové pryskyřice zvyšuje hodnoty nasákavosti a pórovitosti u vzorků hybridní matrice i kompozitního materiálu, vystavených teplotní expozici 1000°C. Se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice vzniká při teplotní expozici více pórovitá struktura materiálu. Nejvyšší hodnoty nasákavosti a zdánlivé pórovitosti jsou patrné u vzorků hybridní matrice a kompozitního materiálu s 20 hm. % epoxidové pryskyřice.

Mikrostruktura:

- Vyšší podíl epoxidové pryskyřice v geopolymerní matici způsobuje výrazné strukturální změny v materiálu. Vzorky čisté geopolymerní matrice a kompozitního materiálu bez podílu epoxidové pryskyřice vykazují homogenní a spojitou strukturu bez výrazné pórovitosti. Se zvyšujícím se podílem epoxidové pryskyřice dochází ke zhoršení homogenity struktury, k aglomeraci a vzniku ostrůvků epoxidové pryskyřice, ke vzniku

nespojité struktury a k segregaci mezi geopolymerní matricí a oblastmi pryskyřice. Po vystavení vzorků teplotní expozici vzniká pórovitá struktura, v závislosti na obsahu epoxidové pryskyřice a přítomnosti či nepřítomnosti plniva.

Mechanické charakteristiky

- Vyšší podíl epoxidové pryskyřice výrazně snižuje mechanickou pevnost vzorků. U většiny vzorků hybridní matrice i kompozitního materiálu dochází s podílem 5 nebo 10 hm. % epoxidové pryskyřice ke zhoršení mechanické pevnosti vzorků.
- Z výsledků mechanických pevností je zřejmé, že zbytková pevnost matrice i kompozitního materiálu (v některých případech) překračuje hranici 50% původní hodnoty pevnosti a v některých případech dokonce dochází ke zvýšení mechanické pevnosti oproti výchozímu stavu. Tento vývoj je podpořen výsledky TMA analýzy a svědčí o dobré teplotní a rozměrové stabilitě experimentálních hmot do teploty 500°C.
- Vzorky vystavené teplotní expozici 1000°C vykazují manipulační pevnost, v případě všech experimentálních hmot. K destrukci vzorků nedochází ani v důsledku postupného vzniku pórovité struktury ani z důvodu teplotní dilatace hmot do 1000°C.

Jednou z možných aplikací těchto experimentálních hmot by mohla být výroba chemicky odolného materiálu určeného pro stavební aplikace. Hybridní materiál by mohl sloužit jako nátěrová hmota pro objemové geopolymerní materiály.

Trend v oblasti přípravy hybridních matric se pohybuje kolem zkoumání vlastností matric modifikovaných různými typy termosetů (např. PSA, pryskyřice na bázi melaminů a polyvinylacetátu, akrylové pryskyřice atd.).

Během experimentální činnosti diplomové práce byla prokázána možnost přípravy hybridní struktury. Na základě různé receptury experimentálních hmot byly popsány zajímavé termomechanické vlastnosti v rozsahu teplot 500 – 1000°C.

14 Použitá literatura

- [1] ZHANG, Yao Jun, Ya Chao WANG, De Long XU, Sheng LI, et al. Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin. *Materials Science and Engineering: A*[online]. 2010, **527**(24-25): 6574-6580 [cit. 2015-05-10]. DOI: 10.1016/j.msea.2010.06.069. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509310007021>
- [2] COLANGELO, Francesco, Giuseppina ROVIELLO, Laura RICCIOTTI, Claudio FERONE a Raffaele CIOFFI. Preparation and Characterization of New Geopolymer-Epoxy Resin Hybrid Mortars. *Materials* [online]. 2013, **6**(7): 2989-3006 [cit. 2015-05-10]. DOI: 10.3390/ma6072989.
- [3] ROVIELLO, Giuseppina, Laura RICCIOTTI, Claudio FERONE, Francesco COLANGELO a Oreste TARALLO. Fire resistant melamine based organic-geopolymer hybrid composites. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2015, **59**: 89-99 [cit. 2015-05-12]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.03.007.
- [4] SHI, Caijun, A. Fernández JIMÉNEZ, Angel PALOMO a Joost KIST. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2011, vol. 41, issue 7, s. 113-121. DOI: 10.1016/b978-1-84334-445-2.50005-2.
- [5] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 3rd ed. Institut Géopolymère, 2011. ISBN 978-29-514-8205-0.
- [6] PURDON, A.O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *J.Soc.Chem.Ind.* 1940, č. 59, 191 - 202.
- [7] PROVIS, John L a Jan Stephanus Jakob VAN DEVENTER. *Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009, xiv, 454 pages. Woodhead Publishing in materials. ISBN 14-398-0970-4.
- [8] NAVRÁTILOVÁ, Eva. Metody stanovení pucolánové aktivity. In: *Studentská vědecká konference*[online]. 2012 [cit. 2014-12-04]. Dostupné z:<http://konference.osu.cz/svk/sbornik2012/pdf/budoucnost/chemie/navratilova.pdf>
- [9] Jílové minerály. *On-line geologická encyklopedie* [online]. 2007 [cit. 2014-12-04]. Dostupné z:http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly
- [10] Fylosilikáty. VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. 2013 [cit. 2014-10-13]. Dostupné z:http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.
- [11] Kaolinit. VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. 2013 [cit. 2014-10-13]. Dostupné z:http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.2.4.
- [12] *Organokřemičitany v české památkové praxi: sborník z konference Padesát let používání organokřemičitanů na území České republiky, konané pod záštitou ICOMOS, Národního památkového ústavu a Národního muzea 16. dubna 2008* [online]. 1. vyd. Editor Petr Gläser, Vratislav Nejedlý. Praha: Národní památkový ústav, ústřední pracoviště, 2008, 75 s., [2] s. obr. příl. [cit. 2014-10-15]. Práce (Národní památkový ús-

- tav). ISBN 978-80-87104-15-6. Dostupné z: <http://www.npu.cz/download/1233753764/pnp01orgkrem.pdf>
- [13] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů - materiály, koroze, sanace*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, 112 s. ISBN 80-708-0347-9.
- [14] PQ EUROPE. *Sodium and potassium silicates: Versatile compounds for your applications*. 2004.
- [15] RIEGER, David. *Způsoby výroby vodních skel*. Plzeň, 2012. Rešerše. Nové technologie - výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni.
- [16] Základní informace o vodním skle. *Vodní sklo* [online]. 2014 [cit. 2014-10-21]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-o-vodnim-skle>
- [17] Epoxide Resin. *Plastics Historical Society* [online]. 2011 [cit. 2014-10-22]. Dostupné z: <http://www.plastiquarian.com/index.php?id=97>
- [18] LIDARŮ, Miloslav. *Epoxidové pryskyřice*. 3. vyd. Praha: SNTL, 1983, 729 s.
- [19] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [20] BRUNNEROVÁ, Petra. *Fosfazenové sloučeniny pro modifikace procesů síťování epoxidových pryskyřic*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Masarykova univerzita.
- [21] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-807-0806-623.
- [22] Epoxy resins. *Epigen: Performance Resins and Composite Systems* [online]. 2011 [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: http://www.epigen.com.au/Techdata/Epoxy_Resins_Intro.pdf
- [23] SMRČKOVÁ, Markéta. *Hybridní kompozity kombinující krátká houževnatá vlákna a částicové plnivo v polymerní matici*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 s.
- [24] JACOB, M., L.A. POTHAN a S. THOMAS. *Hybrid composites*. 2009, s. 315-328.
- [25] KICKELBICK, Guido. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and application*. Editor Guido Kickelbick. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 498 s. ISBN 978-3-527-31299-3.
- [26] FRIEDRICH, Klaus, Stoyko FAKIROV a Zhong ZHANG. *Polymer composites: from nano-to-macro-scale*. New York: Springer, 2005, xxi, 367 p. ISBN 978-038-7263-120.
- [27] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- [28] JIRÁSEK, J., VAVRO, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [29] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 3.vyd. Praha, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.

- [30] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Vyd. 2., V Silikátovém svazu 1. Praha: Silikátový svaz, 2008, 387 s., [9] s. barev. obr. příl. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [31] Výlewné horniny. *Přehled minerálů a hornin: určeno studentům učitelství na základních a středních školách* [online]. [cit. 2014-12-07]. Dostupné z: http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/minerality/materialy/horniny/vyvrele_vylevne.html
- [32] Znělec. *Keramost* [online]. [cit. 2014-12-07]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/cz/produkty/-/znelec>
- [33] FERONE, Claudio, Giuseppina ROVIELLO, Francesco COLANGELO, Raffaele CIOFFI a Oreste TARALLO. Novel hybrid organic-geopolymer materials. *Applied Clay Science*. 2013, vol. 73, s. 42-50. DOI: 10.1016/j.clay.2012.11.001.
- [34] ROVIELLO, Giuseppina, Laura RICCIOTTI, Claudio FERONE, Francesco COLANGELO, Raffaele CIOFFI a Oreste TARALLO. Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Geopolymer Hybrid Composites. *Materials*. 2013, vol. 6, issue 9, s. 3943-3962. DOI: 10.3390/ma6093943.
- [35] RIEGER, David, Tomáš KOVÁŘÍK, Jan ŘÍHA, Rostislav MEDLÍN, Pavel NOVOTNÝ, Petr BĚLSKÝ, Jaroslav KADLEC a Pavel HOLBA. Effect of thermal treatment on reactivity and mechanical properties of alkali activated shale-slag binder. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **83**: 26-33 [cit. 2015-05-18]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.024. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815001713>
- [36] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. Praha, 2012 [cit. 2015-04-25].
- [37] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy*. Liberec. Dostupné také z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf
- [38] ČSN 72 5010. *Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, pórovitosti, objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty vypálených keramických směsí a výrobků*. Praha: Český normalizační institut, 1988.
- [39] JURAČKA, Petr a Jana NEBESÁŘOVÁ. *Skenovací elektronový mikroskop (SEM) ve službách biologie* [online]. 2010 [cit. 2015-05-15]. Dostupné z: <http://petr.juracka.eu/zobme/>
- [40] VLACH, Bohumil a Rudolf FORET. *Mechanické vlastnosti pevných látek (zejména kovů)*. Dostupné také z: http://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha12_mechan_vl.pdf
- [41] KLEKNER, Martin. *Aplikace analytických metod využívajících rtg záření v oblasti analýz stavebních materiálů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=48969. diplomová práce.

15 Seznam symbolů a zkratk

Hm. %	hmotnostní procento
Ms	křemičitý modul
PE	polyethylen
TGA	termogravimetrie
TMA	termomechanická analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
MPa	megapascal
EDS	energy dispersive spectroscopy
PSA	pressure sensitive adhesives

PŘÍLOHA č. 1

Tabulky hodnot pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu

Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku					
	<i>GEO</i>	<i>GEOEPO5</i>	<i>GEOEPO10</i>	<i>GEOEPO15</i>	<i>GEOEPO20</i>
1.	38,56	44,6	29,81	13,69	12,3
2.	50,48	46,84	33,89	25,58	17,86
3.	55,75	41,98	17,11	24,23	14,59
4.	75,02	44,59	35,93	14,88	15,6
průměr. hodnota	54,95	44,50	29,19	19,60	15,09

Tabulka 16 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Pevnost v tlaku					
	<i>GEO/500°C</i>	<i>GEOEPO5/ 500°C</i>	<i>GEOEPO10/ 500°C</i>	<i>GEOEPO15/ 500°C</i>	<i>GEOEPO20/ 500°C</i>
1.	27,05	34,16	26,06	34,17	18,71
2.	20,74	22,59	30,99	38,27	18,36
3.	11,28	25,43	34,69	34,76	18,61
4.	16,93	20,76	37,94	29,78	24,86
průměr. hodnota	19,00	25,74	32,42	34,25	20,14

Tabulka 17 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 500°C

Pevnost v tlaku					
	<i>GEO/1000°C</i>	<i>GEOEPO5/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO10/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO15/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO20/ 1000°C</i>
1.	3,86	3,59	8,08	18,79	20,11
2.	2,09	4,32	45,58	22,03	21,64
3.	1,99	3,98	22,33	12,44	14,59
4.	2,44	5,68	10,96	9,43	21,46
průměr. hodnota	2,60	4,39	21,74	15,67	19,45

Tabulka 18 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Pevnost v tlaku					
	<i>KOMP</i>	<i>KOMP5</i>	<i>KOMP10</i>	<i>KOMP15</i>	<i>KOMP20</i>
1.	78,29	28,46	14,97	19,6	20,69
2.	48,1	27,95	11,82	15,87	20,43
3.	51,25	25,99	10,02	23,75	14,25
4.	49,74	31,82	12,54	24,76	17,71
průměr. hodnota	56,85	28,56	12,34	21,00	18,27

Tabulka 19 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Pevnost v tlaku					
	<i>KOMP/ 500°C</i>	<i>KOMP5/ 500°C</i>	<i>KOMP10/ 500°C</i>	<i>KOMP15/ 500°C</i>	<i>KOMP20/ 500°C</i>
1.	25,09	52,2	14,44	30,39	13,71
2.	41,83	20,6	10,9	21,16	8,95
3.	35,65	27,88	20,8	28,27	13,63
4.	22,44	38,28	12,62	43,7	16,31
průměr. hodnota	31,25	34,74	14,69	30,88	13,15

Tabulka 20 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 500°C

Pevnost v tlaku					
	<i>KOMP/ 1000°C</i>	<i>KOMP5/ 1000°C</i>	<i>KOMP10/ 1000°C</i>	<i>KOMP15/ 1000°C</i>	<i>KOMP20/ 1000°C</i>
1.	13	7,46	19,48	14,03	9,01
2.	17,47	14,53	4,14	12,99	8,68
3.	49,95	14,81	20,19	17,31	7,11
4.	12,24	7,52	5,49	18,12	8,73
průměr. hodnota	23,17	11,08	12,33	15,61	8,38

Tabulka 21 Konkrétní hodnoty pevnosti v tlaku vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>GEO</i>	<i>GEOEPO5</i>	<i>GEOEPO10</i>	<i>GEOEPO15</i>	<i>GEOEPO20</i>
1.	12,90	8,51	4,90	6,33	5,69
2.	12,95	7,71	4,41	6,57	5,05
3.	9,89	7,85	5,72	6,36	5,55
4.	9,70	8,68	4,44	6,06	5,14
5.	11,76	9,56	5,57	6,07	5,48
průměr. hodnota	11,44	8,46	5,01	6,28	5,38

Tabulka 22 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>GEO/500°C</i>	<i>GEOEPO5/ 500°C</i>	<i>GEOEPO10/ 500°C</i>	<i>GEOEPO15/ 500°C</i>	<i>GEOEPO20/ 500°C</i>
1.	1,07	2,22	4,18	2,44	4,68
2.	1,71	2,4	4,37	3,84	8,99
3.	1,62	0,88	2,33	2,29	7,85
4.	2,19	2,68	2,76	3,96	7,91
5.	2,29	1,53	4,4	6,71	8,74
6.	1,44	1,35	6,1	2,69	6,17
7.	1	2,85	4,03	6,43	5,16
8.	2,81	4,05	3,86	16,03	5,24
průměr. hodnota	1,77	2,25	4,00	5,55	6,84

Tabulka 23 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 500°C

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>GEO/1000°C</i>	<i>GEOEPO5/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO10/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO15/ 1000°C</i>	<i>GEOEPO20/ 1000°C</i>
1.	0,89	2,62	4,61	3,29	3,77
2.	1,76	2,55	3,1	2,18	4,76
3.	1,71	1,66	5,58	4,85	3,85
4.	1,01	2,67	4,89	1,17	3,43
5.	2,09	1,97	7,77	5,76	3,86
6.	0,92	2,38	6,75	4,29	4,34
7.	2,07		4,83	3,75	2,72
8.	3,57		4,47	4,3	2,79
průměr. hodnota	1,75	2,31	5,25	3,70	3,69

Tabulka 24 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků čisté geopolymerní matrice a hybridní matrice s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>KOMP</i>	<i>KOMP5</i>	<i>KOMP10</i>	<i>KOMP15</i>	<i>KOMP20</i>
1.	16,20	9,24	4,70	6,91	7,91
2.	16,75	7,70	5,73	7,33	6,32
3.	16,71	8,87	6,19	6,71	6,78
4.	16,11	8,72	5,02	7,48	5,74
5.	16,99	7,69	5,02	7,62	6,06
průměr. hodnota	16,55	8,44	5,33	7,21	6,56

Tabulka 25 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>KOMP/ 500°C</i>	<i>KOMP5/ 500°C</i>	<i>KOMP10/ 500°C</i>	<i>KOMP15/ 500°C</i>	<i>KOMP20/ 500°C</i>
1.	3,23	4,63	3,64	2,93	10,41
2.	3,65	5,35	1,59	3,37	12,84
3.	5,3	5,34	1,82	7,79	10,03
4.	5,59	5,3	1,07	6,91	7,93
5.	3,6	6,23	2,1	7,73	9,77
6.	2,66	5,92	1,55	9,04	7,99
7.	4,66	4,46	3,92	8,86	11,99
8.	3,76	5,6	6,35	8,45	15,66
průměr. hodnota	4,06	5,35	2,76	6,89	10,83

Tabulka 26 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 500°C

Pevnost v tahu za ohybu					
	<i>KOMP/ 1000°C</i>	<i>KOMP5/ 1000°C</i>	<i>KOMP10/ 1000°C</i>	<i>KOMP15/ 1000°C</i>	<i>KOMP20/ 1000°C</i>
1.	5,39	3,3	1,15	3,02	5,34
2.	5,92	3,03	0,47	3,49	4,79
3.	5,45	4,76	0,33	3,41	4,64
4.	6,74	3,62	3,51	2,87	5,65
5.	6,17	3,64	1,62	2,86	5,42
6.	6,9	4,43		2,35	5,22
7.	6,61	3,82		4	4,57
8.	6,46	3,65		4,71	5,08
průměr. hodnota	6,21	3,78	1,42	3,34	5,09

Tabulka 27 Konkrétní hodnoty pevnosti v tahu za ohybu vzorků kompozitního materiálu bez a s podílem 5 až 20 hm. % epoxidové pryskyřice, vystavených teplotní expozici 1000°C